



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GILIANDRO FARIAS

**DESIGN DE EMISSORES EFICIENTES E DE BAIXO CUSTO
BASEADOS EM COMPLEXOS DE Cu(I) COM FLUORESCÊNCIA
ATRASADA PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Florianópolis/SC

2022

Giliandro Farias

**DESIGN DE EMISSORES EFICIENTES E DE BAIXO CUSTO BASEADOS EM
COMPLEXOS DE Cu(I) COM FLUORESCÊNCIA ATRASADA PARA
APLICAÇÃO EM OLEDs**

Tese submetida ao Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ivan H. Bechtold

Florianópolis/SC

2022

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

Farias, Giliandro
DESIGN DE EMISSORES EFICIENTES E DE BAIXO CUSTO
BASEADOS EM COMPLEXOS DE Cu(I) COM FLUORESCÊNCIA ATRASADA
PARA APLICAÇÃO EM OLEDs / Giliandro Farias ; orientador,
Ivan H. Bechtold, 2022.
295 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Complexos de Cu(I). 3. Fluorescência
atrasada termicamente ativada. 4. Fosforescência. 5.
Efeito do átomo pesado. I. H. Bechtold, Ivan . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Química. III. Título.

Giliandro Farias

**DESIGN DE EMISSORES EFICIENTES E DE BAIXO CUSTO BASEADOS EM
COMPLEXOS DE Cu(I) COM FLUORESCÊNCIA ATRASADA PARA
APLICAÇÃO EM OLEDs**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

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

Prof. Cristiano Legnani, Dr.
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Giovanni Finoto Caramori Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Juliana Paula da Silva, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Giovanni Finoto Caramori Dr.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Ivan H. Bechtold, Dr.
Orientador

Florianópolis/SC, 2022

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 família, por todo o amor, carinho, apoio, estímulo, compreensão e amparo despendidos nestes anos de estudo e distância.

Aos professores Bernardo de Souza e Ivan H. Bechtold, por quem tive a sorte de ser orientado. Obrigado pela amizade, pelo conhecimento compartilhado, pelo exemplo e entusiasmo de suas orientações, e constante presença durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Adailton J. Bortoluzzi, Dr. Ademir Neves, Dr. Andrew P. Monkman, Dr. Fernando R. Xavier, Dr. Hugo Gallardo, Dra. Rosely A. Peralta e Dra. Teresa Dib Zambon Atvars pelas colaborações (e análises) e discussões pertinentes a este trabalho. Aos outros pesquisadores que tive contato em outros trabalhos durante este período. 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.

A todos os colegas do LABINC e do LOOSA, pelas conversas, brincadeiras e amizade, fazendo do ambiente de trabalho um local agradável e propício a discussões e troca de experiências. Um agradecimento especial à Jéssica Toigo, Cristian, Claudia Pereira, Carlos e Edinara, pessoas que conviveram comigo durante esse período e se tornaram grandes amigos.

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 ao Fabiano, Guilherme, Nivaldo, Giuliano e Josiani que estão sempre presentes. A palavra “obrigado” perderia o sentido se eu tivesse que dizê-la todas as vezes necessárias para representar o quanto eu agradeço vocês.

Agradeço à UFSC, ao Departamento de Química 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



“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”

Marie Curie

RESUMO

Complexos luminescentes de Cu(I) têm atraído atenção devido ao seu desempenho promissor como materiais optoeletrônicos em alternativa aos conhecidos complexos de metais transição, como Ir e Pt. Para estes complexos de Cu(I), acelerar o caminho da fosforescência tem sido altamente desafiador devido à constante de acoplamento spin-órbita relativamente baixa do átomo de cobre em comparação com metais mais pesados. Além disso, os emissores na região do azul que podem efetivamente converter éxcitons de tripleto são difíceis de se obter e desejados para aplicações OLED. Neste trabalho, o foco principal foi sintetizar complexos mononucleares de cobre (I) com diiminas, trifenilfosfina e haletos para avaliar o efeito do átomo pesado, resultante da unidade CuI, no caminho de decaimento da fosforescência e usar diiminas pouco conjugadas para obter emissão na região do azul. Nove complexos foram sintetizados e caracterizados por diversos métodos físico-químicos. Os estudos fotofísicos em função da temperatura indicaram a emissão combinada de TADF e de fosforescência. Para seis complexos, foi alcançada uma taxa de decaimento de fosforescência na ordem de 10^4 s^{-1} , que é superior aos sistemas clássicos e próximo aos complexos Ir(III). Os cálculos utilizando DFT indicam elementos de matriz de acoplamento de spin-órbita muito altos entre os estados de menor energia para estes complexos devido à presença da unidade CuI. O efeito dos grupos doadores sobre os ligantes e a isomeria óptica foi avaliado. Esses resultados demonstram que o CuI é uma unidade versátil para acelerar o caminho de decaimento da fosforescência em cerca de uma ordem de magnitude, e pode ser preparado por uma rota sintética simplificada com poucas etapas. Usando um ligante diimina pouco conjugado, três emissores azuis baseados na unidade CuI foram obtidos com um tempo de vida curto e rendimento quântico de emissão alto. Para esses emissores azuis, estudos fotofísicos em função da temperatura indicaram majoritariamente emissão pelo mecanismo de TADF e a dinâmica do estado excitado foi avaliada por estudos teóricos. Esses estudos auxiliaram na compreensão da emissão na faixa do azul para complexos de Cu(I) e podem ser usados para projetar novos compostos. Além disso, um OLED está sendo desenvolvido com um emissor azul e já mostrou propriedades promissoras como emissor em camada única, o que é inédito para essa classe de emissores.

Palavras-chave: Complexos de Cu(I); Fluorescência atrasada termicamente ativada; Fosforescência; Efeito do átomo pesado.

ABSTRACT

Luminescent Cu(I) complexes have drawn attention due to their promising performance as alternative optoelectronic materials to the well-known transition metals complexes, such as Ir and Pt. For these Cu(I) complexes, speeding up the phosphorescence pathway has been highly challenging due to the copper atom's relatively low spin-orbit coupling constant compared to heavier metals. Also, blue emitters that can effectively harvest triplet excitons are the most challenging and desired for OLED applications. In this work, the main focus was to synthesize mononuclear Cu(I) complexes with diimines, triphenylphosphine, and halides to evaluate the heavy-atom effect, due to the CuI moiety, on the phosphorescence decay pathway and using low conjugated diimines to obtain blue emission. Nine complexes were synthesized and characterized by many physico-chemical methods. Temperature-dependent photophysical studies revealed a combined TADF and phosphorescence emission. For six complexes, the phosphorescence decay rate in the order of 10^4 s^{-1} was achieved, which is higher than the classical systems and close to Ir(III) complexes. DFT calculations indicated very high spin-orbit coupling matrix elements between the low-lying states of these complexes due to the Cu-I moiety. The effect of the donor groups on the ligands and the optical isomerism was evaluated. These results demonstrate that the CuI is a versatile moiety to speed up the phosphorescence decay pathway by about one order of magnitude, and it can be prepared by a simplified synthetic route with a few steps. Using a low conjugated diimine ligand, three CuI-based blue emitters were obtained with a short lifetime and higher emission quantum yield. For these blue emitters, temperature-dependent photophysical studies indicated mainly TADF emission and their excited state dynamics were evaluated by theoretical studies. These studies improved the understanding of blue emission for Cu(I) complexes and can be used to design new compounds. Furthermore, an OLED is being developed for one blue emitter and has already shown promising properties as a single-layer emitter, which is unprecedented for this class of emitters.

Keywords: Cu(I) complexes; Thermally activated delayed fluorescence; Phosphorescence; Heavy-atom effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Complexos de Cu(I) sintetizados e estudados nesta tese.	34
Figura 2 - Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.	36
Figura 3 - Curvas de energia potencial e representação dos espectros de absorção (linha cheia) e emissão (linha pontilhada) para estados locais (a) e estados de transferência de carga (b).	38
Figura 4 – Efeito do operador de SOC em orbitais p . (a) O operador do SOC aplicado em um orbital py muda o momento angular do mesmo em uma unidade resultando em um orbital px . (b) O elemento de matriz do SOC zera se envolver dois orbitais com mesmo momento angular. (c) O elemento de matriz do SOC entre um conjunto de orbitais que difere em uma unidade de momento angular não zera.	41
Figura 5 - Mecanismos de emissão de fluorescência atrasada: (a) TADF e (b) TTA. ...	46
Figura 6 - Estrutura de um OLED simples: Ânodo/HTL/EL/ETL/Cátodo.	50
Figura 7 - Funcionamento de um OLED.	51
Figura 8 - Exemplos de complexos com metais pesados aplicados à OLEDs.	53
Figura 9 - Exemplos de moléculas puramente orgânicas que apresentam TADF. Os grupos em azul são doadores e os em laranja são retiradores.	55
Figura 10 – (a) Mecanismo de funcionamento de um OLED da quarta geração. (b) Exemplo de emissor com pico de emissão estreito utilizado para OLEDs da quarta geração.	56
Figura 11 – Possibilidade estruturais para os complexos de Cu(I) comumente descritas na literatura.	58
Figura 12 - Mecanismo para emissão dos complexos tetraédricos de Cu(I).	60
Figura 13 - Fosfinas utilizadas em complexos de Cu(I), ordenadas de menor para maior rigidez da esquerda para a direita. Ph = fenil.	63
Figura 14 - Ligantes N-heterocíclicos utilizados em complexos de Cu(I). Ph = fenil. ..	64
Figura 15 - Complexos de cobre(I) com ligantes N-heterocíclicos.	65
Figura 16 – Curvas de energia potencial para o estado fundamental e possíveis estados excitados para complexos de Cu(I) (esquerda) e de sistemas com a camada d semipreenchida (direita).	66
Figura 17 - Complexos contendo diiminas derivadas da unidade pirazol.	67
Figura 18 – Exemplo de complexo com ligante tripodal (a), binuclear (b) e cluster (c).	68

Figura 19 – Complexos mononuclares com haletos coordenados.....	69
Figura 20 - Complexos derivados de carbenos. Dipp = 2,6-diisopropilfenil; iPr = isopropil.....	70
Figura 21 - Complexos de cobre(I) já aplicados em OLEDs.	71
Figura 22 – Ligantes diimina sintetizados para serem utilizados neste trabalho.....	74
Figura 23 – Exemplo de deconvolução utilizado para o cálculo da força de oscilador.	82
Figura 24 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_1	88
Figura 25 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_1	88
Figura 26 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_2	89
Figura 27 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_2	89
Figura 28 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_3	90
Figura 29 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_3	90
Figura 30 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_4 . Os sinais de solventes residuais utilizados no processo de purificação estão marcados com *.....	92
Figura 31 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_4	92
Figura 32 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_5	93
Figura 33 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_5	93
Figura 34 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_6 . Os sinais de solventes residuais utilizados no processo de purificação estão marcados com *.....	94
Figura 35 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_6	94
Figura 36- Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_7	96
Figura 37 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_7	96
Figura 38 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante PPh_3	97
Figura 39 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante PPh_3	97
Figura 40 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do ligante PPh_3	98
Figura 41 – Espectro na região do IR do complexo 1	99
Figura 42 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 1	100
Figura 43 – Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 1	100
Figura 44 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 1	100
Figura 45 – Espectro na região do IR do complexo 2	101
Figura 46 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 2	102
Figura 47 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 2	102
Figura 48 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 2	102
Figura 49 – Espectro na região do IR do complexo 3	103

Figura 50 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 3	104
Figura 51 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 3	104
Figura 52 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 3	104
Figura 53 - Espectro na região do IR do complexo 4	105
Figura 54 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 4	106
Figura 55 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 4	106
Figura 56 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 4	106
Figura 57 - Espectro na região do IR do complexo 5	107
Figura 58 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 5	108
Figura 59 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 5	108
Figura 60 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 5	108
Figura 61 - Espectro na região do IR do complexo 6	109
Figura 62 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 6	110
Figura 63 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 6	110
Figura 64 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 6	110
Figura 65 - Espectro na região do IR do complexo 7	111
Figura 66 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 7	112
Figura 67 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 7	112
Figura 68 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 7	112
Figura 69 - Espectro na região do IR do complexo 8	113
Figura 70 - Espectro de ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) do complexo 8	114
Figura 71 - Espectro de ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) do complexo 8	114
Figura 72 - Espectro na região do IR do complexo 9	115
Figura 73 - Espectro de ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) do complexo 9	116
Figura 74 - Espectro de ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) do complexo 9	116
Figura 75 – Estrutura dos complexos 1 , 2 e 3 sintetizados e investigados neste estudo.	118
Figura 76 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo 1 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	120
Figura 77 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo 2 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	120

Figura 78 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo 3 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	121
Figura 79 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 1 e 2 . Os elipsoides térmicos são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios e moléculas do solvente foram omitidos para maior clareza.	123
Figura 80 – Representação da cela unitária dos complexos 1 e 2	125
Figura 81 - Termograma para os complexos 1-3 usando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sobre atmosfera de nitrogênio.	126
Figura 82 – Voltamograma cíclico para os complexos 1-3 . Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. O par Fc/Fc^+ foi utilizado como padrão interno.	128
Figura 83 – Esquema comparativo para os desdobramentos dentro da aproximação da LFT para os sistemas T_d e D_{4h}	129
Figura 84 – Espectroeletrouímica para o complexo 1 . Condições: Eletrodo de trabalho – Mini tela de ouro; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $\approx 1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$	129
Figura 85 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos 1-3 em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$	131
Figura 86 – Espectros de emissão em pó dos complexos 1-3 nas temperaturas de 77 (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excitação no máximo da banda de menor energia.	132
Figura 87 – Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 1-3 . (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 22.	133
Figura 88 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos 1-3 em pó.	136
Figura 89 – Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros dos complexos 1-3 obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	140

Figura 90 – Orbitais de fronteira para os complexos 1-3 obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	142
Figura 91 – Espectros de absorção experimental dos complexos 1-3 em CH ₂ Cl ₂ (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) para ambos isômeros a e b calculados ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.	145
Figura 92 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia contendo as constantes de decaimento experimental e teórica da fosforescência e $\sum_{\alpha=0,\pm 1} \langle S_0 \mu T_1(\alpha) \rangle^2$ para a transição proibida T ₁ → S ₀	153
Figura 93 – Estrutura dos complexos 4, 5 e 6 sintetizados e investigados neste estudo.	154
Figura 94 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹ H NMR do complexo 4 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	156
Figura 95 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹ H NMR do complexo 5 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	157
Figura 96 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹ H NMR do complexo 6 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	157
Figura 97 – Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 5 . Os elipsoides térmicos são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios e moléculas do solvente foram omitidos para maior clareza.	160
Figura 98 - Representação da cela unitária do complexo 5	162
Figura 99 - Termograma para os complexos 4-6 usando uma rampa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ sobre atmosfera de nitrogênio.	163
Figura 100 – Voltamograma cíclico para os complexos 4-6 . Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , a 25 ± 1 °C. O par Fc/Fc ⁺ foi utilizado como padrão interno.	164
Figura 101 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos 4-6 em solução de diclorometano 1,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	165

Figura 102 – Espectros de emissão em pó dos complexos 4-6 nas temperaturas de 77 (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excitação no máximo da banda de menor energia.....	167
Figura 103 - Plot da tendência de energy gap law a temperatura ambiente. A linha cinza é um fitting linear feito entre os pontos para os complexos 1,2,4 e 5	168
Figura 104 - Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 4-6 . (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 27.	169
Figura 105 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos 4-6 em pó.....	171
Figura 106 – Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros dos complexos 4-6 obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	173
Figura 107 - Orbitais de fronteira para os complexos 4-6 obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	175
Figura 108 – Espectros de absorção experimental dos complexos 4-6 em CH ₂ Cl ₂ (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) para ambos isômeros a e b calculados ao nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e correções relativísticas do tipo ZORA e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.	178
Figura 109 – Estrutura dos complexos 7, 8 e 9 sintetizados e investigados neste estudo.	185
Figura 110 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹ H NMR do complexo 7 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	188
Figura 111 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹ H NMR do complexo 8 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	188

Figura 112 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo 9 e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.	189
Figura 113 - Abundância relativa versus m/z no modo positivo dos complexos 7-9 em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1}	190
Figura 114 - Abundância relativa versus m/z experimental e simulada para m/z 343, 473, e 587 do complexo 1 . O erro para os calculado para os fragmentos utilizando a Equação 35 é de 79, 78 e 101 ppm.	191
Figura 115 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 8 . Os elipsoides térmicos são mostrados com 40% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.	194
Figura 116 - Representação da cela unitária do complexo 8	195
Figura 117 - Termograma para os complexos 7-9 usando uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sobre atmosfera de nitrogênio.	196
Figura 118 - Voltamograma cíclico para os complexos 7-9 . Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O par Fc/Fc^+ foi utilizado como padrão interno.	199
Figura 119 - Espectroeletróquímica para o complexo 7 . Condições: Eletrodo de trabalho – Mini tela de ouro; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $\approx 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	200
Figura 120 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos 7-9 (parte superior) e para os ligantes PPh_3 e L7 (parte inferior) em solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de diclorometano.	201
Figura 121 – Efeito da polaridade do solvente sobre a banda de MLCT dos complexos 7-9	202
Figura 122 - Espectros de emissão em pó dos complexos 7-9 nas temperaturas de 77 (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excitação no máximo da banda de menor energia. A inserção de cada gráfico apresenta uma foto da emissão do pó a 298 K quando excitado por uma lâmpada UV com comprimento de onda de aproximadamente 365 nm.	203
Figura 123 - Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 7-9 . (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 22.	204

Figura 124 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos 7-9 em pó.....	207
Figura 125 – Decaimentos resolvidos no tempo para o complexo 7 . Espectros resolvidos no tempo para o complexo 7 a RT (b) e a 80 K (c).....	209
Figura 126 – Espectros de emissão coletados em função da potência de excitação do laser. A inserção mostra a curva da intensidade integrada versus a potência do laser. .	210
Figura 127 – Geometria otimizada do estado fundamental dos complexos 7-9 obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	213
Figura 128 - Orbitais de fronteira para os complexos 7-9 obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	215
Figura 129 – Espectros de absorção experimental dos complexos 7-9 em CH ₂ Cl ₂ (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) calculados ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.	217
Figura 130 - Sobreposição do espectro experimental e calculado utilizando ESD para o complexo 7	220
Figura 131 - Energia de reorganização em função dos modos vibracionais para os processos de ISC e rISC dos complexos 7-9 . A figura de inserção se refere ao modo vibracional com maior energia de reorganização. Os vetores de deslocamentos apresentados são aqueles com limite de visualização acima de 0,024.....	226
Figura 132 - Perfil de tempo de vida do TADF em função da temperatura para o complexo 7	227
Figura 133 - Energia de reorganização em função dos modos vibracionais para o processo T ₁ → S ₀ dos complexos 7-9 . A figura de inserção se refere ao modo vibracional com maior energia de reorganização. Os vetores de deslocamentos apresentados são aqueles com limite de visualização acima de 0,024.....	229
Figura 134 – Foto do OLED em funcionamento tendo o composto 7 como emissor. .	230
Figura 135 – Voltamograma cíclico para o branco e para o par Fc/Fc ⁺ . Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo	

auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	237
Figura 136 – Mecanismo de self-trapping para os complexos de Cu(I).....	237
Figura 137 - Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros 6c e 6d obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).....	255

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reação de ciclização das dicetonas.....	86
Esquema 2 - Síntese do ligante 2-(1 <i>H</i> -pirazol-3-il)piridina.....	86
Esquema 3 - Reações de metilação e fenilação do 2-(1 <i>H</i> -pirazol-3-il)piridina.....	87
Esquema 4 - Síntese dos ligantes L4 e L5	91
Esquema 5 - Síntese do ligante L6	91
Esquema 6 - Síntese do ligante L7	95
Esquema 7 - Síntese dos complexos 1 , 2 e 3	98
Esquema 8 - Síntese dos complexos 4 , 5 e 6	105
Esquema 9 - Síntese dos complexos 7 , 8 e 9	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de complexos de cobre(I) aplicados em OLEDs descritos na literatura.	73
Tabela 2 - Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos 1-3	119
Tabela 3 - Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).	122
Tabela 4 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os complexos 1 e 2	124
Tabela 5 – Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos 1-3	127
Tabela 6 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos 1-3 em solução e pó.	134
Tabela 7 - Tempo de vida do tripleto de uma diversidade de complexos de cobre(I)..	137
Tabela 8 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para ambos isômeros dos complexos 1-3 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.	141
Tabela 9 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 para ambos isômeros dos complexos 1-3 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	143
Tabela 10 – Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 1-3	147
Tabela 11 – Energia teórica e experimental dos estados singleto e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)$ para os complexos 1-3	147
Tabela 12 – Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) para ambos isômeros dos complexos 1-3	149
Tabela 13 - Comparação entre a constante de fosforescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 1-3	151
Tabela 14 – Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos 4-6	155
Tabela 15 - Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).	158

Tabela 16 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 5	161
Tabela 17 – Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos 4-6	163
Tabela 18 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos 4-6 em solução e pó.	170
Tabela 19 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para ambos isômeros dos complexos 4-6 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.	174
Tabela 20 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 para ambos isômeros dos complexos 4-6 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).....	176
Tabela 21 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 4-6	179
Tabela 22 - Energia teórica e experimental dos estados singlete e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)$ para os complexos 4-6	180
Tabela 23 - Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e correções relativísticas do tipo ZORA para ambos isômeros dos complexos 4-6	181
Tabela 24 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 4-6	182
Tabela 25 - Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos 7-9	186
Tabela 26 - Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).	193
Tabela 27 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 8	195
Tabela 28 – Critérios de reversibilidade avaliados para os complexos 7-9	198
Tabela 29 - Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos 7-9	198
Tabela 30 – Tempos de vida e suas amplitudes relativas para o complexo 7 entre 77 e 155K.	205
Tabela 31 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos 7-9 em solução e pó.	206

Tabela 32 – Estrutura e propriedades fotofísicas de complexos de Cu(I) com emissão na região do azul.	212
Tabela 33 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para os complexos 7-9 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.....	214
Tabela 34 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 e do S_1 para os complexos 7-9 ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	216
Tabela 35 - Energia teórica e experimental dos estados singlete e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)$ para os complexos 7-9	219
Tabela 36 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 7-9	219
Tabela 37 - Dados de SOCME (em cm^{-1}) na geometria otimizada do S_0 calculados no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para os complexos 7-9	222
Tabela 38 - Dados de SOCME (em cm^{-1}) na geometria otimizada do S_1 e do T_1 calculados no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para os complexos 7-9	223
Tabela 39 – Energia de reorganização e constantes de ISC e rISC obtidas teoricamente.	224
Tabela 40 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 7-9	225
Tabela 41 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 7-9	230
Tabela 42 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 1a	238
Tabela 43 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 1b	239
Tabela 44 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 2a	240
Tabela 45 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 2b	241
Tabela 46 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 3a	242

Tabela 47 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 3b	243
Tabela 48 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 4a	244
Tabela 49 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 4b	245
Tabela 50 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 5a	246
Tabela 51 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 5b	247
Tabela 52 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 6a	248
Tabela 53 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 6b	249
Tabela 54 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 6c	250
Tabela 55 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 6d	251
Tabela 56 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 7	252
Tabela 57 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 8	253
Tabela 58 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 9	254
Tabela 59 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para ambos isômeros 6c e 6d ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).	255
Tabela 60 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 1	256
Tabela 61 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 1	257
Tabela 62 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 2	259
Tabela 63 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 2	260
Tabela 64 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 5	262
Tabela 65 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 5	263
Tabela 66 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 7	269

Tabela 67 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 7..... 270

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α – função de onda de *spin-up*

β – função de onda de *spin-down*

δ – deslocamento químico (NMR)

$\Delta E |E_{pc} - E_{pa}|$ – diferença de potencial de pico catódico e anódico

$\Delta E(S_1 - T_1)$ – diferença de energia entre os estados S_1 e T_1

ε – coeficiente de absorção molar

ε_0 – permissividade no vácuo

$\varepsilon_{Complexo}$ – constante dielétrica do complexo

η – índice de refração do meio

λ_{EL} – comprimento de onda de eletroluminescência (nm)

Λ_M – condutividade molar

$\lambda_{m\acute{a}x}$ – comprimento de onda máximo (nm)

λ_r – energia de reorganização de acordo com a teoria de Marcos

λ_{onset} – comprimento de onda do *onset*

μ – operador de momento de dipolo de transição

$\tilde{\nu}$ – número de onda

v_{ij} – função de onda vibracional j de um estado eletrônico i

ν_r – relaxamento vibracional, do inglês *vibrational relaxation*

ξ_{SOC} – constante de acoplamento spin-órbita

σ – componente isotrópico da polarizabilidade molecular

τ_4 – parâmetro estrutural para número de coordenação quatro

τ_i – tempo de vida no estado excitado do processo “ i ”

Φ_A – função trabalho do ânodo

Φ_C – função trabalho do cátodo

Φ_f – rendimento quântico de emissão do processo “ f ”

ψ_i – função de onda de um estado eletrônico “ i ”

c – carga do elétron

CC – transição centrada no cluster, do inglês *cluster centered*

CHN - análise elementar de C, H e N

CV – voltametria cíclica, do inglês *cyclic voltammetry*

CT – transferência de carga, do inglês *charge-transfer*

D3BJ – método D3 com o uso de função de batimento de Becke e Johnson
def2-TZVP – funções de base gaussianas triplo ζ com polarizações
DF – fluorescência atrasada, do inglês *delayed fluorescence*
DFT – teoria do funcional de densidade, do inglês *density functional theory*
e – elétron
 $E_{1/2}$ – potencial de meia onda
 $E_{Bandgap}$ – energia do *bandgap* óptico
 E_i – energia de um estado eletrônico “i”
 E_{HOMO} – energia do HOMO
EL – camada eletroluminescente
 E_{LUMO} – energia do LUMO
 E_{oxi}^{onset} – energia do *onset* do primeiro processo de oxidação
 E_{pa} – potencial de pico anódico
 E_{pc} – potencial de pico catódico
EQE – eficiência quântica externa
ESD – modulo de *Excited State Dynamics*
ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por *electrospray*, do inglês *electrospray ionization mass spectrometry*
ETL – camada transportadora de elétrons
 f – força de oscilador
FC – Franck-Condon
Fc/Fc⁺ – par redox ferroceno/ferrocíneo
FT-IR – *fourier-transform IR*
 h – constante de Planck ou \hbar quando dividido por 2π
HOMO – orbital ocupado de mais alta energia
H_{SOC} – operador do SOC
HTL – camada transportadora de buracos
IC – conversão interna, do inglês *internal conversion*
IL – transferência de carga intraligante, do inglês *intraligand*
 i_{pa} – corrente de pico anódica
 i_{pc} – corrente de pico catódica
IR – espectroscopia na região do infravermelho, do inglês *infrared*
ISC – cruzamento intersistemas, do inglês *intersystem crossing*

IT – tempo de integração, do inglês *integration time*

J – integral de troca ou constante de acoplamento NMR

L – operador de momento angular total

$L_{\text{máx}}$ – luminância máxima

LCD – displays de cristal líquido, do inglês *liquid crystal display*

LE – estado emissivo local, do inglês *locally-excited*

LFT – teoria do campo ligante, do inglês *ligand field theory*

LR-CPCM – *linear response conductor-like polarizable continuum model*

LUMO – orbital desocupado de mais baixa energia

k_B – constante de Boltzmann

k_B – constante de Boltzmann

k_{ISC} – constante de ISC

k_{nr} – constante de decaimento não radiativo

k_{nr}^S – constante de decaimento não radiativo do singlete

k_{nr}^T – constante de decaimento não radiativo do tripleto

k_{PF} – constante de decaimento radiativo da PF

k_{Phosp} – constante de decaimento radiativo da Phosp

k_r – constante de decaimento radiativo

k_{rISC} – constante de rISC

k_{TADF} – constante de TADF

k^{TTA} – constante de TTA

m_e – massa do elétron

MC – transição eletrônica centrada no metal, do inglês *metal-centered*

MLCT – transferência de carga metal-ligante, do inglês *metal-to-ligand charge-transfer*

NMR – espectroscopia de ressonância magnética nuclear, o inglês *nuclear magnetic resonance*

OLED – diodo emissor de luz orgânico, do inglês *organic light-emitting diodes*

PBE0 – funcional DFT híbrido de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) e Hartree-Fock

PF – fluorescência, do inglês *prompt fluorescence*

Phosp – fosforescência, do inglês *phosphorescence*

PJT – pseudo Jahn-Teller

PMMA – polymethylmethacrylate

PPh_3 – trifenilfosfina

ppm – partes por milhão

r – operador de posição ou distância

rISC – ISC reverso, do inglês *reverse ISC*

RMSD – *root-mean-square deviation*

S – operador de momento de spin total

S₁ – primeiro estado singlete excitado

SC-XDR - difração de raio X de monocristal, do inglês *single-crystal X-ray diffraction*

SOC – acoplamento spin-órbita, do inglês *spin-orbit coupling*

SOCME – elemento de matriz do SOC

SSA – aniquilação singlete-singlete, do inglês *singlet-singlet annihilation*

STA – aniquilação singlete-triplete, do inglês *singlet-triplet annihilation*

T₁ – estado tripleto fundamental

TADF – fluorescência atrasada termicamente ativada, do inglês *thermally activated delayed fluorescence*

TCSPC - *Time-Correlated Single Photon Count*

TD – *times delays*

TD-DFT – teoria do funcional de densidade dependente do tempo, do inglês *time-dependent density functional theory*

TGA – análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis*

TMS – tetrametilsilano

T_{inicial} – temperatura inicial de degradação

TTA – aniquilação tripleto-triplete, do inglês *triplet-triplet annihilation*

UV – ultravioleta, do inglês *ultraviolet*

V – volume de uma única molécula

V_{ON} – potencial de *turn-on*

XLCT – transferência de carga haleto-ligante, do inglês *halide-to-ligand charge-transfer*

Z – número atômico

ZFS – *zero-field splitting*

ZORA – aproximação regular de ordem zero, do inglês *zeroth order regular approximation*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 DO DESENVOLVIMENTO DA LUMINESCÊNCIA.....	35
2.1.1 Os processos da fotoluminescência	36
2.1.2 Características do Estado Excitado	37
2.1.3 O acoplamento spin-órbita e o estado tripleto.....	39
2.1.4 A regra de ouro de Fermi e as expressões de decaimento radiativo.....	42
2.1.5 Os mecanismos de fluorescência atrasada	46
2.2 OLEDs	49
2.2.1 Fabricação e estrutura	50
2.2.2 Mecanismo de funcionamento.....	51
2.3 MATERIAIS LUMINESCENTES APLICADOS A OLEDs	52
2.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE(I).....	56
2.4.1 Mecanismo de emissão dos complexos tetraédricos de Cu(I).....	59
2.4.2 O SOC entre os estados ¹ MLCT e ³ MLCT em complexos de Cu(I) e a relação com a geometria tetraédrica	60
2.4.3 Diversidade ligantes utilizados nos complexos de Cu(I) e sua influência propriedades luminescentes	62
2.4.4 Complexos de Cu(I) com emissão na região do azul.....	66
2.4.5 Desempenho eletroluminescente de complexos de Cobre(I)	71
3 PROPOSTA DESTE TRABALHO	74
4 OBJETIVOS	76
4.1 OBJETIVO GERAL	76
4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	76
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL	77
5.1. MATERIAIS E REAGENTES	77
5.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO.....	77
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	77
5.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	77
5.2.3 Análise elementar de C, H e N	78
5.2.4 Condutometria.....	78
5.2.5 Difratomia de raios X.....	78
5.2.6 Espectrometria de massa	79
5.2.7 Análise termogravimétrica	79
5.2.8 Medidas eletroquímicas	79
4.2.9 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	81
4.2.10 Espectroscopia de fotoluminescência e rendimento quântico	82

4.2.11 Tempo de vida no estado excitado	83
4.2.12 Medidas com limite de tempo - iCCD.....	83
4.2.13 Modelamento teórico	84
4.3 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE.....	86
4.3.1. Síntese dos Ligantes	86
4.3.2. Síntese dos complexos de Cu(I).....	98
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	117
5.1 COMPLEXOS CONTENDO A UNIDADE CuI E DIIMINAS PIRIDINA-PIRAZOL COM SOC COMPARÁVEL AOS COMPLEXOS DE Ir(III).....	117
5.1.1 Síntese dos complexos 1-3	117
5.1.2 Espectroscopia na região do IR dos complexos 1-3.....	118
5.1.3 Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos complexos 1-3.....	119
5.1.4 Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 1-3.....	122
5.1.5 Difractometria de raios X dos complexos 1-3.....	123
5.1.6 Análise Termogravimétrica dos complexos 1-3.....	126
5.1.7 Voltametria Cíclica dos complexos 1-3.....	127
5.1.8 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 1-3	130
5.2.9 Espectroscopia de Luminescência para os complexos 1-3 - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência.....	131
5.1.9 Predições Teóricas e Correlações para os complexos 1-3.....	138
5.1.10 Predições Teóricas e Correlações – Comparação entre o caminho da fosforescência dos complexos de Cu(I) <i>versus</i> Ir(III).....	151
5.2 EFEITO DA ISOMERIA ÓPTICA NAS PROPRIEDADES DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(I) CONTENDO A UNIDADE CuI E LIGANTES DIIMINAS	154
5.2.1 Síntese dos complexos 4-6	154
5.2.2 Espectroscopia na região do IR dos complexos 4-6.....	154
5.2.3 Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos complexos 4-6.....	155
5.2.4 Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 4-6.....	158
5.2.5 Difractometria de raios X dos complexos 4-6.....	159
5.2.6 Análise Termogravimétrica dos complexos 4-6.....	162
5.2.7 Voltametria Cíclica dos complexos 4-6.....	163
5.2.8 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 4-6	165
5.2.9 Espectroscopia de Luminescência para os complexos 4-6 - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência.....	166
5.2.10 Predições Teóricas e Correlações para os complexos 4-6.....	172

5.2.10	Predições Teóricas e Correlações – Efeito da geometria e dos grupos doadores sobre a emissão dos complexos de CuI	183
5.3	COMPLEXOS COM EMISSÃO NO AZUL CONTENDO A UNIDADE CuI E DIIMINAS DERIVADAS DO PIRAZOL	185
5.3.1	Síntese dos complexos 7-9	185
5.3.2	Espectroscopia na região do IR dos complexos 7-9.....	186
5.3.3	Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ¹ H, ¹³ C e ³¹ P dos complexos 7-9.....	187
5.3.4	Espectrometria de massas via ionização por <i>electrospray</i> dos complexos 7-9	189
5.3.5	Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 7-9.....	192
5.3.6	Difratometria de raios X dos complexos 7-9.....	193
5.3.7	Análise Termogravimétrica (TGA) dos complexos 7-9	196
5.3.8	Voltametria Cíclica dos complexos 7-9.....	197
5.3.9	Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 7-9	200
5.3.10	Espectroscopia de luminescência dos complexos 7-9 - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência	202
5.3.11	Predições Teóricas e Correlações.....	213
5.3.12	Aplicação em dispositivos OLEDs	230
6	CONCLUSÕES	231
7	PERSPECTIVAS	233
8	PUBLICAÇÕES.....	234
9	APÊNDICE.....	237
9.1	DADOS DE DFT, TD-DFT E SOC TDDFT:	237
9.2	DADOS CRISTALOGRAFICOS:	256
10	REFERÊNCIAS	273

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos sistemas com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, têm alavancado a evolução tecnológica e científica atual. Durante as últimas décadas, a fotoquímica e fotofísica inorgânica ganharam força, devido aos promissores resultados dos complexos metálicos e dos semicondutores inorgânicos (Yersin et al., 2011; Zhao et al., 2013) em aplicações médicas, biológicas e tecnológicas (Hardin et al., 2012; Higgins & Brewer, 2012; Schultz & Yoon, 2014).

Neste contexto, a conversão de energia elétrica em luz tem ganhado espaço. Entre os dispositivos capazes de realizar tal conversão se destacam os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light-emitting diodes*). A alguns anos, os OLEDs já estão disponíveis comercialmente, principalmente em sistemas de iluminação e em displays de monitores, televisores, celulares e relógios (Reineke et al., 2013). Eles se destacam pela possibilidade de transparência e/ou flexibilidade, melhor qualidade de imagem, menor tempo de resposta, maiores ângulos de visão, baixo consumo de energia e leveza em relação aos sistemas tradicionais de iluminação (lâmpadas incandescentes e fluorescentes) e displays de cristal líquido (LCD, do inglês *Liquid Crystal Display*).

A maioria dos OLEDs emprega como emissores, complexos baseados em metais pesados, como Ir(III) e Pt(II) (Xu et al., 2014). Isso está associado aos tipos de mecanismos de emissão que podem ocorrer em dispositivos OLEDs: fluorescência (PF, do inglês *prompt fluorescence*), os fosforescência (Phosp, do inglês *phosphorescence*) e a fluorescência atrasada (DF, do inglês *delayed fluorescence*). Inicialmente, materiais fluorescentes foram explorados (emissores do singleto), a exemplo do antraceno. Porém, de acordo com as estatísticas de spin, a eficiência dos dispositivos baseados nestes compostos é limitada a 25% (Yersin, 2008). Desta forma, eles foram substituídos pelos compostos fosforescentes (emissores do tripleto) contendo metais. Este tipo de emissão pode levar a uma eficiência nos dispositivos de até 100% (Yersin, 2008). Contudo, um dos desafios fundamentais na fabricação de OLEDs, é a substituição desses metais raros utilizados por materiais facilmente disponíveis sem perda de eficiência (Bizzarri, Hundemer, et al., 2018; Bizzarri, Spuling, et al., 2018; Gómez-Bombarelli et al., 2016).

Semelhante a qualquer outra tecnologia de exibição, a dos OLEDs consiste em pixels vermelhos, verdes e azuis (padrão RGB, do inglês *red, green, blue*). Nesta tecnologia, enquanto os pixels vermelhos e verdes dependem de materiais fosforescentes,

energeticamente eficientes e estáveis, os fosforescentes com emissão na região do azul ainda não atingiram a pureza de cor e estabilidade necessárias para permitir sua comercialização (Yifan Zhang et al., 2014). Materiais com fluorescência são usados para esta faixa de emissão (Zhu & Yang, 2013), embora isso leve a um aumento no consumo de energia. Isto significa que pixels de OLEDs azuis eficientes não estão disponíveis. Em consequência e devido ao fato que o olho humano ser relativamente insensível à luz na região do azul, uma quantidade razoavelmente grande de pixels azuis é necessária, aproximadamente 52% da exibição ativa consiste em pixels azuis (Volz, 2016).

Entre 2009 e 2012, os materiais que apresentam fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF, do inglês *thermally activated delayed fluorescence*) começaram a ser explorados em eletrônica orgânica. Diferentemente dos materiais fluorescentes e fosforescentes, os materiais com TADF são projetados de forma que se obtenha um pequeno *gap* de energia entre o primeiro estado singlete excitado (S_1) e o tripleto fundamental (T_1) (ou então $\Delta E(S_1 - T_1)$). Dessa forma, a conversão de éxcitons do T_1 de volta para o S_1 é possível, e a energia térmica do ambiente é responsável por este processo. Diferentemente dos materiais fosforescentes, em que ambos os éxcitons de singlete e tripleto são convertidos em éxcitons de tripleto emissores, nos materiais com TADF esses são convertidos em éxcitons de singlete. Assim, os materiais com TADF, como os fosforescentes, podem apresentar eficiência máxima de eletroluminescência (T. Huang et al., 2018; Y. Liu, Li, et al., 2018a; Ravaro et al., 2020; Z. Yang et al., 2017). Além disso, eles apresentam emissões com tempo de vida curto (usualmente entre 0,5 e 10 μ s), o que em geral reduz processos desfavoráveis, como a aniquilação tripleto-triplet (TTA, do inglês *triplet-triplet annihilation*) e a eficiência *roll-off*¹ em dispositivos (Murawski et al., 2013).

Dois classes de materiais com TADF são amplamente utilizadas. A primeira classe de materiais é baseada em moléculas puramente orgânicas com um grupo doador e um aceitador, que ganhou espaço nesta década pela possibilidade de construir OLEDs sem metais na camada emissora. A segunda é baseada em complexos de Cu(I), que apresentam como vantagem frente as moléculas puramente orgânicas, estruturas mais rígidas e curvas de eficiência estáveis com aplicação de potencial nos OLEDs. Para esses complexos, o $\Delta E(S_1 - T_1)$ geralmente na ordem de 1000 cm^{-1} , faz destes eficientes emissores pelo mecanismo de TADF (Ying Zhang et al., 2018), aliado a abundância do

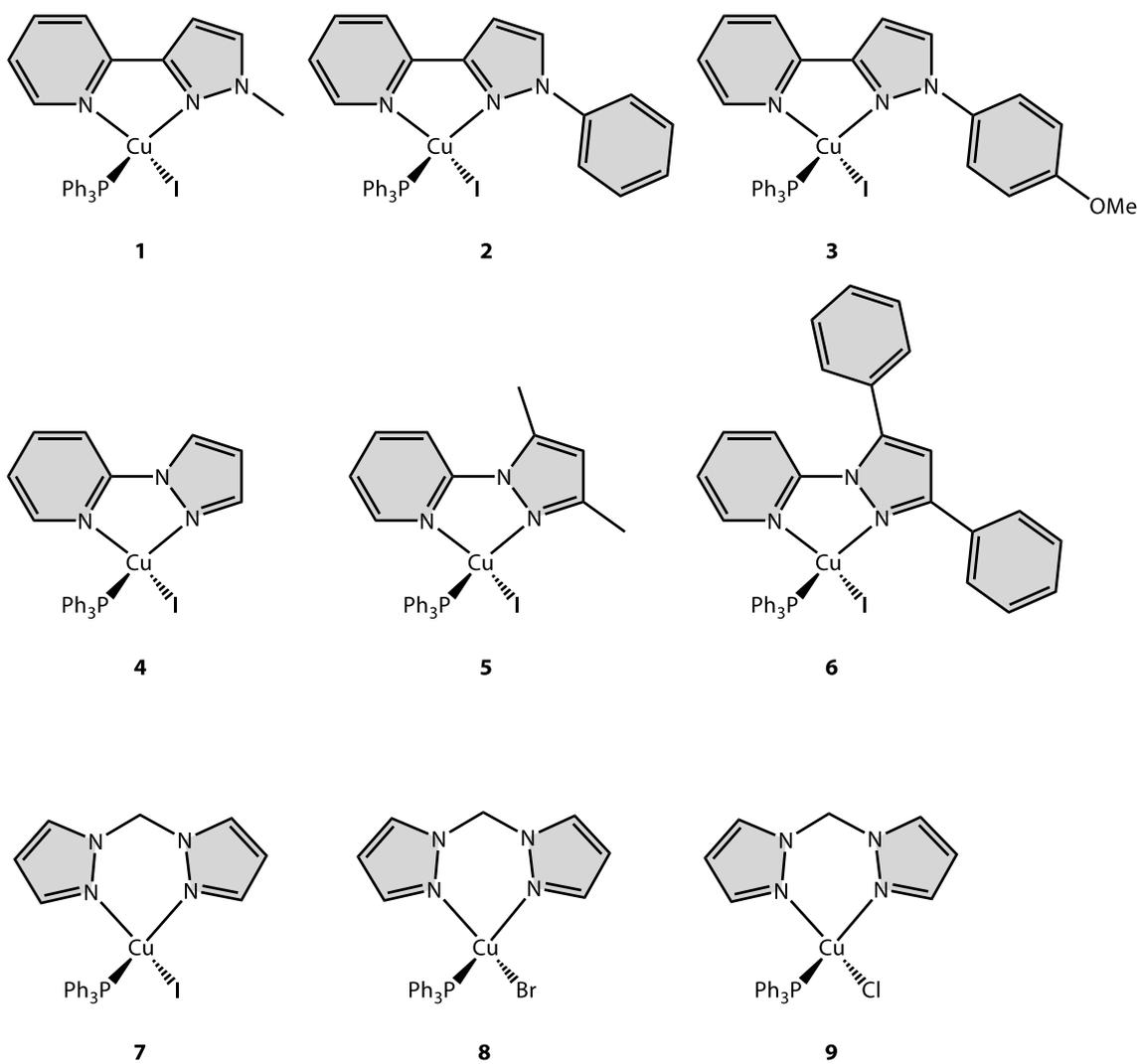
¹ Eficiência *roll-off* é a redução da EQE (em 50%) com o aumento da densidade de corrente.

cobre na crosta terrestre, o que reduz o custo dos dispositivos fabricados. Ademais, uma diversidade de possibilidades estruturais pode ser obtida, com processos de síntese rápidos e de alto rendimento.

Embora inúmeras estruturas de complexos já foram relatadas na literatura, ainda existem muitas possibilidades na busca de emissores eficientes, principalmente na região do azul, o que é um desafio (Dumur, 2015). No que diz respeito a aplicações industriais, complexos de metais pesados e os fluorescentes azuis ainda não foram substituídos por compostos baratos como os que contêm cobre, já que a relação custo, eficiência, estabilidade e processo de síntese viável a nível industrial, ainda não foi bem estabelecida.

A revisão da literatura a seguir expõe pontos que podem auxiliar no desenvolvimento de complexos de Cu(I) com as características necessárias descritas anteriormente. Os principais problemas a serem contornados são: a síntese dos ligantes, que envolvem processos sintéticos com muitas etapas e/ou com baixo rendimento; a sensibilidade dos complexos a oxigênio, água e em alguns casos a luz; complexos para evaporação, já que a maior parte dos complexos já desenvolvidos são carregados ou possuem temperaturas de degradação baixas, o que impossibilita processos de evaporação ou tratamento térmico na produção de dispositivos; tempos de vida longos, devido ao baixo acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês *spin-orbit coupling*) dos complexos de Cu(I) comparado aos complexos de Ir(III) e Pt(II); e a baixa disponibilidade de emissores azuis de Cu(I), onde poucos exemplos foram encontrados durante a revisão da literatura e apenas dois, publicados em 2019, quando aplicados à OLEDs emitiram na região do azul. A partir do exposto na revisão nove complexos (Figura 1) foram sintetizados e suas propriedades foram investigadas neste trabalho de tese.

Figura 1 – Complexos de Cu(I) sintetizados e estudados nesta tese.



2 REVISÃO DA LITERATURA

Para descrever o estudo dos complexos inorgânicos com aplicação em OLEDs é 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 ciência. Assim, uma breve revisão bibliográfica é apresentada, onde são pontuadas as definições de luminescência, sua relação com OLEDs e complexos de Cu(I) luminescentes aplicados a OLEDs, a fim de elucidar melhor todas as áreas de conhecimento envolvidas no trabalho.

2.1 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 se avançou nesta área e suas implicações para a Química (Valeur, 2012).

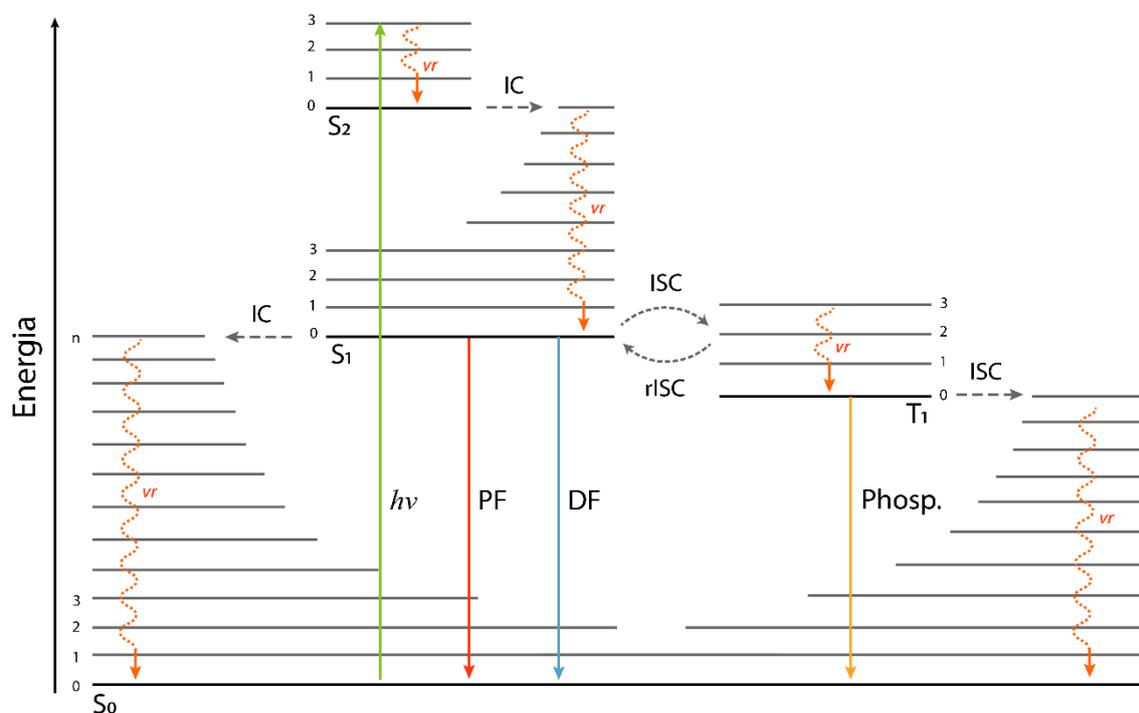
Atualmente, a luminescência é definida pela IUPAC como: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente” (IUPAC, 1997). Existem diversas classificações de luminescência, as quais dependem do tipo de excitação. Assim, para um mesmo material luminescente, podem ser utilizadas várias formas de excitação e conseqüentemente possíveis mecanismos de decaimento, que geram um conjunto de propriedades fotofísicas específicas do material emissor (Furetta & Kitis, 2004; Valeur, 2012).

Dentro das diversas formas de excitação, a excitação utilizando fótons é de particular interesse. 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 processos são possíveis (Valeur, 2012).

2.1.1 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, conhecido como diagrama de Perrin-Jablonski. Ele representa as curvas de energia potencial do sistema em uma geometria nuclear fixa (de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer) e busca sumarizar os possíveis processos para uma espécie fotoexcitada. O diagrama de Perrin-Jablonski está apresentado na figura abaixo (Figura 2) (Lakowicz, 2011; 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 fotofísicos radiativos e não radiativos:

1. O processo permitido por spin de absorção de fótons ($S_n \leftarrow h\nu + S_0$) caracterizado experimentalmente por um coeficiente de absorção molar (ϵ).
2. O processo de relaxamento vibracional (*vr*, do inglês *vibrational relaxation*), com duração de 10^{-14} a 10^{-11} s, que não envolve a emissão de radiação e a

transição entre estados de mesma multiplicidade (ex. $S_n \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$), denominadas de conversão interna (IC, do inglês *internal conversion*). Ambos processos usualmente conduzem uma espécie excitada ao menor nível vibracional do primeiro estado excitado para qualquer multiplicidade de spin, de acordo com a regra de Kasha (Balzani et al., 2014).

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 (nanossegundos a microssegundos).
4. Quando há possibilidade de SOC, a transição eletrônica não-radiativa entre estados excitados de diferente multiplicidade (ex. $S_1 \rightarrow T_1$) denominada de cruzamento intersistema (ISC, do inglês *intersystem crossing*) 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, em geral, de longa duração (10^{-6} a 10^2 s), tem-se a fosforescência. A banda de emissão da fosforescência é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda (menor energia) relativos à fluorescência pois o estado T_1 é geralmente mais estável do que o S_1 .
6. Um processo não radiativo de retrocesso de um estado tripleto para um singleto excitado pode ocorrer, denominado cruzamento intersistemas reverso (rISC, do inglês *reverse ISC*), o que pode levar aos fenômenos de emissão conhecidos como fluorescência atrasada.

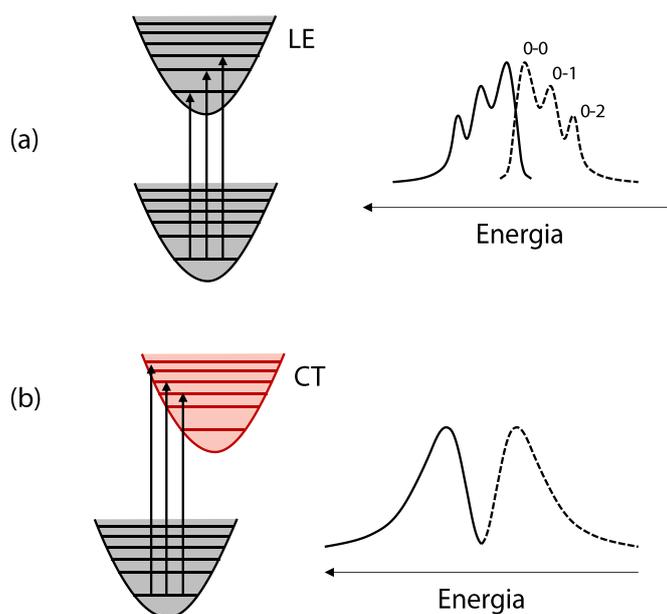
Dentre todos os processos descritos acima, os não radiativos são os mais comuns em decorrência de transferência de energia para outras moléculas através de colisões, por exemplo, as do solvente (Turro, 2008). Entretanto, diversas estruturas, conhecidas como luminóforos, decaem com emissão de fótons e características específicas sob condições favoráveis. A variação de parâmetros como o solvente, a presença de supressores, entre outros, podem auxiliar na determinação do tipo de mecanismo de emissão e/ou auxiliar no processo de emissão de fótons.

2.1.2 Características do Estado Excitado

De maneira geral, dois tipos de estado excitado são os mais comuns, os estados emissivos localizados ou locais (LE, do inglês *locally-excited*) e os de transferência de carga (CT, do inglês *charge-transfer*). Estados emissivos localizadas geralmente

apresentam pequenos deslocamentos de Stokes (diferença energética entre o máximo da absorção e da emissão) e uma banda de emissão com resolução vibracional (Figura 3a). Os estados de transferência de carga podem envolver maiores mudanças nas coordenadas nucleares durante o processo de desativação. Assim, tendem a apresentar maiores deslocamentos de Stokes e bandas sem resolução vibracional (Figura 3b). Ambos tipos de estado excitado podem existir para uma mesma molécula, o que pode ter implicações no mecanismo de emissão (Balzani et al., 2014). Experimentalmente na absorção estados LE possuem altos valores de ϵ (usualmente $> 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), enquanto estados CT possuem valores menores (usualmente $< 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). Ainda, a característica do estado excitado pode influenciar significativamente nas demais propriedades do estado excitado, como o rendimento quântico e o tempo de vida.

Figura 3 - Curvas de energia potencial e representação dos espectros de absorção (linha cheia) e emissão (linha pontilhada) para estados locais (a) e estados de transferência de carga (b).



Fonte: Adaptado de Balzani et al., 2014.

A cada uma das formas de decaimento radiativo do estado excitado descritas no diagrama de Perrin-Jablonski está associado um processo cinético. A eficiência de um determinado processo é dada pelo rendimento quântico (Φ_f). Este é a relação entre uma forma de decaimento (k_f) em relação as demais ($\sum_i k_i$), como mostrado na Equação 1 (Turro, 2008; Valeur, 2012).

$$\Phi_f = \frac{k_f}{\sum_i k_i} \quad \text{Equação (1)}$$

A dedução da lei de velocidade dos processos de decaimento também descreve o tempo médio em que um luminóforo permanece no estado excitado, dado pela Equação 2, onde k_r é a constante de decaimento radiativo e k_{nr} a constante de decaimento não radiativo (Valeur, 2012; Turro, 2008). O tempo de vida (τ) de um luminóforo está relacionado com as características de cada processo radiativo, de modo que processos que envolvem multiplicidades diferentes do estado fundamental possuem, em geral, maiores tempos de vida.

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

A determinação do tipo de estado excitado, a obtenção e avaliação do tempo de vida e rendimento quântico, permitem a atribuição do tipo de emissão e a quantificação da eficiência da mesma para uma determinada espécie.

2.1.3 O acoplamento spin-órbita e o estado tripleto

O diagrama de Perrin-Jablonski mostra a possibilidade de transições entre estados singleto e tripleto que são proibidas de acordo com a regra de seleção de spin. Contudo, a transição entre estes estados de distinta multiplicidade é possível, devido ao fenômeno denominado de SOC. Ele pode ser tratado como uma perturbação e tem sua origem em efeitos relativísticos decorrentes da interação entre o campo magnético gerado pelo momento angular orbital e o campo magnético intrínseco do elétron (Yersin, 2008).

Considerando o SOC como uma perturbação, o operador Hamiltoniano pode ser escrito de acordo com a Equação 3 (Hisayuki Miki, 1997):

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{SOC}} \quad \text{Equação (3)}$$

onde o operador \mathbf{H}_{SOC} é o operador do SOC e uma das suas possíveis expressões é dada pelas Equações 4-6 (Baryshnikov et al., 2017; Marian, 2012):

$$\mathbf{H}_{\text{SOC}} = \xi_{\text{SOC}}(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{Equação (4)}$$

$$\mathbf{H}_{\text{SOC}} = \xi_{\text{SOC}}(r) \left[\mathbf{L}_z \cdot \mathbf{S}_z + \frac{1}{2} \mathbf{L}_+ \cdot \mathbf{S}_- + \frac{1}{2} \mathbf{L}_- \cdot \mathbf{S}_+ \right] \quad \text{Equação (5)}$$

sendo

$$\xi_{\text{SOC}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \quad \text{Equação (6)}$$

onde ξ_{SOC} é a chamada constante do acoplamento spin-órbita e \mathbf{L} e \mathbf{S} são os operadores de momento angular orbital total e de momento angular de spin total, respectivamente.

Considerando a expressão acima podemos compreender a perturbação causada pelo SOC. Na Equação 6, a ξ_{SOC} possui uma dependência com a carga nuclear (Z). Desta forma, a magnitude do SOC é diretamente proporcional à carga nuclear dos átomos envolvidos na transição eletrônica e essa proporcionalidade usualmente referenciada como efeito do átomo pesado (Baryshnikov et al., 2017; Marian, 2012; Sasikumar et al., 2020; Turro, 2008). Em moléculas este é um efeito local e mais efetivo quando a transição ocorrer próxima ao átomo pesado.

O efeito devido a presença de átomos pesados não é unicamente responsável por promover o SOC. Ambos operadores de momento angular orbital total e de momento angular de spin total possuem um papel importante para esse processo. O efeito do operador de spin é de alterar o estado de spin em uma unidade de M_S (Szabo et al., 1996). Dessa forma se tivermos um conjunto de estados inicial e final descritos por uma função $\psi_n\alpha$ e uma $\psi_m\beta$, o que é comum nos processos fotofísicos, os operadores \mathbf{S}_- e \mathbf{S}_+ alteram o estado de spin de uma delas resultando em uma integração não nula das funções de spin, dado pelas Equações 7-9:

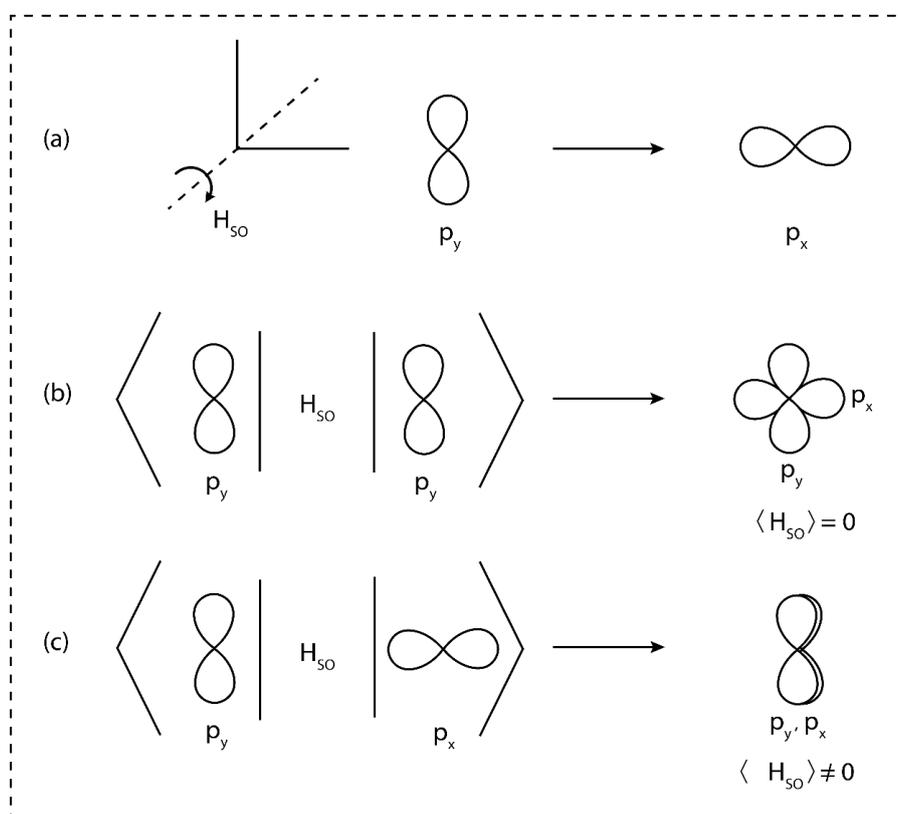
$$\mathbf{S}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad \text{Equação (7)}$$

$$\mathbf{S}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad \text{Equação (8)}$$

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \text{Equação (9)}$$

O operador de momento angular orbital, por outro lado, altera o momento angular orbital em uma unidade de M_L . O efeito desse operador é facilmente observado se utilizarmos como exemplo um conjunto de orbitais p_x , p_y e p_z , que possuem uma unidade de m_l de diferença entre eles, como apresentado na Figura 4 (Turro, 2008).

Figura 4 – Efeito do operador de SOC em orbitais p . (a) O operador do SOC aplicado em um orbital p_y muda o momento angular do mesmo em uma unidade resultando em um orbital p_x . (b) O elemento de matriz do SOC zera se envolver dois orbitais com mesmo momento angular. (c) O elemento de matriz do SOC entre um conjunto de orbitais que difere em uma unidade de momento angular não zera.



Fonte: Adaptado de Turro, 2008.

De acordo com a Figura 4, podemos observar que para que o elemento de matriz do SOC possua um valor diferente de zero, a mudança do momento angular orbital total associado a inversão do estado de spin (desde que haja conservação do momento total ao longo do processo) deve levar a dois estados sobreponíveis. Assim, o SOC também depende da configuração orbital e da distância espacial dos estados envolvidos na transição eletrônica.

O SOC é o mecanismo principal quando consideramos a transição para o estado tripleto e qualitativamente, o efeito do operador do SOC em moléculas orgânicas sobre o ISC e consequentemente sobre a fosforescência é descrito pela regra de El-Sayed. De acordo com ela, a probabilidade de uma transição entre um estado singlete e tripleto ocorrer é maior se houver uma mudança do tipo de orbital (ou orbitais com momentos angulares diferentes) (Marian, 2012). Por exemplo, espécies como a benzofenona,

apresentam um eficiente ISC entre estados com configuração $^1n,\pi^*$ e $^3\pi,\pi^*$, populando os estados tripleto durante a dinâmica do estado excitado (Ceroni, 2016). Essa regra pode ser estendida para outros sistemas, como os complexos de metais de transição de interesse neste trabalho, o que será abordado abaixo.

Além de estar intrinsecamente envolvido na população do estado tripleto, o SOC leva a uma alteração da energia dos estados acoplados, onde para cada um dos subestados do estado T_1 , uma variação energética pode ocorrer (Baryshnikov et al., 2017; Yersin et al., 2011a). Essa separação energética pode ser obtida considerando o SOC como uma perturbação, e a energia de cada um dos subestados é dada pela Equação 10:

$$E(i) = E(T_1) + \sum_{n,j} \frac{|\langle T_n(j) | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | T_1(i) \rangle|^2}{E(T_1) - E(T_n)} + \sum_m \frac{|\langle S_m | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | T_1(i) \rangle|^2}{E(T_1) - E(S_m)} \quad \text{Equação (10)}$$

Essa separação energética dos estados tripleto também é observada na ausência de um campo magnético externo e chamada de *zero-field splitting* (ZFS). O ZFS é um parâmetro experimental, mas que também pode ser calculado por método *ab initio*, se este incluir o SOC de alguma forma. Valores altos de $\Delta E(\text{ZFS}) \geq 2 \text{ cm}^{-1}$ geralmente são encontrados para complexos de metais de transição. Complexos de Ir, Pt e Os com constantes de fosforescência alta geralmente apresentam valores de $\Delta E(\text{ZFS})$ entre 50 e 200 cm^{-1} (Mori et al., 2014).

De acordo com a descrição acima, a interconversão entre estados singleto e tripleto, assim como o mecanismo de fosforescência é altamente dependente do SOC. A correlação teórica entre a taxa de decaimento pelo mecanismo de fosforescência e o SOC pode ser estabelecida considerando a regra de ouro de Fermi.

2.1.4 A regra de ouro de Fermi e as expressões de decaimento radiativo

A taxa de decaimento radiativo entre dois estados pode ser calculada pela regra de ouro de Fermi (Mark A. Ratner, 2002), expressa pela Equação 11:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad \text{Equação (11)}$$

Em particular, quando essa taxa de decaimento é relacionada com absorção ou emissão de um fóton, desconsiderarmos o termo $\delta(E_i - E_f)$ correspondente a densidade de estados vibracionais do estado final na energia do estado inicial e assumindo que a transição eletrônica ocorra apenas entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), podemos escrever a Equação 12 (Jeanne L. McHale, 2017):

$$k(\omega)_{if} = \frac{8\pi^2}{3\varepsilon_0\hbar} \tilde{\nu}^3 \eta^2 |\langle \psi_H | \boldsymbol{\mu}_{H \rightarrow L} | \psi_L \rangle|^2 \quad \text{Equação (12)}$$

onde $\tilde{\nu}$ é a número de onda do fóton, η é o índice de refração do meio como sugerido por Strickler e Berg (Strickler & Berg, 2004), ε_0 é a permissividade no vácuo, \hbar é a constante de Planck dividido por 2π e $\boldsymbol{\mu}$ é o operador de momento de dipolo de transição. Assim, podemos expressar a constante de decaimento da PF de acordo com a Equação 13 (Jeanne L. McHale, 2017):

$$k_r(S_n \rightarrow S_0) = \frac{8\pi^2}{3\varepsilon_0\hbar} \tilde{\nu}(S_n)^3 \eta^2 |\langle \psi_H | \boldsymbol{\mu}_{H \rightarrow L} | \psi_L \rangle|^2 \quad \text{Equação (13)}$$

Experimentalmente, a constante de decaimento da PF pode ser obtida de diversas maneiras. Uma das expressões com grande relevância é a de Strickler e Berg (Strickler & Berg, 2004), dada pela Equação 14:

$$k_r(S_n \rightarrow S_0) = 2,88 \times 10^{-9} \tilde{\nu}(S_n)^3 \eta^2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \varepsilon(\omega) d\omega \quad \text{Equação (14)}$$

A expressão de Strickler e Berg apresenta uma relação entre a absorção e a emissão de uma espécie emissora. O coeficiente de absorção também se correlaciona com o momento de dipolo de transição através da força de oscilador (f) (Jeanne L. McHale, 2017; Nozaki, 2006). A força de oscilador é um número adimensional que representa a probabilidade de transição entre dois estados, e expressa pela Equação 15:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2} \tilde{\nu} \times |\langle \psi_H | \boldsymbol{\mu}_{H \rightarrow L} | \psi_L \rangle|^2 \quad \text{Equação (15)}$$

A força de oscilador também se relaciona com a área de uma banda de absorção pela Equação 16 (Nozaki, 2006):

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{Equação (16)}$$

Combinando a Equação 14 e a Equação 16, podemos reescrever a constante radiativa da PF de acordo com a Equação 17 (Nozaki, 2006), que se torna muito útil considerando que teoricamente ou experimentalmente a $\tilde{\nu}$ e a f_{S_n} podem ser obtidos:

$$k_r(S_n \rightarrow S_0) = \frac{2}{3} \tilde{\nu}(S_n)^2 \eta^2 \times f_{S_n} \quad \text{Equação (17)}$$

Comparando as Equações 13 até 17, podemos observar que para uma transição puramente HOMO \rightarrow LUMO, quanto maior o coeficiente de absorção molar maior é a constante de decaimento da PF para um dado composto.

O mecanismo competitivo a fluorescência é o ISC, pelo qual o estado tripleto pode ser populado durante a dinâmica do estado excitado. A constante de ISC de um estado vibrônico termicamente populado $\psi_i, \{v_{ij}\}$, para um estado vibrônico final $\psi_f, \{v_{fk}\}$, é dada pela Equação 18 (Marian, 2012; Penfold et al., 2018; Yersin, 2019):

$$k_{\text{ISC}} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_{\alpha} |\langle \psi_i | \mathbf{H}_{\text{soc}} | \psi_f^{\alpha} \rangle|^2 \sum_{k,j} e^{-\beta E_k} \langle \{v_{ij}\} | \{v_{fk}\} \rangle \delta(E_{ij} - E_{fk}) \quad \text{Equação (18)}$$

onde $Z = \sum_j e^{-\beta E_k}$, $\beta^{-1} = k_B T$ e $\alpha = M_S$. Dentro de uma aproximação clássica, válida para altas temperaturas, a expressão acima pode ser reescrita de acordo com a Equação 19 (Yersin, 2019):

$$k_{\text{ISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle T_j^{\alpha} | \mathbf{H}_{\text{soc}} | S_n \rangle|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_r k_B T}} \exp - \frac{(\Delta E(S_n - T_j) - \lambda_r)^2}{4\pi\lambda_r k_B T} \quad \text{Equação (19)}$$

onde λ_r é a energia de reorganização de acordo com a teoria de Marcos, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, a taxa de ISC, e consequentemente a de rISC,

depende do SOC entre os estados, da diferença de energia entre estes e da energia de reorganização entre as superfícies de energia potencial.

Quando consideramos uma transição radiativa entre estados de distinta multiplicidade, comumente um estado singlete e um tripleto, como o operador de momento de transição em um cenário não relativístico que não acopla estes estados, após a integração da função de onda de spin o resultado do elemento de matriz da Equação 12 é zero, e então a taxa de decaimento também seria zero (de Souza et al., 2019). Entretanto a constante de decaimento para essa transição não é zero devido ao SOC entre os estados singlete e tripleto. Considerando um SOC adicionado ao problema não relativístico como uma perturbação, a constante de fosforescência pode ser teoricamente expressa pela Equação 20 (Baryshnikov et al., 2017; Siddique et al., 2003; Yersin et al., 2011a):

$$k_r(T_j \rightarrow S_0) = \frac{8\pi^2}{3\varepsilon_0\hbar} \tilde{\nu}(T_j)^3 \eta^2 \sum_n \left| \frac{\langle S_n | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | T_j(\alpha) \rangle}{E(T_j) - E(S_n)} \right|^2 |\langle S_0 | \boldsymbol{\mu} | S_n \rangle|^2 \quad \text{Equação (20)}$$

A constante observada (k_{obs}) é calculada considerando a população de Boltzmann de cada estado tripleto de acordo com a Equação 21 (de Souza et al., 2019; Mori et al., 2014):

$$k_{\text{Phosp}}^{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 \times \exp\left(\frac{\Delta E_{1,2}}{k_B T}\right) + k_3 \times \exp\left(\frac{\Delta E_{1,3}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E_{1,2}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E_{1,3}}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação (21)}$$

onde se considera os subestados de um estado tripleto sendo T_1 , T_2 e T_3 , separados por uma diferença de energia $\Delta E_{1,2}$ e $\Delta E_{1,3}$ e possuindo uma constante radiativa k_1 , k_2 e k_3 , respectivamente.

Desta forma podemos observar que uma alta constante de fosforescência depende do SOC entre o estado tripleto emissivo e os singletos excitados, assim como a diferença entre eles e a força de oscilador dos estados singletos, sem considerar o acoplamento vibrônico.

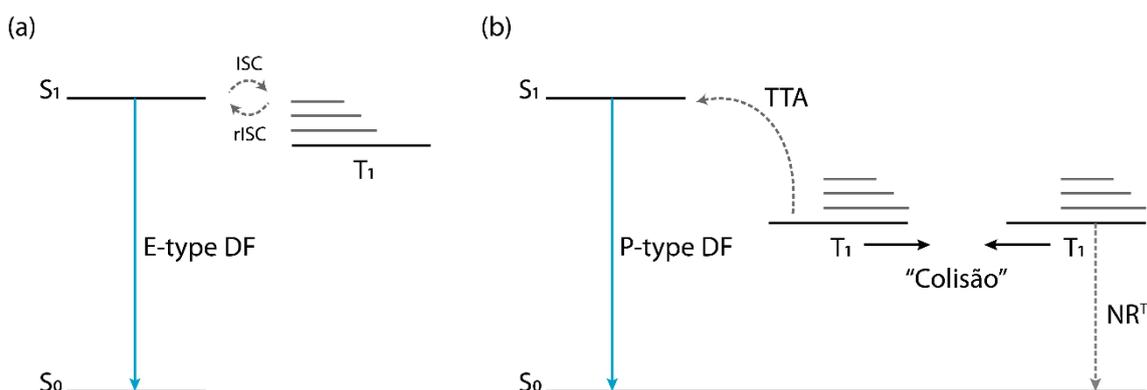
Observado as constantes e relações acima, é possível afirmar que prever propriedades fotofísicas tanto de compostos fluorescentes quanto dos fosforescentes, que é um dos temas abordados neste trabalho, é algo extremamente complicado. Essa

dificuldade pode ser ainda maior, se o mecanismo de TADF estiver envolvido, já que ele depende simultaneamente dos caminhos da PF e da Phosp.

2.1.5 Os mecanismos de fluorescência atrasada

A fluorescência atrasada é um caso especial entre os processos de emissão. Ele é chamado assim porque o estado emissor é um estado singlete, gerado por reconversão de elétrons de estado tripleto (Balzani et al., 2014; Turro, 2008). Existem diversos mecanismos de emissão de fluorescência atrasada, mas dois deles são de grande relevância para os materiais aplicados à OLEDs: a fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF ou *E-type*) e a aniquilação triplete-triplete (TTA ou *P-type*), esquematizados na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de emissão de fluorescência atrasada: (a) TADF e (b) TTA.



Fonte: Adaptado de Balzani et al., 2014.

O mecanismo da TADF consiste em utilizar energia térmica na conversão de estados triplete em estados singlete excitados, nos casos onde a diferença de energia entre o T_1 e o S_1 , $\Delta E(S_1 - T_1)$, é pequena e usualmente menor que 0,4 eV ou 3000 cm^{-1} (Dias et al., 2017; Leidl et al., 2014; Wong & Zysman-Colman, 2017). Em um material com emissão pelo mecanismo de TADF, a reconversão é governada pela constante de $rISC$, dada pela Equação 18. Se considerarmos a distribuição de Boltzmann e assumir que $k_{ISC} \gg k_{PF}$, $k_{ISC}, k_{PF} \gg k_{nr}^S$ e $k_{rISC} \gg k_{Phosp} + k_{nr}^T$ é possível expressar o equilíbrio entre os estados S_1 e T_1 , de acordo com a Equação 22:

$$K = \frac{[S_1]}{[T_1]} = \frac{k_{rISC}}{k_{ISC}} = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right) \quad \text{Equação (22)}$$

Nesse regime o TADF depende da população dos estados e da cinética do estado excitado, a qual pode ser expressa de acordo com as Equações 23 e 24 (Haase et al., 2018; Penfold et al., 2018):

$$\frac{d[T]}{dt} = k_{ISC}[S_1] - (k_{rISC} + k_{Phosp} + k_{nr}^T)[T_1] \quad \text{Equação (23)}$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{rISC}[T_1] - (k_{ISC} + k_{PF} + k_{nr}^S)[S_1] \quad \text{Equação (24)}$$

Na Equação 22 é possível observar a dependência do mecanismo com a temperatura do meio e com as energias dos estados envolvidos. O rendimento quântico desse processo é dado pelas Equações 25 e 26 (Kirchhoff et al., 1983):

$$\Phi_{TADF} = \left(\frac{k_{PF}}{k_{ISC} + k_{PF} + k_{nr}^S} \right) \left(\frac{k_{ISC}}{k_{ISC} + k_{PF} + k_{nr}^S} \right) \left(\frac{k_{rISC}}{k_{rISC} + k_{Phosp} + k_{nr}^T} \right) \quad \text{Equação (25)}$$

$$\Phi_{TADF} = \Phi_{PF} \Phi_{ISC} \Phi_{rISC} \quad \text{Equação (26)}$$

Utilizando a expressão acima e o Equilíbrio proposto na Equação 22, o tempo de vida do mecanismo de TADF pode então ser expresso pela Equação 27, quando os subníveis de energia do estado tripleto possuem energias muito próximas (Bergmann, Zink, et al., 2016; Czerwiec et al., 2016a; Dias et al., 2017; Hofbeck et al., 2015; Kirchhoff et al., 1983; G. Li et al., 2019a; Ravinson & Thompson, 2020; Yersin, 2019):

$$k_{TADF}^{obs} = \frac{1}{\tau_{obs}} = \frac{3k_{Phosp} + k_{PF} \times \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação (27)}$$

Na Equação 23 se pode observar que em baixas temperaturas, o exponencial tende a zero e o mecanismo de fosforescência (expresso pela constante de decaimento do estado tripleto, k_{Phosp}) é o predominante, enquanto em temperaturas ambiente ambos podem coexistir (Dias et al., 2017; Wong & Zysman-Colman, 2017).

O modelo acima é utilizado comumente quando um material apresenta majoritariamente emissão pelo mecanismo de TADF. A expressão completa para

qualquer temperatura para o mecanismo de TADF pode ser escrita de acordo com a Equação 28 (Dias et al., 2017; Hamze, Shi, et al., 2019a; Hamze et al., 2020a):

$$k_{\text{TADF}} = \frac{k_{\text{PF}} + k_{nr}^T + k_{\text{rISC}}(1 - \Phi_{\text{ISC}})}{1 + k_{\text{rISC}}\tau_{\text{PF}}} \quad \text{Equação (28)}$$

onde os mecanismos competitivos ao TADF são evidenciados para todas as temperaturas.

Como mencionado, um dos fatores de grande importância no mecanismo de TADF é o $\Delta E(S_1 - T_1)$ do emissor (Dias et al., 2017; Wong & Zysman-Colman, 2017). Ele é correlacionado com a integral de troca (J) como apresentado nas Equações 29 e 30:

$$\Delta E(S_1 - T_1) = E_S - E_T = 2J \quad \text{Equação (29)}$$

$$J = \iint \psi_H(r_1)\psi_L(r_2) \frac{e^2}{|r_2 - r_1|} \psi_H(r_2)\psi_L(r_1) dr_1 dr_2 \quad \text{Equação (30)}$$

É possível observar que J depende da sobreposição do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO), assumindo que os estados envolvidos são decorrentes de transições predominantemente entre estes orbitais. Assim, uma menor sobreposição entre estes orbitais reduz o $\Delta E(S_1 - T_1)$ e facilita o mecanismo de TADF (Gómez-Bombarelli et al., 2016; Dias et al., 2017). Entretanto, esse fator importante para um $\Delta E(S_1 - T_1)$ pequeno implica diretamente em uma constante $k_r(S_n \rightarrow S_0)$ pequena e ainda pode implicar em um baixo SOC e assim em uma pequena $k_r(T_j \rightarrow S_0)$, já que ambos dependem da sobreposição do HOMO e do LUMO também. Deste modo, de acordo com esse modelo o tempo de vida do TADF está limitado a alguns μs , o que é verdade para a maioria dos compostos presentes na literatura (Czerwieniec et al., 2016; Y. Zhang et al., 2018). No entanto, a mistura de estados singleto de maior energia com altas f com o S_1 pode resultar em pequenos valores de $\Delta E(S_1 - T_1)$ e altas constantes de decaimento ao mesmo tempo (Schinabeck et al., 2019), o que continua praticamente inexplorado no planejamento de compostos eficientes.

O mecanismo de TTA, diferentemente do mecanismo de TADF, decorre das interações entre moléculas excitadas, o que pode gerar processos de aniquilação. De acordo com os estados excitados que interagem, podem ocorrer processos de aniquilação singleto-singleto (SSA, do inglês *singlet-singlet annihilation*), aniquilação

singlete-triplete (STA, do inglês *singlet-triplet annihilation*) ou TTA. Em particular, o processo de TTA pode levar à fluorescência atrasada.

Após a excitação e ISC, dois estados excitados tripletos de diferentes moléculas podem colidir e gerar um estado excitado intermediário. Neste processo, as estatísticas de spin permitem a formação de estados singlete ou tripletos de maior energia (ou quintetos, mas estes geralmente envolvem altas energias e podem ser desconsiderados) que podem transferir energia para os níveis singlete. Caso ocorra o decaimento radiativo do singlete, o fenômeno é conhecido como fluorescência atrasada gerada por TTA. O espectro de emissão é o mesmo da fluorescência, mas com um tempo de vida maior. Estados tripletos com longos tempos de vida favorecem o processo TTA, que é governado pela taxa de decaimento do triplete, expressa pela Equação 31:

$$\frac{d[T]}{dt} = k_{ISC}[S_1] - (k_{rISC} + k_{Phosp} + k_{nr}^T)[T_1] - k^{TTA}[T]^2 \quad \text{Equação (31)}$$

onde k^{TTA} é a constante de aniquilação do processo de TTA (Murawski et al., 2013). De acordo com a Equação 31, os processos de fluorescência, fosforescência, TADF e fluorescência atrasada gerada por TTA podem coexistir.

A importância dos mecanismos de DF se refere principalmente as suas aplicações, como por exemplo nos dispositivos OLEDs. Materiais com esse tipo de emissão começaram a ser explorados na última década, particularmente na região do azul (Uoyama et al., 2012; Wong & Zysman-Colman, 2017; Chen et al., 2018; Liu et al., 2018; T. Huang et al., 2018; Li et al., 2019).

2.2 OLEDs

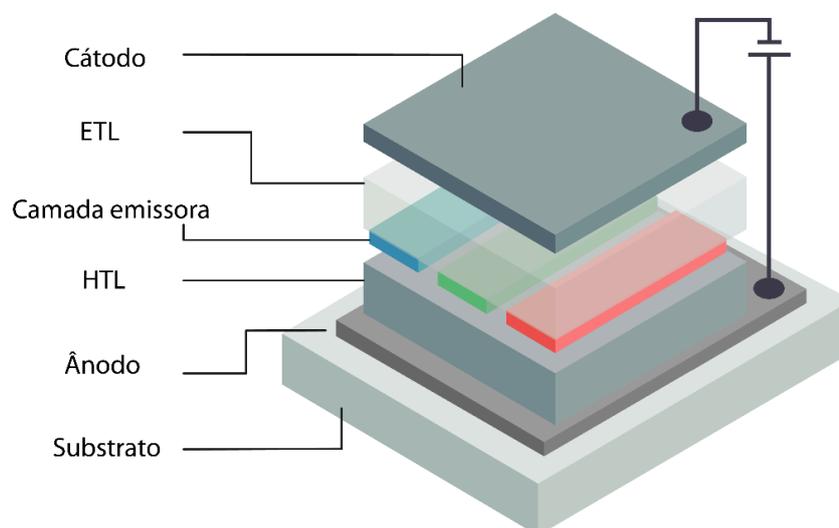
O OLED é um dispositivo emissor de luz que consiste da sobreposição de filmes finos de materiais orgânicos com diferentes funcionalidades depositados entre um cátodo e um ânodo que emite luz em resposta a uma corrente elétrica. Existem inúmeras estruturas possíveis para um OLED e diversas técnicas para deposição das camadas orgânicas (Salla, 2015).

2.2.1 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 ou vias úmidas, como *spin-coating* e impressão (S. Wang et al., 2020).

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 6 ilustra um OLED com estrutura simples, que consiste de um cátodo, uma camada transportadora de elétrons (ETL), uma camada eletroluminescente (EML), uma camada transportadora de buracos (HTL) e um ânodo transparente sobre um substrato, que pode ser rígido ou flexível (Salla, 2015).

Figura 6 - Estrutura de um OLED simples: Ânodo/HTL/EL/ETL/Cátodo.



Fonte: Adaptado de Salla, 2015.

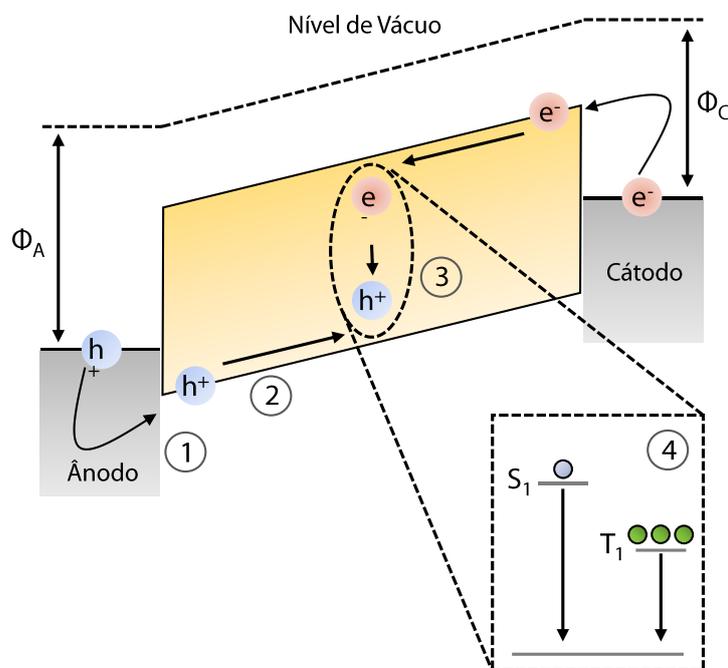
OLEDs com estrutura simples são mais fáceis de fabricar e reproduzir. Todavia, para construir tal dispositivo é necessário o emprego de um semicondutor com boa natureza emissiva, boa mobilidade de portadores de carga e níveis do HOMO e do LUMO próximos da função trabalho dos contatos ôhmicos. Caso contrário, 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 EML, ou seja, auxiliar no mecanismo de emissão.

2.2.2 Mecanismo de funcionamento

Os dispositivos OLEDs são diodos baseados no princípio da eletroluminescência, ou seja, a conversão de energia elétrica em radiação luminosa (Mueller, 1999). De maneira simples, o mecanismo de geração da eletroluminescência é decorrente da recombinação de um elétron e um buraco e pode ser descrito em quatro etapas para uma estrutura simples, ilustradas na Figura 7 (Yersin, 2019):

Figura 7 - Funcionamento de um OLED.



Fonte: Adaptado de Yersin, 2019.

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.
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*) no HOMO e no LUMO.

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 singlete 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 podem atingir rendimento teórico de aproximadamente até 100% (Yersin, 2004). Deste modo, a construção de OLEDs baseados em compostos que promovem emissão do estado tripleto é promissora por permitir o desenvolvimento de dispositivos altamente eficientes.

2.3 MATERIAIS LUMINESCENTES APLICADOS A OLEDs

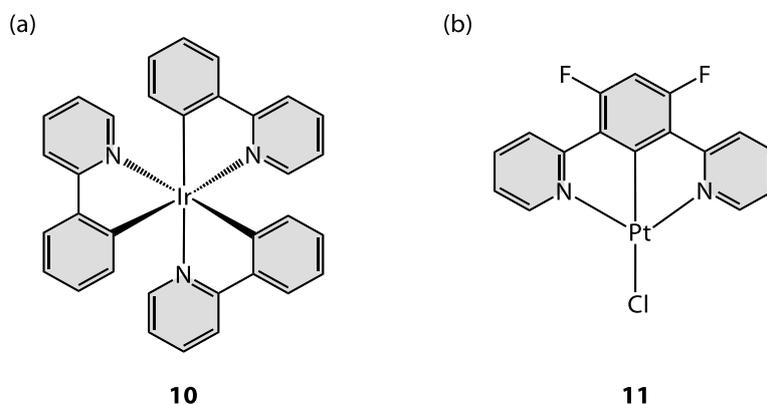
Desde os primeiros esforços de Tang e van Slyke com o Alq₃ (alumínio-tris(8-hidroxi-quinolato) (Xu et al., 2014) os estudos de complexos contendo centros metálicos principalmente de Zn(II), Al(III), Ir(III), Pt(II) e Os(II) com propriedades luminescentes se desenvolveu rapidamente. O entendimento da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

A principal razão para o sucesso dos complexos de metais de transição como fotocatalisadores e fotossensibilizadores reside na natureza distinta de sua estrutura eletrônica. Em contraste com as moléculas orgânicas, a presença de orbitais *d* e *f* produz uma variedade de efeitos, entre eles a absorção de luz na região do visível e do infravermelho próximo (de baixa energia) do espectro eletromagnético e uma rica

química de estado excitado, com múltiplos estados de spin (Higgins & Brewer, 2012; Miessler, Fischer, & Tarr, 2014). Suas propriedades podem ser moduladas através de alterações nos ligantes e/ou número de oxidação do metal, fornecendo assim, um número quase ilimitado de combinações possíveis.

No contexto dos dispositivos eletrônicos como, por exemplo, das células fotovoltaicas e dos dispositivos orgânicos emissores de luz, a cerca de 20 anos os complexos que utilizam metais pesados, como Ir(III), Pt(II) e Os(II), são amplamente empregados (Minaev et al., 2014; To, Wan, et al., 2020; Xu et al., 2014). A utilização de metais do terceiro período dos metais de transição se deve à possibilidade destes induzirem um eficiente SOC entre os estados tripletos e singletos dos complexos formados (Yersin et al., 2011). Como consequência, complexos com esses metais apresentam um rápido ISC para tripletos de menor energia, na faixa de femtossegundos (10^{-15} s), possibilitando altas constantes de decaimento de fosforescência a partir destes estados (Hedley et al., 2008). Essa classe de materiais levou ao que chamamos atualmente de segunda geração de emissores, os fosforescentes, enquanto a primeira se baseava nos emissores fluorescentes. De fato, complexos como por exemplo o Ir(ppy)₃ (**10**, ppy = 2-fenilpiridinato), e o PtCIDFDPBC (**11**, DFDPBC = 3,5-difluor-2,6-di(piridin-2-il)benzen-1-ido) (Figura 8), resultaram em OLEDs com quase 100% de eficiência quântica interna (Adachi et al., 2001; G. Li et al., 2019b; Yersin, 2008). Contudo, um dos desafios fundamentais na fabricação de OLEDs, é a substituição desses metais raros utilizados por materiais facilmente disponíveis sem perda de eficiência (Volz, 2016; Hartmut Yersin, 2019).

Figura 8 - Exemplos de complexos com metais pesados aplicados à OLEDs.



Fonte: Adaptado de Xu et al. 2014.

Na última década a reconversão de éxcitons de tripleto em fótons tem sido explorada a partir da fluorescência atrasada, principalmente o TADF (Bizzarri, Hundemer, et al., 2018; G. Hong et al., 2021; S. Wang et al., 2020b). Diferentemente dos materiais fosforescentes, em que ambos os éxcitons de singleto e tripleto são convertidos em éxcitons de tripleto emissores, nos materiais com TADF esses são convertidos em éxcitons de singleto, em sua maioria. Assim, os materiais com TADF, similarmente aos fosforescentes, podem apresentar eficiência máxima de eletroluminescência (Liu et al., 2018; Yersin, 2019). Outrossim, além do custo reduzido, os materiais com TADF apresentam emissões com menor tempo de vida, o que em geral reduz processos desfavoráveis, como a aniquilação tripleto-triplet² e a eficiência *roll-off* em dispositivos (Murawski et al., 2013).

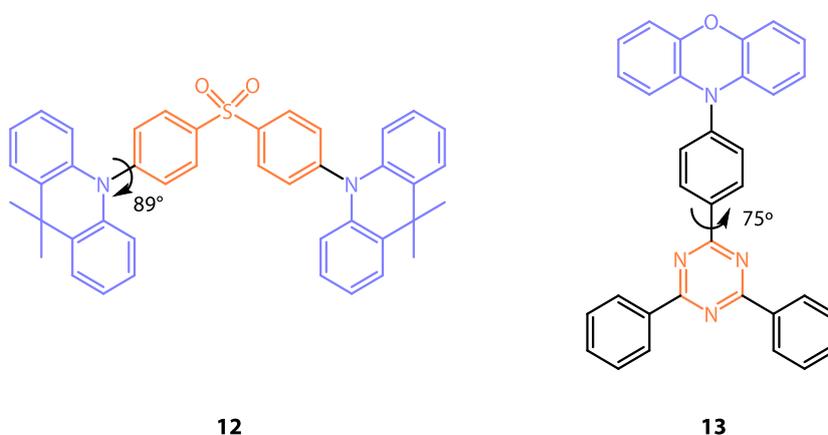
Duas classes de materiais são amplamente conhecidas por apresentar TADF. A primeira classe de materiais é baseada em moléculas puramente orgânicas com um grupo doador e um aceitador necessariamente com alta ortogonalidade, como apresentadas na Figura 9 (Wong & Zysman-Colman, 2017; Yang et al., 2017; Chen et al., 2018; Liu et al., 2018). Neste caso, em geral, quanto maior a ortogonalidade das unidades doador-aceitador menor o $\Delta E(S_1 - T_1)$. Porém, variações do ângulo entre o doador-aceitador em função do meio ocorrem, e podem levar a grandes variações do $\Delta E(S_1 - T_1)$ e em alguns casos até extinguir o mecanismo de TADF. A rigidez estrutural da molécula pode impedir tais variações, porém isso usualmente eleva os custos e o número de etapas de síntese para obtenção destes emissores.

A segunda é baseada em complexos de metais (G. Li et al., 2019b), como Cu(I) e Ag(I), que podem também apresentar um pequeno $\Delta E(S_1 - T_1)$ e emissões eficientes pelo mecanismo de TADF (Hamze, Shi, et al., 2019a; Hsu et al., 2011a; To, Cheng, et al., 2020; L. Yang, Kim, et al., 2019). Eles se destacam, pois diferentemente das moléculas puramente orgânicas, possuem menor variação do $\Delta E(S_1 - T_1)$ em diferentes meios. Para esses complexos, o processo de ISC é rápido suficiente (na ordem de picossegundos para os complexos de Cu(I)) de modo que, em geral, eles não apresentam fluorescência regular como mecanismo competitivo (Bäppler et al., 2017a; Bergmann, Hedley, et al., 2016; Hamze, Shi, et al., 2019a; Katayama et al., 2019; Tschierlei et al., 2014). Ainda, o SOC entre os estados de menor energia, é muito mais

² Em dispositivos onde a emissão se baseia no TTA, como os OLEDs azuis de pireleno, esse processo é favorável.

significativo do que para os materiais puramente orgânicos, possibilitando um caminho adicional de desativação, o da fosforescência, permitindo tempos de vida menores do que os materiais orgânicos (Bizzarri et al., 2018; T. Huang et al., 2018; Li et al., 2019). O interesse no cobre se deve em especial, a este metal ser abundante na crosta terrestre o que reduz o custo dos dispositivos fabricados. Além disso, uma diversidade de possibilidades estruturais pode ser obtida, com processos de síntese rápidos e de alto rendimento.

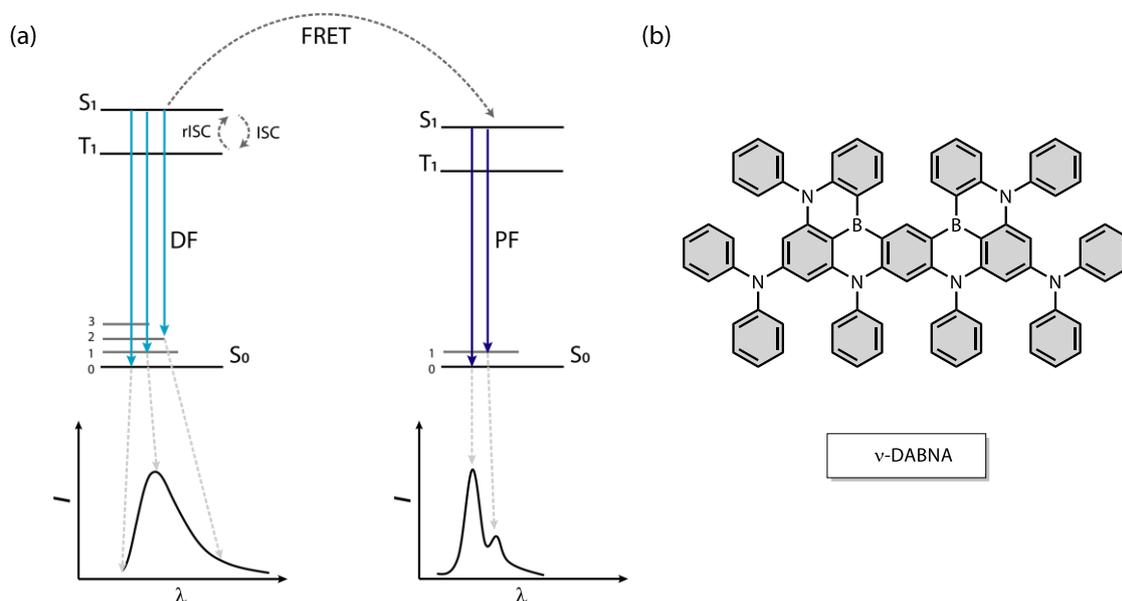
Figura 9 - Exemplos de moléculas puramente orgânicas que apresentam TADF. Os grupos em azul são doadores e os em laranja são retiradores.



Fonte: Adaptado de Liu et al. 2018.

Os emissores pelo mecanismo de TADF são capazes de contornar o problema de emissão no azul eficiente e estável e de longos tempos de vida (Yersin, 2019), observados em emissores fosforescentes. Entretanto, a emissão desses compostos usualmente decorre de um estado CT e intrinsecamente possui baixa pureza de cor devido ao acoplamento vibrônico. A necessidade de uma maior pureza de cor levou ao desenvolvimento dos OLEDs da quarta geração (G. Hong et al., 2021). Nestes, o emissor de TADF ainda é utilizado para reconversão dos éxcitons de tripleto, porém ao invés de um filme binário (emissor TADF e matriz), um filme ternário é utilizado. O terceiro componente é um emissor com uma largura de pico de emissão menor que 40 nm, o que permite obtenção de OLEDs com alta pureza de cor (Chan et al., 2021; Kondo et al., 2019). O mecanismo de emissão de um OLED da quarta geração é apresentado na Figura 10a.

Figura 10 – (a) Mecanismo de funcionamento de um OLED da quarta geração. (b) Exemplo de emissor com pico de emissão estreito utilizado para OLEDs da quarta geração.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para um OLED da quarta geração, o emissor de TADF é excitado e reconverte todos os éxcitons de tripleto para singleto. Após o emissor TADF transfere energia por um processo de Förster (FRET) para o outro emissor, que então decai ao estado fundamental (Chan et al., 2021). O resultado desse processo é um pico de emissão estreito e com tempo de vida muito similar ao emissor de TADF. Esse mecanismo atualmente resultou em OLEDs azuis com eficiência muito acima dos comerciais e com alta pureza de cor para o azul. O emissor da quarta geração mais comum (v-DABNA, **14**) está apresentado na Figura 10b. Atualmente, poucos dispositivos da quarta geração foram reportados na literatura, nenhum contendo complexos de cobre(I) como emissor.

2.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE(I)

As características singulares de emissão dos complexos de Cu(I) em relação aos demais complexos de metais da primeira série dos metais de transição se deve principalmente a configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}$ do átomo de cobre. Neste estado de oxidação, os orbitais $3d$ totalmente preenchidos no estado fundamental, impossibilitam processos decorrentes de transições do tipo $d-d$ (Bizzarri et al., 2018). Desta forma os

complexos de Cu(I) têm apresentado potencial para diversas aplicações, como em dispositivos optoeletrônicos (Barbieri et al., 2008; Deaton et al., 2010; Z. Liu et al., 2011; Tao et al., 2014; Wallesch et al., 2014; Xu et al., 2014; Qisheng Zhang et al., 2012), sensores (Smith et al., 2010; Smith & Mann, 2012), fotossensibilizadores (J. Huang et al., 2012; Lazorski & Castellano, 2014; Sandroni et al., 2013, 2014, 2016) e fotocatalise (Yuan et al., 2012; Baralle et al., 2013; Khnayzer et al., 2013; Wen et al., 2013).

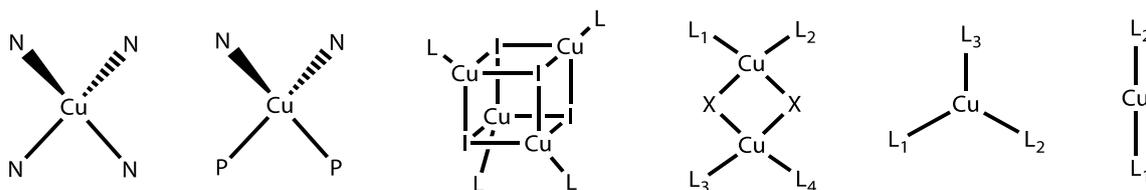
As propriedades luminescentes de complexos de Cu(I) foram sistematicamente estudadas a partir dos anos 1980. McMillin, um dos pioneiros na área, estudou uma série de complexos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ e também a primeira estrutura de complexo heteroléptico de Cu(I), o complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**15**, PPh_3 = trifenilfosfina), que apresentou tempo de vida de nanosegundos em etanol à 77 K (Kirchhoff et al., 1985). A partir de estudos com os complexos de diimina a emissão proveniente de um estado de CT que envolvia o metal e a diimina foi proposta. Ainda, a partir das observações nestes complexos foi onde propuseram o processo de pseudo-Jahn-Teller, que será discutido abaixo, e utilizando os dados de tempo de vida em função da temperatura, que a emissão dos estados de transferência de carga metal ligante (MLCT, do inglês *metal-to-ligand charge-transfer*) $^1\text{MLCT}$ e $^3\text{MLCT}$ era termicamente dependente, condizente com um mecanismo de TADF (Blaskie & McMillin, 1980; Blasse & McMillin, 1980; Cuttell et al., 2002; Kuang et al., 2002; McMillin et al., 1985; McMillin & McNett, 1998; Palmer & McMillin, 1987).

No mesmo período, os complexos luminescentes de Cu(I) do tipo cubanos $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{L}_4$ (L=derivados de piridina) foram explorados pelo grupo de Ford (Kyle et al., 1991). Estes complexos apresentaram outros dois tipos de estado excitado em estado sólido, os estados centrados no cluster (CC, do inglês *cluster centered*), observados quando a distância dos centros de Cu(I) era menor que a soma dos seus raios de van der Waals, e os provenientes da transição de transferência de carga dos orbitais de caráter não ligante do haleto para os π^* da piridina (XLCT, do inglês *halide-to-ligand charge-transfer*). Ambos trabalhos, de McMillin e de Ford, serviram como inspiração para todas as outras estruturas desenvolvidas desde então.

Atualmente a classe mais explorada é a dos complexos tetraédricos com ligantes diimina e difosfinas, $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P})_2]^+$ ou $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P}_2)]^+$ (Lavie-Cambot et al., 2008; Linfoot et al., 2014; Mara et al., 2015; Sandoval-Pauker et al., 2022; Y. Zhang et al., 2018a). Entretanto, outras estruturas tetracoordenadas como dos complexos com fosfinas mistas ($\text{P}^{\wedge}\text{N}$) (Zink et al., 2013), binucleares com haleto ligados em ponte com o core $\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2$ (X. Li et al., 2019; Z. Liu et al., 2014; Tsuge et al., 2016a, 2016b) e os

clusters $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$ (Cariati et al., 2016; Kyle et al., 1991; Mazzeo et al., 2014; Peng et al., 2010), conhecidos como cubanos também são populares (Figura 11). Entretanto, como os complexos binucleares ou clusters, podem apresentar estados excitados ^3CC , o que impediu grande parte do desenvolvimento destes para aplicações ópticas, por exemplo, a alta eficiência e a emissão em regiões de maior energia (Yersin, 2019). Ademais, a grande maioria desses complexos possuem baixas temperaturas de degradação (Deaton et al., 2010), oxidam com maior facilidade, são pouco solúveis, possuem menor rigidez estrutural reduzindo o rendimento quântico de emissão e, em geral, a ligação dos haletos em ponte nesses complexos não é muito estável, de modo que também podem dissociar em solução com maior facilidade. Desta forma, essas características restringiram seu desenvolvimento e aplicações optoeletrônicas quando comparados aos materiais diimina-difosfina.

Figura 11 – Possibilidade estruturais para os complexos de Cu(I) comumente descritas na literatura.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

As estruturas tricoordenadas (Krylova et al., 2014; Leitzl et al., 2014; C. Shi et al., 2018) e as lineares tem atraído atenção nos últimos anos, já que podem reduzir processos de distorção da geometria no estado excitado (Elie et al., 2016a; Gernert et al., 2017; Hossain et al., 2021; J. Huang et al., 2012; Lotito & Peters, 2010a; Osawa, 2014; S. Shi et al., 2019) presentes em complexos tetracoordenados, o que será discutido na sequência. Assim, tal versatilidade estrutural dos complexos de Cu(I) resulta em complexos com uma vasta faixa de emissão por todo a região do visível e com propriedades fotofísicas variadas.

O átomo de cobre possui uma constante de SOC, $\xi_{\text{Cu}} = 851 \text{ cm}^{-1}$, o que é suficiente para facilitar o processo de ISC (Nitsch et al., 2015; Siddique et al., 2003). Porém, em contraste com os metais pesados, o SOC nos complexos de cobre é menos eficiente. Por exemplo, valores de ZFS entre $5\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$ são encontrados para estes complexos (Hofbeck et al., 2015; Leitzl et al., 2013, 2014; Schinabeck, Leitzl, et al., 2018; Schinabeck, Rau, et

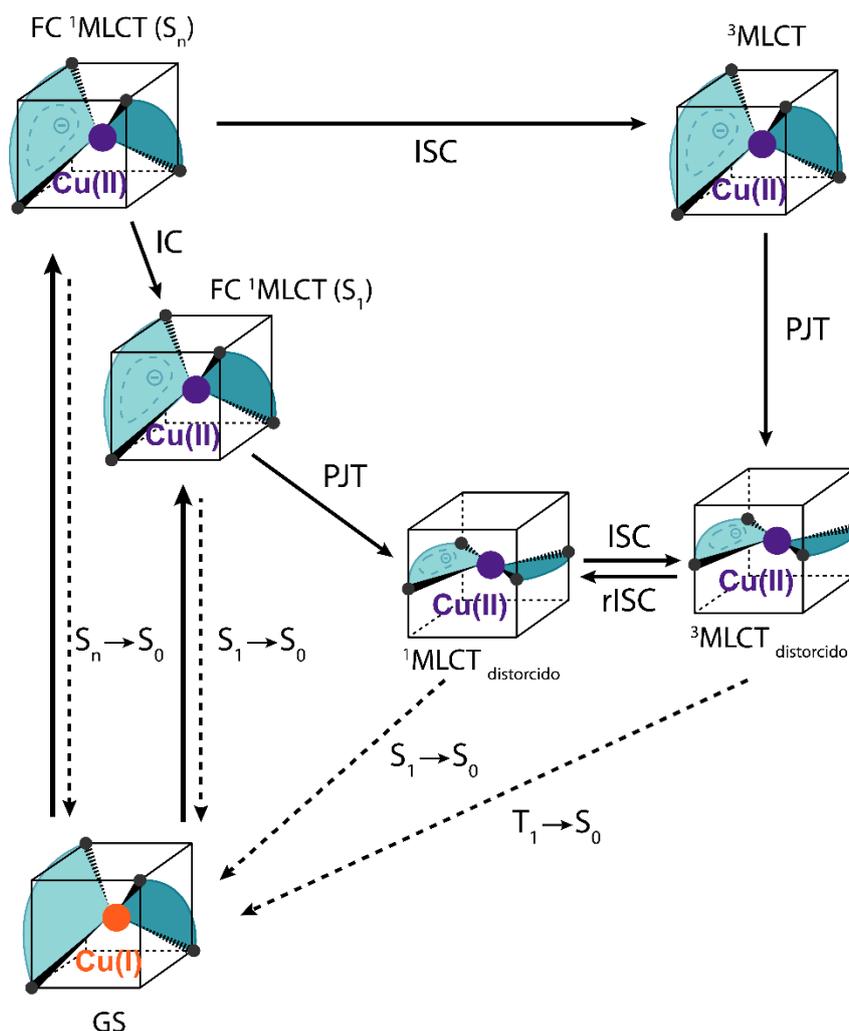
al., 2018, 2018; Schinabeck et al., 2019). Conseqüentemente, a fosforescência apresentada por complexos desse metal possui tempos de vida muito mais longos (Czerwieniec et al., 2016; Yersin, 2019). Entretanto, na grande maioria dos complexos de Cu(I) a diferença de energia entre o primeiro estado singleto excitado e o primeiro estado tripleto é pequena, em geral $\Delta E(S_1 - T_1) < 1000 \text{ cm}^{-1}$. Essa característica resulta em eficientes emissores baseados em complexos de Cu(I) pelo mecanismo de TADF, combinado ou não com a fosforescência, o que é comparável (em muitos casos superior) aos complexos ciclometalados de metais pesados (Chen et al., 2013; Czerwieniec & Yersin, 2015).

Apesar das características que fariam do Cu(I) um emissor ideal, dentro das estruturas conhecidas, como mencionado anteriormente, a maioria dos complexos de Cu(I) possuem geometrias tetraédricas. Devido ao mecanismo de emissão dos complexos de Cu(I) tetraédricos, eles são submetidos a distorções da geometria no estado excitado. Em decorrência desta mudança de geometria, o aumento do decaimento não radiativo pode levar a uma redução significativa do rendimento quântico dos compostos de interesse (Felder et al., 2001).

2.4.1 Mecanismo de emissão dos complexos tetraédricos de Cu(I)

A excitação dos complexos tetraédricos de Cu(I), na sua maioria de caráter MLCT, gera um estado transiente de mesma multiplicidade onde o centro metálico se encontra oxidado, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})(\text{L})]^+ \rightarrow [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{L})]^+$, com geometria de acordo com o princípio de Franck-Condon (FC $^1\text{MLCT}$), conforme Figura 12. Os processos não radiativos de IC e ISC seguidos por processos de relaxação vibracional conduzem a espécie excitada aos menores níveis vibracionais do estado excitado, S_1 e T_1 , respectivamente (Bäppler et al., 2017a; Bergmann, Hedley, et al., 2016; Hamze, Shi, et al., 2019a; Iwamura et al., 2014; Strocio et al., 2019; Tschierlei et al., 2014). Como consequência do estado transiente de Cu(II), um sistema d^9 , o processo conhecido como pseudo-Jahn-Teller (PJT) tende a distorcer a geometria do estado excitado para um sistema achatado (ou distorcido), ou seja, uma geometria entre um tetraedro perfeito e tendendo a um sistema quadrado planar (Grupe et al., 2020). Por último, os estados com geometria achatada, decaem ao estado fundamental, por processos radiativos ou não radiativos (Mara et al., 2015; Y. Zhang et al., 2018).

Figura 12 - Mecanismo para emissão dos complexos tetraédricos de Cu(I).



Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2018.

Considerando o mecanismo de emissão dos complexos de cobre(I) é necessário discutir três pontos no contexto deste trabalho: (1) como ocorre o SOC entre os estados de MLCT e como controlar o mesmo, já que ambos mecanismos de desativação de TADF e fosforescência, presentes nesses complexos dependem do mesmo; (2) como reduzir o processo de PJT, já que ele favorece os processos não radiativos; (3) como obter uma emissão na região do azul, baseado nas transições de MLCT dos complexos de Cu(I).

2.4.2 O SOC entre os estados $^1\text{MLCT}$ e $^3\text{MLCT}$ em complexos de Cu(I) e a relação com a geometria tetraédrica

Se levarmos em consideração que (i) os elementos de matriz do SOC (SOCME) são dominados pela contribuição dos orbitais d do metal (e os orbitais π ou π^* dos ligantes

orgânicos são pouco relevantes), (ii) apenas integrais de um centro sobre o átomo de cobre com alta constante de SOC e (iii) um orbital d não pode ser acoplado com ele mesmo, obtém-se a relevância do SOC para o caminho da fosforescência (Czerwieńec et al., 2016). De acordo com esse modelo, os estados S_1 e T_1 ambos MLCT majoritariamente com a mesma configuração $d_1 \rightarrow \pi^*$, devem possuir um SOCME negligenciável. Porém o SOC entre o T_1 com estados como o S_2 e S_3 são decorrentes de transições do tipo MLCT, que em geral, envolvem outro orbital d (nomeado d_2), deve induzir permissividade para a transição radiativa da fosforescência. Nesse sentido podemos escrever a transição radiativa do tripleto de acordo com a Equação 32:

$$k({}^3(d_1\pi^*)_{+1}^{SOC}) \approx \left\{ \frac{\langle {}^1(d_2\pi^*) | \mathbf{H}_{SOC} | {}^3(d_1\pi^*)_{+1} \rangle}{E({}^3(d_1\pi^*)_{+1}) - E({}^1(d_2\pi^*))} \times \langle S_0 | \boldsymbol{\mu} | {}^1(d_2\pi^*) \rangle \right\}^2 \quad \text{Equação (32)}$$

A expressão acima claramente demonstra a importância de diferentes orbitais d envolvidos nas transições de menor energia para os complexos de Cu(I). No entanto, os SOCME entre estados como por exemplo o S_1 e o T_1 não são zero, e conseqüentemente sua constante de decaimento não desprezível resulta desse acoplamento. Isso se deve aos estados não serem gerados por uma transição pura, por exemplo, de acordo com a teoria da perturbação um estado ${}^3(d_1\pi^*)_{+1}^{SOC}$ é descrito de acordo com a Equação 33:

$$E[{}^3(d_1\pi^*)_{+1}^{SOC}] = E[{}^3(d_1\pi^*)] + \frac{\{ \langle {}^1(d_2\pi^*) | \mathbf{H}_{SOC} | {}^3(d_1\pi^*)_{+1} \rangle \}^2}{E({}^3(d_1\pi^*)_{+1}) - E({}^1(d_2\pi^*))} \quad \text{Equação (33)}$$

Desta forma o acoplamento entre todos os estados de menor energia induzem o caminho da fosforescência. Nesse caso, o acoplamento entre os estados de MLCT depende intrinsecamente da diferença de energia entre os orbitais d do metal. Se a energia dos orbitais d_1 e d_2 for próxima, os estados ${}^{1,3}(d_1\pi^*)$ e ${}^{1,3}(d_2\pi^*)$ também possuem energia muito próxima e assim um maior SOC entre esses estados é esperado e uma maior constante radiativa. Por outro lado, se a diferença entre os orbitais d_1 e d_2 for grande, uma menor constante radiativa é esperada (Yersin et al., 2011). Desta forma, como no caso dos complexos de cobre, geralmente o HOMO e HOMO-1 são majoritariamente orbitais $d\pi$ do cobre em uma geometria tetraédrica, comumente na literatura se relaciona a diferença de energia entre esses orbitais com a constante radiativa, pela da Equação 34:

$$k_{\text{Phosp}} = \text{constante} \{ \Delta E(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - n)) \}^{-2} \quad \text{Equação (34)}$$

onde n geralmente é 1, ou o número do orbital abaixo do HOMO que possui contribuição majoritária do um orbital d do cobre.

Considerando a discussão acima, a distorção do tetraedro em complexos de cobre(I) é extremamente importante quando consideramos o SOC entre os estados de menor energia. De acordo com Nazaki (2003), para uma geometria mais próxima de um tetraedro os orbitais d do cobre possuem uma energia muito próxima e um alto SOC é esperado (Siddique et al., 2003). Por outro lado, quando mais distorcido em direção ao quadrado planar, maior a diferença entre esses orbitais e menor o SOC.

Como apresentado acima, na maioria dos complexos de cobre(I) o SOC entre os estados de menor energia é dominado pela constante de SOC do átomo de cobre, o que geralmente resulta em caminhos de fosforescência com um tempo de vida acima de 0,1 ms. Uma estratégia para aumentar o SOC em complexos de Cu(I) é introduzir haletos coordenados ao átomo de cobre, como por exemplo o átomo de iodo ($\zeta = 5069 \text{ cm}^{-1}$). O efeito interno do átomo pesado contribui para o SOC e para aumentar a probabilidade de transição entre estados de distinta multiplicidade (Farias et al., 2020). Entretanto, mesmo empregando essa estratégia, poucos emissores de Cu(I) com tempos de vida de fosforescência curto são encontrados atualmente, mesmo com haletos coordenados, e a relação entre estrutura e SOC pouco explorada.

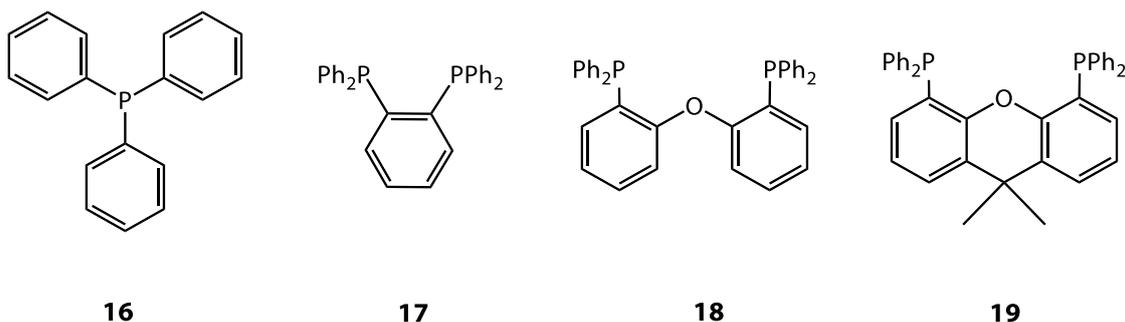
2.4.3 Diversidade ligantes utilizados nos complexos de Cu(I) e sua influência propriedades luminescentes

Desde os primeiros trabalhos envolvendo complexos de Cu(I), um grande número de trabalhos tem utilizado diferentes ligantes diiminas e fosfinas no intuito de modular as suas propriedades luminescentes.

As fosfinas foram empregadas nos complexos de Cu(I) devido à possibilidade de melhorar as suas propriedades fotofísicas, a estabilidade eletroquímica e térmica dos complexos. Fosfinas como PPh₃ (**16**), POP (**18**), Xantphos (**19**) e derivados (Figura 13) são reconhecidas por aumentar a rigidez dos compostos, o que fornece uma eficiente estratégia para reduzir o decaimento não radiativo (Czerwieniec et al., 2016; D. Liang et al., 2016). Observou-se que o aumento da rigidez da fosfina e seu ângulo de mordida são fatores importantes no controle das propriedades de emissão. Em geral, elas reduzem o

processo de PJT (Zhang et al., 2018), o que 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 uma redução de duas vezes da constante não radiativa (K. Zhang, 2014). Czerwieniec e colaboradores (2016) também mostraram que fosfinas com maior rigidez possuem impacto significativo na constante não radiativa para os complexos de Cu(I), onde valores entre 10^7 até 10^4 s⁻¹ foram obtidos com variações da rigidez (Czerwieniec et al., 2016b). As difosfinas também podem ser utilizadas para modular outras propriedades de emissão devido ao seu caráter π -aceptor (Y. Zhang et al., 2018a). Entretanto, a diversidade de fosfinas encontradas é baixa, comparado com as diiminas, e sua contribuição na modulação de cor pouco explorada (Igawa et al., 2013; P. Liang et al., 2018; Toigo et al., 2021).

Figura 13 - Fosfinas utilizadas em complexos de Cu(I), ordenadas de menor para maior rigidez da esquerda para a direita. Ph = fenil.



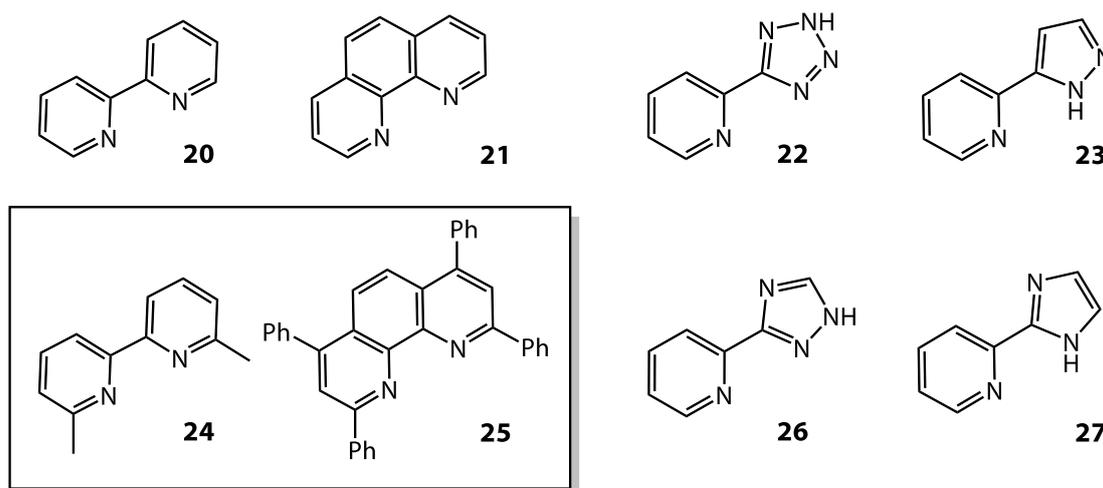
Fonte: Adaptado de Czerwieniec et al., 2016.

Ligantes derivados da fenantrolina, bipyridina, contendo derivados de pirazóis e tetrazóis são os mais utilizados para modular a carga e propriedades fotofísicas dos emissores de Cu(I) (Figura 14) (Bergmann et al., 2013; He et al., 2017; Lan & Wang, 2018; Y. Zhang et al., 2018a). A possibilidade de modular as propriedades fotofísicas com diiminas se deve à emissão resultante do estado de MLCT, o qual na sua grande maioria envolve os orbitais π^* das diiminas.

Uma das tendências gerais sobre propriedades fotofísicas que pode ser facilmente modulada variando a diimina é relacionada à região de emissão no espectro eletromagnético. Como o grau de conjugação da diiminas, em geral, reduz a energia dos orbitais π^* da mesma, a energia da MLCT pode ser modulada através desta característica (Heberle et al., 2017; Y. Zhang et al., 2018). Dessa forma, complexos com diferentes

diiminas que possuem emissão do azul até o infravermelho próximo já foram reportados (Czerwieniec et al., 2016; Gernert et al., 2020; Hupp et al., 2017; Weber et al., 2016; Y. Zhang et al., 2018). Particularmente nesses casos já foi demonstrado que aumentar o sistema π envolvido na MLCT aumenta o momento de dipolo de transição. Outra característica usualmente observada é que derivados rígidos destes ligantes (**24** e **25** destacados na Figura 14) também se mostraram efetivos no controle do processo de PJT e, assim, o rendimento quântico. Em geral, quanto maior a rigidez promovida pelo ligante e maior a energia do estado emissor, maior o rendimento quântico, já que ambos fatores desfavorecem a constante não radiativa. Por exemplo, substituir a 1,10-fenantrolina no complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})]^+$ pela 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina aumenta o rendimento quântico de emissão em diclorometano em 84 vezes, além de reduzir o deslocamento de Stokes resultante do PJT, onde a emissão do primeiro ocorre com $\lambda_{\text{máx}} = 700 \text{ nm}$ e o segundo em $\lambda_{\text{máx}} = 570 \text{ nm}$.

Figura 14 - Ligantes N-heterocíclicos utilizados em complexos de Cu(I). Ph = fenil.



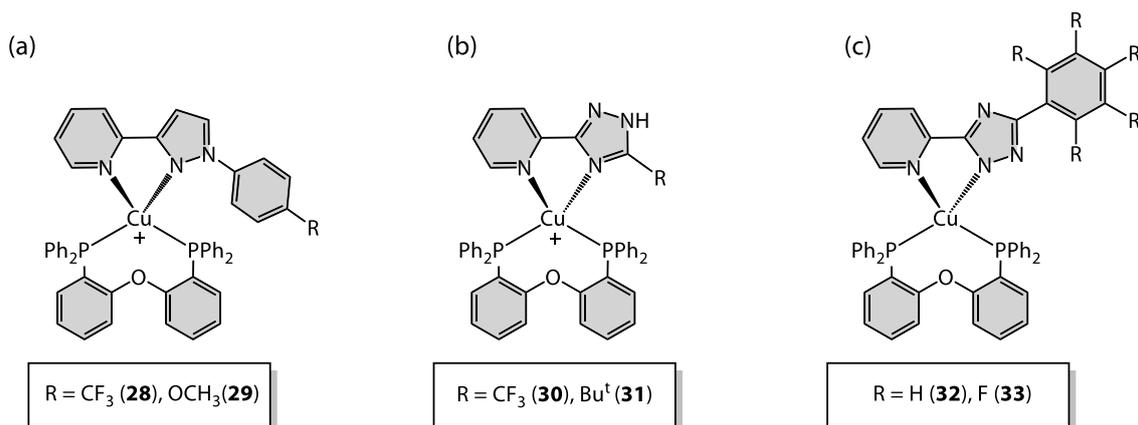
Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2018.

A adição de grupos doadores e retiradores nas diiminas, também pode ser utilizada para modular a região de emissão dos complexos de cobre. Em relação a estes, observou-se em muitos casos que a presença de grupos doadores tende a instabilizar o LUMO e promover um deslocamento hipsocrômico do máximo de emissão, enquanto grupos retiradores promovem o efeito contrário sobre o LUMO e um deslocamento batocrômico (Min et al., 2010; Y. Zhang et al., 2018). Isso pode ser evidenciado no trabalho de Zang e colaboradores (2015), onde no ligante derivado de pirazol (Figura 15a), a substituição

de um grupo trifluormetano (**28**) por metóxi (**29**) levou a um deslocamento de $\lambda_{m\acute{a}x} = 505$ nm para $\lambda_{m\acute{a}x} = 495$ nm do máximo de emissão dos complexos de Cu(I) (Zhang et al., 2015). O mesmo pode ser observado em outros *N*-heterocíclicos, como os propostos por Chen (2013) e por Sun (2016), apresentados na Figura 15b e c, respectivamente. Para estes trabalhos a tendência de deslocamento para o azul com o grupo *terc*-butil (**31**) foi observado por Chen (Chen et al., 2013), enquanto Sun observou que o aumento do número de átomos de flúor no ligante (**33**) desloca a banda de emissão de $\lambda_{m\acute{a}x} = 555$ nm (sem flúor) para $\lambda_{m\acute{a}x} = 585$ nm (com cinco átomos de flúor) (Sun et al., 2016). Weber (2017) demonstrou uma tendência linear entre o parâmetro σ_p de Hammett para complexos de Cu(I) contendo o ligante Xanthphos e derivados da bipyridina contendo os grupos metóxi e metil. O deslocamento para o azul com o aumento do caráter doador foi seguido de um aumento do rendimento quântico e do tempo de vida para esses complexos (Weber et al., 2017). A relaao entre ligantes com o tempo de vida e $\Delta E(S_1 - T_1)$ não é tão previsível, devido à complexidade dos parâmetros envolvidos no TADF, PF e na fosforescência.

Em suma, mesmo considerando as inúmeras estruturas de complexos de Cu(I) já encontradas na literatura, ainda existem muitas possibilidades na busca de emissores eficientes. O principal desafio atualmente se refere principalmente a emissões na região do azul, que são de particular interesse para aplicaoes em OLEDs.

Figura 15 - Complexos de cobre(I) com ligantes *N*-heterocíclicos.

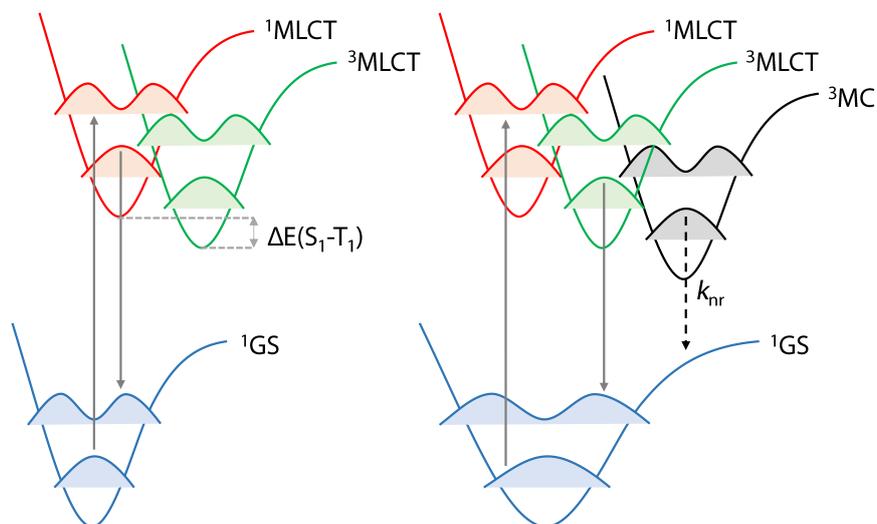


Fonte: Adaptado de Chen et al., 2013; Zhang et al., 2015; Sun et al., 2016.

2.4.4 Complexos de Cu(I) com emissão na região do azul

No contexto dos materiais aplicados à OLEDs, emissores na região do azul baseados em complexos fosforescentes de metais pesados com configurações eletrônicas d^6 e d^8 são um desafio. Isso decorre na natureza do estado excitado para esses complexos onde, geralmente, estados eletrônicos centrados no metal (MC, do inglês *metal-centered*) comumente estão encobertos pelas transferências de carga, ou com energias muito próximas (Y. Liu et al., 2016; Q.-C. Zhang et al., 2019). Assim, se o estado MC for acessível termicamente, o estado excitado pode ser altamente desativado de forma não radiativa. Em contrapartida, os complexos d^{10} como o Cu(I) oferecem uma alternativa (Hsu et al., 2011b), já que transições MC não são possíveis no estado fundamental, conforme apresentado nas curvas de energia potencial para tais complexos na Figura 16.

Figura 16 – Curvas de energia potencial para o estado fundamental e possíveis estados excitados para complexos de Cu(I) (esquerda) e de sistemas com a camada d semipreenchida (direita).

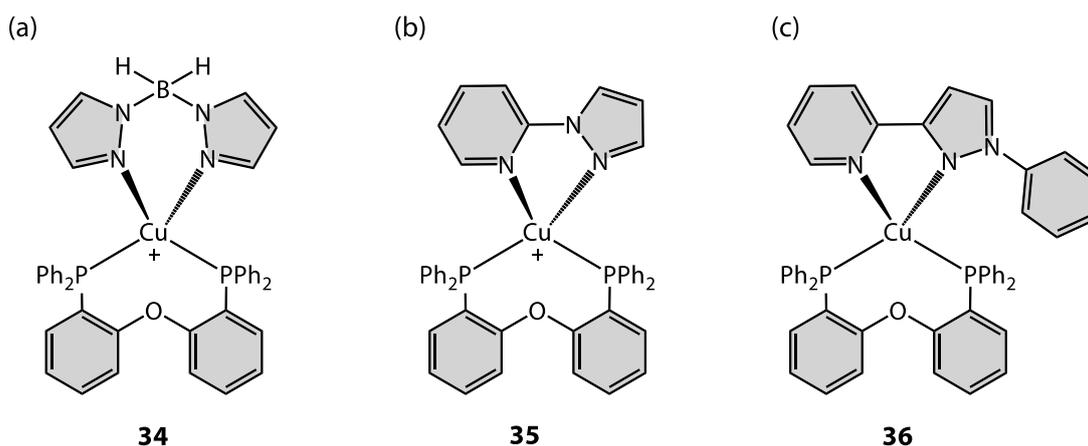


Fonte: Adaptado de Liu et al., 2016.

As primeiras estruturas exploradas para complexos de Cu(I) com emissão na região do azul foram dos complexos heterolépticos com difosfinas, como o POP e diiminas como moduladores da cor. Yersin e colaboradores (2011) sintetizaram o complexo com o ligante bis(1*H*-pirazol-1-il)borodihidreto, com emissão em $\lambda_{m\acute{a}x} = 436$ nm e um rendimento quântico de 0,45 no estado sólido à temperatura ambiente (34, Figura 17a) (Czerwieniec et al., 2011). Outros complexos com derivados do mesmo

ligante também exibiram a emissão na região do azul (Igawa et al., 2013; Czerwieniec & Yersin, 2015), o que foi atribuído a alta energia do LUMO quando empregado uma diimina pouco conjugada e fosfinas fluoradas. No mesmo sentido, outros ligantes derivados de pirazóis foram desenvolvidos. O complexo com o ligante 2-(1*H*-pirazol-1-il)piridina e POP apresentou um $\lambda_{m\acute{a}x} = 490$ nm com rendimento quântico de 0,02 e tempo de vida de 20 μ s à temperatura ambiente (**35**, Figura 17b) (Chen et al., 2013). Já o complexo com (6-metil-2-(1-fenil)-1*H*-pirazol-3-il)piridina, apresentou um $\lambda_{m\acute{a}x} = 464$ nm, rendimento quântico de 0,42 e tempo de vida de 41 μ s (**36**, Figura 17c) (Qing Zhang et al., 2015). Estes os três exemplos demonstram a utilização de ligantes derivados de pirazóis como forma de se obter um LUMO com alta energia e deslocar a emissão dos complexos de Cu(I) para a região do azul. Derivados de triazóis e tetrazóis também já demonstraram características semelhantes (Bergmann et al., 2018; Chi et al., 2014).

Figura 17 - Complexos contendo diiminas derivadas da unidade pirazol.

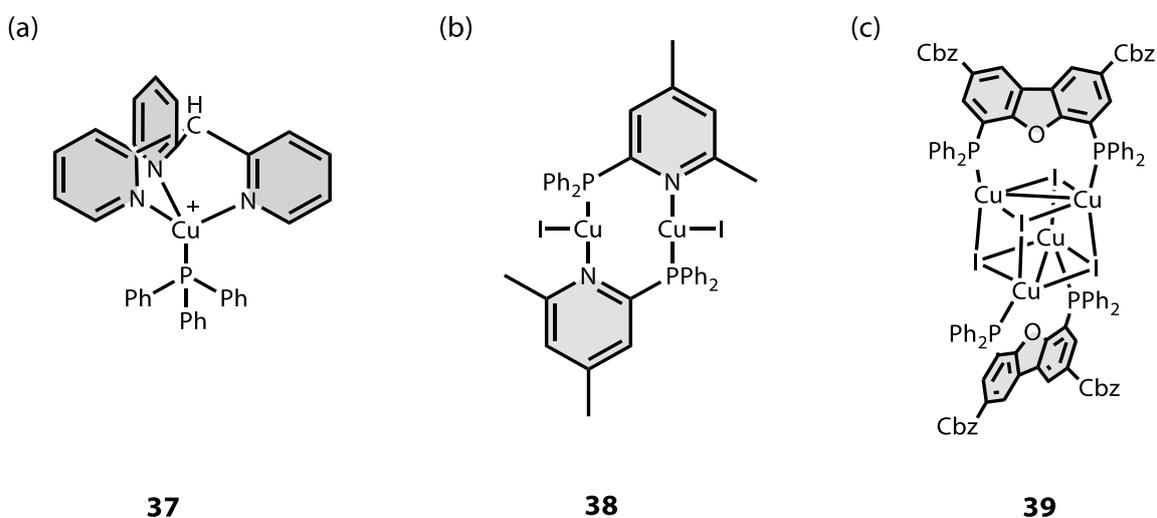


Fonte: Adaptado de Czerwieniec et al., 2011; Chen et al., 2013; Qing Zhang et al., 2015.

Sundermeyer e colaboradores (2015) desenvolveram um ligante tripodal derivado de piridina, o tris(2-piridil)metano, onde o complexo com este ligante e uma trifenilfosfina apresentou emissão no azul (**37**, Figura 18a) (Gneuß & Sundermeyer, 2015). Neste trabalho, os autores mostraram que a modulação da região de emissão e o rendimento quântico também são afetados significativamente pelo contra íon no caso de complexos carregados. Os resultados obtidos foram para o PF_6^- , um $\lambda_{m\acute{a}x} = 466$ nm e $\Phi = 0,43$, para o BF_4^- $\lambda_{m\acute{a}x} = 449$ nm e $\Phi = 0,20$ e para o BPh_4^- o $\lambda_{m\acute{a}x} = 452$ nm e $\Phi = 0,07$. Assim, além de reforçar a utilização de espécies com baixa conjugação na modulação da cor, como a piridina, também se ressalta a influência da geometria

molecular, que é alterada na presença de diferentes contra íons. Inspirados no trabalho de Sundermeyer, Yersin e Schinabeck (2018) utilizaram o mesmo ligante derivado da piridina e derivados rígidos de trifenilfosfina para reduzir o processo de PJT (Schinabeck & Yersin, 2018). A substituição do grupo fenil pôr *o*-toluil e *o*-butilfenil não deslocou significativamente o máximo de emissão dos complexos, mas o rendimento quântico com a fosfina com *o*-toluil foi de 0,86, enquanto para o fenil e *o*-butilfenil foi de 0,43 e 0,56, respectivamente.

Figura 18 – Exemplo de complexo com ligante tripodal (a), binuclear (b) e cluster (c).



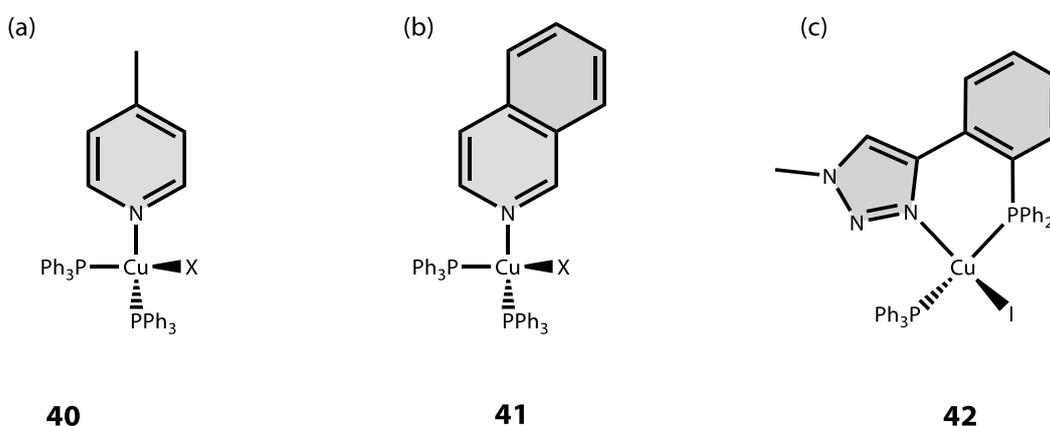
Fonte: Adaptado de Gneuß & Sundermeyer, 2015; Hofbeck & Yersin, 2015; Xie et al., 2019.

Na tentativa de desenvolver emissores eficientes baseados em complexos de Cu(I) neutros, as estruturas de complexos binucleares e os clusters foram exploradas. Em sua maioria, foram utilizados haletos como ligantes (geralmente ligados em ponte), aminas cíclicas monocoordenantes, difosfinas e/ou fosfinas mistas (Leitl et al., 2013; Zink, Bächle, et al., 2013; Zink, Bräse et al., 2013; Zink, Volz, et al., 2013; Hong et al., 2016; Liang et al., 2018; Schinabeck et al., 2018). Dentro dos complexos binucleares já reportados, o azul mais eficiente foi o de Yersin (2015) (Hofbeck & Yersin, 2015). A estrutura com uma fosfina mista e com iodeto coordenado (**38**, Figura 18b) apresentou um $\lambda_{m\acute{a}x} = 484$ nm com rendimento quântico de 0,72 à temperatura ambiente, um dos maiores para essa classe de compostos. No sentido dos clusters, as transições 3CC impossibilitaram por muito tempo se obter emissões no azul utilizando esse tipo de composto. Entretanto, Xie e colaboradores (2019) recentemente desenvolveram uma

estrutura onde fosfinas com grupos doadores foram utilizadas para suprimir a emissão de estados 3CC , o que possibilitou a obtenção de um cluster com emissão na região do azul (**39**, Figura 18c) (Xie et al., 2019), o que é pouco comum para tal classe de compostos (X.-L. Chen et al., 2016). Para ambas classes, os complexos binucleares e os clusters, o acoplamento spin-órbita aumentado pela presença dos haletos (geralmente Cl, Br e I) e da mistura de transições MLCT e XLCT, ou (M+X)LCT, possibilitou um processo de emissão pelo mecanismo de fosforescência com menor tempo de vida associado ao TADF à temperatura ambiente (Volz et al., 2013; Zink, Bächle, et al., 2013).

Levando-se em consideração à possibilidade do maior SOC entre os estados de menor energia resultante das transições (M+X)LCT dos complexos com haletos coordenados, complexos mononucleares começaram a ser desenvolvidos. O primeiro mononuclear com emissão no azul com um iodeto coordenado foi desenvolvido por Huang e colaboradores (2017). A estrutura de $[CuI(PPh_3)_2(4-NH_2py)]$ (**40**, Figura 19a) foi obtida com $\lambda_{m\acute{a}x} = 436$ nm e rendimento quântico de 0,37 em estado sólido (Huang et al., 2017). Utilizando a mesma estrutura, Wang (2019) empregou isoquinolina (**41**, Figura 19b) e na mesma região de emissão, $\lambda_{m\acute{a}x} = 454$ nm, o rendimento quântico foi próximo a 0,52 (L. Wang et al., 2019). Ainda, em uma estrutura muito similar, mas com fosfinas mistas (**42**, Figura 19c) a dependência da amina cíclica pouco conjugada também foi verificada neste tipo de composto por Zeng (2017), de modo que complexos com até 0,54 de eficiência foram obtidos (Zeng et al., 2017).

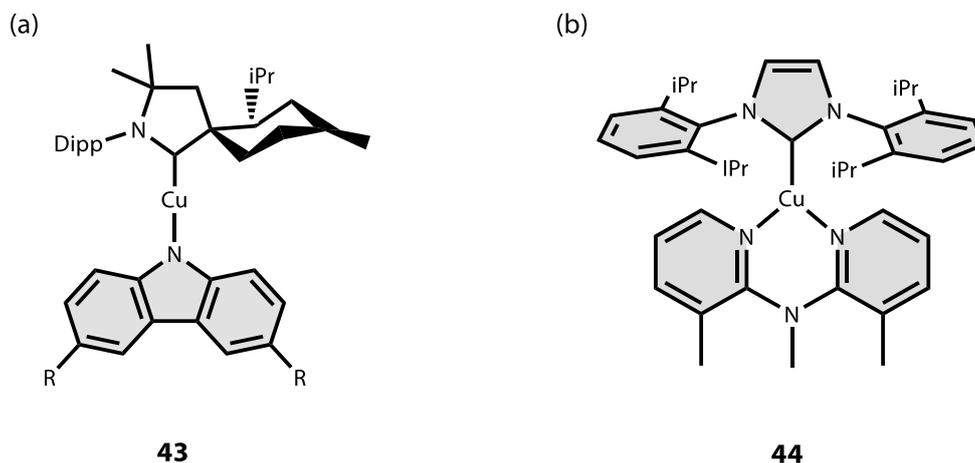
Figura 19 – Complexos mononucleares com haletos coordenados.



Fonte: Adaptado de Huang et al., 2017; Wang et al., 2019; Zeng et al., 2017.

A estrutura com emissão na região do azul explorada mais recentemente foi a dos complexos com carbeno e/ou amidetos coordenado ao centro de Cu(I) (Elie et al., 2017; Hamze et al., 2017; Hamze, Shi, et al., 2019; Hamze et al., 2020; Hossain et al., 2021; Lin et al., 2019; Lotito & Peters, 2010; Marion et al., 2014; S. Shi et al., 2019). Neste sentido, as estruturas lineares de Cu(I) são as que possivelmente têm apresentado os melhores resultados quando se trata da emissão na região do azul. Thompson e colaboradores (2019) desenvolveram uma estrutura de Cu(I) linear coordenado a uma amina e um carbeno de uma alquilamina cíclica (**43**, Figura 20a). A otimização de grupos na alquilamina cíclica possibilitou a obtenção de um complexo com emissão na região do azul com um rendimento quântico de fotoluminescência maior que $\Phi = 0,99$ e um tempo de vida de 2 a 3 μs (Hamze, Shi, et al., 2019). Na mesma linha, mas com complexos tricoordenados, outra série de complexos azuis de Cu(I) foi desenvolvida por Elie e colaboradores (2016), **44**, Figura 20b. A utilização de um ligante derivado de um carbeno e de uma dipiridilamina permitiu desenvolvimento de complexos carregados com rendimento quântico de até 0,86, porém com tempos de vida na ordem de 44 μs (Elie et al., 2016).

Figura 20 - Complexos derivados de carbenos. Dipp = 2,6-diisopropilfenil; iPr = isopropil.



Fonte: Adaptado de Elie et al., 2016; Hamze, et al., 2019.

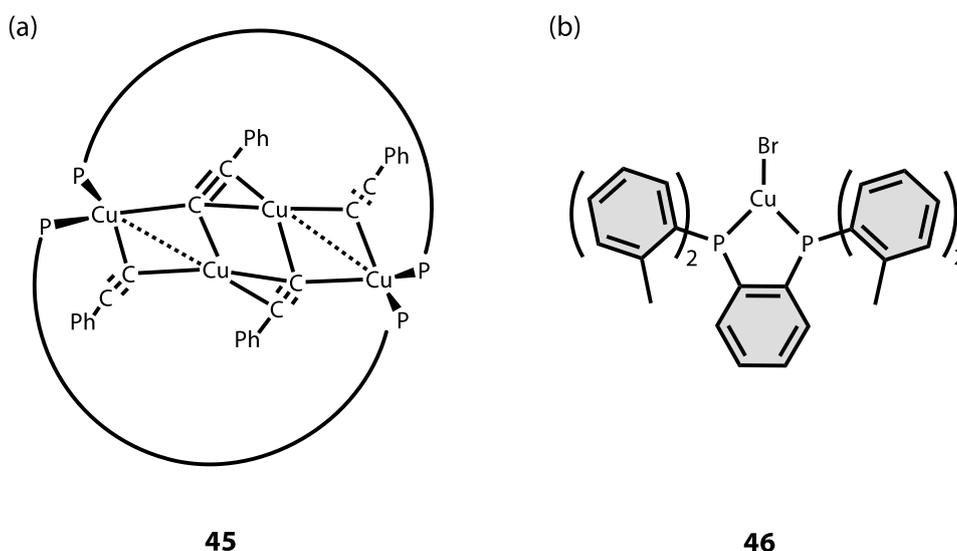
Apesar de diversas estruturas de complexos terem sido exploradas, poucos exemplos de complexos com emissão na região do azul de Cu(I) são encontrados e um número menor deles foi aplicado em dispositivos OLEDs. Isso decorre principalmente da dificuldade de síntese dos ligantes dos ligantes utilizados, como os derivados de

borohidreto que envolvem reações em alta temperatura com rendimento baixo ou de pirazóis e piridina obtidos com reações de acoplamento que também têm apresentado baixo rendimento. Ainda, no caso dos complexos lineares e tripodais, ambos ligantes e complexos possuem maior dificuldade relacionada à síntese. No caso dos clusters e complexos binucleares, a grande maioria apresenta baixa solubilidade em solventes comuns ou sensibilidade a temperatura, oxigênio e/ou luz. Ainda, na grande maioria dos exemplos citados é necessário condições inertes de síntese e armazenamento.

2.4.5 Desempenho eletroluminescente de complexos 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 $[\text{Cu}_4(\text{CCPh})_4\text{L}_2]$ [$\text{L} = 1,8\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{-}3,6\text{-dioxaoctane}$] (**45**, Figura 21a) apresentou na época fotoluminescência comparável ao Alq_3 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 (Dumur, 2015; X. Liu et al., 2016; Y. Liu, Yiu, et al., 2018; Ravaro et al., 2020; Tang et al., 2018; L. Yang, Xu, et al., 2019; Q. Zhang et al., 2012).

Figura 21 - Complexos de cobre(I) já aplicados em OLEDs.



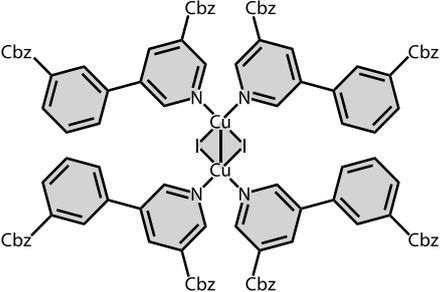
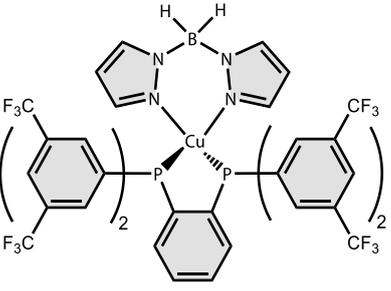
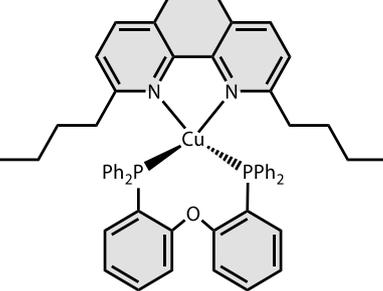
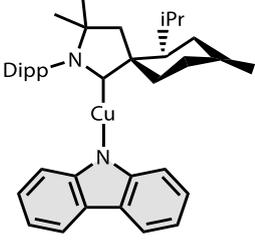
Fonte: Adaptado de Ma et al., 1999; Hashimoto et al., 2011.

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) (**46**, Figura 21b) foi estudada e o complexo CuBr(dtpb) foi aplicado em uma estrutura de dispositivo evaporado apresentando uma eficiência quântica externa (EQE)³ de 21,3%, valor próximo à complexos de Irídio ciclometalados comerciais (Hashimoto et al., 2011; Osawa et al., 2015). Outros complexos de Cu(I) aplicadas à OLEDs também resultaram em dispositivos extremamente eficientes (Igawa et al., 2012; Y. Liu, Yiu, et al., 2018; Volz et al., 2015; Wei et al., 2014; Q. Zhang et al., 2012), como os exemplos da Tabela 1.

No que se refere a dispositivos OLEDs baseados em complexos de cobre na camada emissora, os com emissão na região do azul e do amarelo são os mais escassos, principalmente na região do azul. A falta de emissores nesta região decorre do fato que mesmo considerando os exemplos citados anteriormente com emissão no azul, devido a MLCT que gera tal emissão ser dependente do meio, nas matrizes comumente utilizadas para esta região, os complexos apresentam um deslocamento batocrômico da banda de emissão. Os primeiros dispositivos que apresentaram emissão no azul foram publicados recentemente pelos grupos Xie (2019) e Hamze (2019). O dispositivo construído por Xie apresentou uma eficiência externa próxima a 8% e uma alta pureza de cor (Xie et al., 2019). Já o dispositivo de Hamze apresentou uma eficiência de 9% com emissão no azul (Hamze et al., 2019). Assim, busca-se estabelecer estruturas com alta estabilidade e/ou também obter um conjunto complexo-solução e evaporados adequados para o processamento, de modo a maximizar a eficiência e o tempo de vida do dispositivo.

³ A eficiência quântica externa (EQE) de um OLED, é um dos indicadores de desempenho mais representativa ao comparar OLEDs com emissões diferentes, pois fornece a proporção de fótons extraídos por cargas injetadas.

Tabela 1 – Exemplos de complexos de cobre(I) aplicados em OLEDs descritos na literatura.

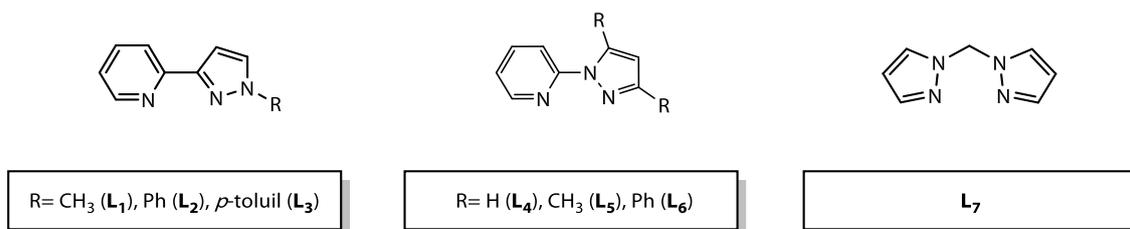
	<p>47 - Wei et al., 2014</p> <p>$\Phi_{\text{Filme}} = \text{n\~{a}o medido}$</p> <p>$L_{\text{m\~{a}x}} = 10000 \text{ cd m}^{-2}$</p> <p>EQE = 30 %</p> <p>$V_{\text{ON}} = 2,6 \text{ V}$</p> <p>$\lambda_{\text{EL}} = 540 \text{ nm}$</p>
	<p>48 - Igawa et al., 2012</p> <p>$\Phi_{\text{Filme}} = 65$</p> <p>$L_{\text{m\~{a}x}} = 8650 \text{ cd m}^{-2}$</p> <p>EQE = 18 %</p> <p>$V_{\text{ON}} = \text{n\~{a}o medido}$</p> <p>$\lambda_{\text{EL}} = 535 \text{ nm}$</p>
	<p>49 - Q. Zhang et al., 2012</p> <p>$\Phi_{\text{Filme}} = 56$</p> <p>$L_{\text{m\~{a}x}} = 3272 \text{ cd m}^{-2}$</p> <p>EQE = 15 %</p> <p>$V_{\text{ON}} = 5,6 \text{ V}$</p> <p>$\lambda_{\text{EL}} = 507 \text{ nm}$</p>
	<p>43 - Hamze, Peltier, et al., 2019</p> <p>$\Phi_{\text{Filme}} = 90$</p> <p>$L_{\text{m\~{a}x}} = 3797 \text{ cd m}^{-2}$</p> <p>EQE = 8,4 %</p> <p>$V_{\text{ON}} = 4,0 \text{ V}$</p> <p>$\lambda_{\text{EL}} = 474 \text{ nm}$</p>

3 PROPOSTA DESTA TESE

Dentro do contexto apresentado acima, a presente tese visa explorar alguns pontos de suma importância para o desenvolvimento de complexos de Cu(I) eficientes e, em particular, a emissão na região do azul.

Os complexos **1-9** desenvolvidos e estudados neste trabalho possuem uma estrutura de complexo mononuclear de Cu(I) com haleto coordenado, $\text{CuX}(\text{NN})\text{PPh}_3$. Inicialmente, o haleto coordenado foi adicionado como estratégia para aumentar o acoplamento spin-órbita entre os estados de menor energia, e avaliar a possibilidade de se obter constante de decaimento da fosforescência na mesma ordem de grandeza que complexos de Ir(III). O ligante PPh_3 foi inserido para auxiliar nas propriedades fotofísicas e na estabilidade térmica e eletroquímica dos complexos. Já as diiminas, todas foram baseadas na unidade pirazol com grupos doadores, que de acordo com a revisão da literatura essa é uma possibilidade para se obter complexos com emissão no azul. Os ligantes utilizados neste trabalho estão contidos na Figura 22. Uma segunda consideração importante sobre as diiminas, é que elas pudessem ser sintetizadas em poucas etapas de síntese, com rendimento alto e evitando reações que envolvem catalisadores de metais pesados, altas temperaturas, entre outros aspectos observados nos complexos já reportados.

Figura 22 – Ligantes diimina sintetizados para serem utilizados neste trabalho.



Para os complexos **1-6**, sintetizados com os respectivos ligantes **L₁-L₆**, não foram obtidas emissões na região do azul, mesmo com ligantes pouco conjugados. Entretanto, o estudo das propriedades fotofísicas destes complexos foi fundamental para compreender claramente a relação entre geometria, ligantes, grupos doadores e propriedades fotofísicas. Além disso, os complexos **1-6**, com a unidade CuI, apresentaram SOC entre os estados de menor energia muito mais próximo de um complexo de Ir(III) do que os clássicos $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$, o que será detalhado neste trabalho.

Outro aspecto, ainda não reportado na literatura, é a influência de isômeros nas propriedades fotofísicas dos complexos de Cu(I). Neste sentido, o complexo **5** deste trabalho cristalizou em um grupo espacial com dois isômeros ópticos do complexo, o que possibilitou o estudo da possível influência da isomeria nas propriedades fotofísicas.

Os complexos **7-9** deste trabalho com o ligante **L7** e diferentes haletos, iodo, bromo e cloro, apresentaram emissão no azul. Ambos apresentaram emissão pelo mecanismo de TADF combinado com a fosforescência. Dois deles possuem rendimento quântico de 100% e tempos de vida curtos, o que os tornaram candidatos para a aplicação em OLEDs. Atualmente, para estes compostos uma estrutura de OLED evaporado de camada única já foi obtida e está sendo otimizada. Dentro do nosso conhecimento, esse é o complexo de Cu(I) com emissão no azul mais profundo já reportado e o primeiro em camada única. Além disso, um OLED da quarta geração também está sendo projetado.

Os dados teóricos obtidos neste trabalho ajudam a suportar a ideia de utilizar apenas a geometria do estado fundamental para compreender a maioria das propriedades fotofísicas dos complexos de Cu-haleto. Esta abordagem é muito mais simplificada, do que aquelas que consideram toda a rede cristalina e possibilita utilizar métodos teóricos no planejamento de novos compostos assim como já utilizado para outros compostos com TADF na literatura (Gómez-Bombarelli et al., 2016).

Deste modo, as estruturas aqui desenvolvidas e estudadas, de complexos mononucleares com haletos coordenados, demonstraram a possibilidade de desenvolvimento de complexos eficientes, com baixo custo e processos simplificados de síntese.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e estudar as propriedades luminescentes a partir de métodos teóricos e experimentais de complexos de Cu(I) contendo ligantes derivados de pirazóis e PPh₃, com foco em ligantes de síntese simplificada, emissão na região do azul e sua aplicação em dispositivos OLEDs.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar e caracterizar os ligantes derivados de pirazóis com custo reduzido e poucas etapas;
- Obter os complexos de Cu(I) utilizando os ligantes sintetizados e caracterizar estes compostos de coordenação através de um conjunto de técnicas físico-químicas;
- Determinar as propriedades fotofísicas dos complexos obtidos por espectroscopia de luminescência estacionária e resolvida no tempo;
- Calcular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *density functional theory*), as estruturas moleculares otimizadas, as estruturas eletrônicas para os complexos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental;
- Correlacionar parâmetros experimentais e teóricos para avaliar propriedades fotofísicas dos complexos de Cu(I);
- Desenvolver dispositivos OLEDs processados em solução e/ou evaporados contendo os compostos sintetizados.

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS E REAGENTES

Para síntese dos ligantes alguns solventes foram secos anteriormente por métodos descritos na literatura. A trifenilfosfina obtida comercialmente foi purificada recristalizando em etanol. O precursor brometo de cobre(I) foi sintetizado de acordo com procedimentos já descritos na literatura (Herrmann, 1996).

Os demais reagentes, solventes e gases foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia, a não ser quando especificado.

5.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IR, do inglês *infrared*) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR 100, na região de 4000 a 450 cm^{-1} no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química – UFSC. As amostras foram analisadas através da utilização de acessório de Refletância Total Atenuada, com cristal de ZnSe (45°) e um detector TGS (“*triglycine sulfate*”). Todas as medidas foram corrigidas pelo espectro branco, que nesse caso, corresponde à medida de *background* realizado com ar ambiente, onde não havia amostra sobre o cristal do acessório e subtraído do espectro contendo a amostra analisada.

5.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *nuclear magnetic resonance*) de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos complexos e dos ligantes foram obtidos em CDCl_3 ou acetona- d_6 em um espectrofotômetro Varian AS 400 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm) para os espectros de NMR de ^1H e de ^{13}C e os de ^{31}P utilizando o óxido de trifenilfosfina (OPPh_3 , $\delta = 29,30$ ppm).

5.2.3 Análise elementar de C, H e N

As medidas para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os complexos sintetizados foram realizadas em um analisador elementar de C, H, N, S e O CE Instruments EA 1110 CHNS-O, utilizando como gás de arraste hélio grau 5,0 e oxigênio grau 6,0 para combustão, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As amostras foram deixadas na estufa por pelo menos 24 horas antes de serem analisadas.

5.2.4 Condutometria

As análises de condutividade molar para todos os complexos foram efetuadas em um condutivímetro portátil *mCA-150 / mCA-150P MS TECNOPON*, utilizando-se diclorometano (grau espectroscópico) e concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ das espécies a serem analisadas, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas após a calibração do equipamento com solução padrão de KCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ - $\Lambda_M = 1469,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) à temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.5 Difratomia de raios X

A análise por difratometria de raios-X dos cristais (SC-XDR, do inglês *single-crystal X-ray diffraction*) obtidos foram realizadas 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 ($\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. Durante as análises as amostras foram resfriadas a temperaturas entre 150 – 200 K. As estruturas cristalinas foram resolvidas através dos métodos diretos e refinadas pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SHELXT (Sheldrick, 2015) e SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) respectivamente. Para o complexo **1** discutido neste trabalho, a correção de *squeeze* foi aplicada aos fatores de estrutura devido a moléculas de solvente de cristalização altamente desordenadas. As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON (Spek, 2009). Os dados cristalográficos obtidos foram

depositados no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) e estão disponíveis gratuitamente em www.ccdc.cam.ac.uk.

5.2.6 Espectrometria de massa

As análises de espectrometria de massa com ionização via eletrospray (ESI-MS, do inglês *electrospray ionization mass spectrometry*) 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, vazão de 5 µL min⁻¹, no modo positivo e voltagem entre 3500 e 4500 V. A simulação do perfil isotópico das espécies encontradas foi realizada com o software mMass (Strohalm et al., 2008). Os erros nas análises de espectrometria de massas foram calculados utilizando a Equação 35:

$$\text{Erro (ppm)} = \frac{m/z_{\text{observado}} - m/z_{\text{calculado}}}{m/z_{\text{calculado}}} \times 10^6 \quad \text{Equação (35)}$$

5.2.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) 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. A temperatura de degradação inicial (T_{inicial}) foi determinada pela intersecção entre as tangentes traçadas para a primeira perda de massa.

5.2.8 Medidas eletroquímicas

O comportamento redox dos complexos foi investigado por voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*) 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 tetrabutylamônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) 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 foi utilizado o par ferroceno/ferrocíneo (Fc/Fc^+) como padrão interno (Gagne et al., 1980).

A reversibilidade dos processos eletroquímicos na voltametria cíclica fora analisada considerando:

Processos reversíveis:

- O módulo da diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico $\Delta E |E_{pc} - E_{pa}|$ deve ser de 59 mV para processos reversíveis que transferem apenas um elétron.
- A razão i_{pa}/i_{pc} deve ser aproximadamente igual a 1, sendo i_{pc} a corrente máxima catódica e i_{pa} a corrente máxima anódica.

Processos quasi-reversíveis:

- Os potenciais de pico (E_p) aumentam com o aumento da velocidade de varredura.
- Os valores de ΔE_p variam de maneira pronunciada de acordo com a velocidade de varredura de potenciais.

Processos irreversíveis:

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

As energias dos orbitais HOMO dos complexos foi determinada usando a Equação 36, a partir do potencial anódico (E_{pa} ou E_{oxi}) obtido e previamente corrigido com o $E_{1/2}$ do par Fc/Fc^+ (Cardona et al., 2011). A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (*Bandgap*, Equação 37) foi aferida no *onset* da banda de menor energia no espectro de absorção em solução de diclorometano. A energia do LUMO foi determinada considerando o *Bandgap* óptico e a energia do HOMO obtidas acima.

$$E_{HOMO} = -(5,1 + E_{oxi}^{onset}) \quad \text{Equação (36)}$$

$$E_{Bandgap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{Equação (37)}$$

A espectroeletróquímica foi realizada de acordo com o método desenvolvida por (Ceccato, 1993), onde a cela eletroquímica foi constituída por um sistema de três eletrodos, diferindo do sistema mencionado acima apenas para o eletrodo de trabalho,

onde foi utilizado uma minitela de ouro. O potencial foi aplicado utilizando o mesmo potenciostato-galvanostato citado acima e, para a leitura dos correspondentes espectros eletrônicos, foi utilizado o espectrofotômetro um espectrofotômetro UV - Vis da Varian modelo Cary 50 BIO.

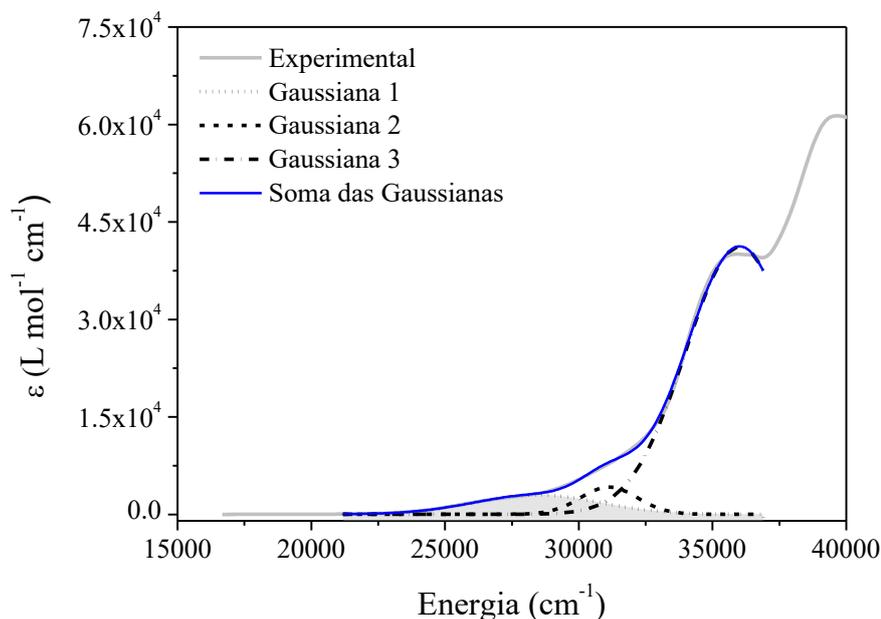
Com base nos estudos realizados por voltametria cíclica, foram escolhidos os potenciais a serem aplicados, sendo que estes foram aplicados por tempo suficiente para que o equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas fosse atingido (em média 180 s).

4.2.9 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta (UV, do inglês *ultraviolet*), 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 entre $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em diclorometano e 2-metiltetraidrofurano de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à 25 ± 1 °C. Para o cálculo do ϵ as concentrações iniciais foram variadas com a adição de 50 μ L de solvente. O ϵ foi calculado pelo ajuste linear entre os dados de absorvância e concentração em um dado comprimento de onda, onde os valores de R² para todos os experimentos foram R² > 0,9900. O *plot* do espectro de absorção em função do ϵ foi realizado, dividindo o eixo de absorvância pela concentração e o caminho óptico para quatro medidas distintas, com concentrações diferentes e depois calculado a média. A força de oscilador experimental para os complexos foi calculada utilizando a Equação 16. Para determinar a área integrada de cada banda de absorção uma deconvolução utilizando um fitting de múltiplos picos foi utilizado, onde o menor número de gaussianas possível foi utilizado para reproduzir o espectro experimental, como apresentado no exemplo da Figura 23.

Figura 23 – Exemplo de deconvolução utilizado para o cálculo da força de oscilador.



4.2.10 Espectroscopia de fotoluminescência e rendimento quântico

Os espectros de emissão e o rendimento quântico absoluto (Φ) foram medidos para as amostras em pó em um Sistema Absoluto de Medição de Rendimento Quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC. Este equipamento possui uma fonte de luz de xenônio de 150 W, com intervalo de comprimentos de onda de excitação de 350 - 950 nm. Uma cubeta cilíndrica de quartzo foi utilizada. Para as medidas em 77 K foi utilizado um criostato de nitrogênio líquido, cuja as amostras foram termo estatizadas durante dez minutos antes de cada medida. Para as análises de foto estabilidade as amostras foram expostas a luz UV ($\lambda \approx 365 \text{ nm}$, lâmpada utilizada para revelar cromatografia de camada delgada) por um período constante de 24 horas e o rendimento quântico medido em diversos intervalos de tempo.

A energia dos estados singleto e tripleto foram obtidas a partir do *onset* dos espectros de emissão a 298 e 77 K, respectivamente, onde $E = 1240/\lambda_{onset}$. O erro na determinação da energia destes estados foi calculado utilizando um conjunto de três tangentes.

4.2.11 Tempo de vida no estado excitado

As curvas de decaimento de fotoluminescência resolvidas no tempo e em função da temperatura foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) no Instituto de Química – UNICAMP. Para cada temperatura, foram obtidas as curvas de decaimento de fotoluminescência resolvidas no tempo utilizando a técnica de *Time-Correlated Single Photon Count* (TCSPC) com um total de 8000 contagens, em um espectrofotometro FL3-22-iHR320, da marca Horiba Scientific. A excitação foi fornecida usando uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W com monocromador acoplado. O sistema de detecção consistiu em um monocromador e um fotomultiplicador multicanais (Hamamatsu R3809U-50). Para o resfriamento das amostras, foi utilizado um estágio de aquecimento e resfriamento THMS600 da marca Linkam, utilizando nitrogênio líquido. As amostras foram termo estabilizadas por 15 minutos anteriormente a cada medida. A fotoluminescência foi coletada perpendicular à excitação e passou por um polarizador ajustado no ângulo mágico. As curvas obtidas foram ajustas com uma função exponencial (Equação 38):

$$\tau = \frac{\sum_i \tau_i^2 A_i}{\sum_i \tau_i A_i} \quad \text{Equação (38)}$$

4.2.12 Medidas com limite de tempo - iCCD

Os experimentos para obtenção dos espectros de emissão resolvidos no tempo foram realizados no Laboratório do Organic Electroactive Research Group no Departamento de Física – University of Durham. O equipamento utilizado é equipado com um laser pulsado de Nd:YAG e o comprimento de onda utilizado foi de 355 nm, com uma duração de pulso de aproximadamente 150 ps. A energia do pulso utilizada foi de aproximadamente 100 μJ e variada nos experimentos de dependência da potência. Os fótons emitidos pela amostra são focados em um espectrógrafo equipado com uma grade de 300 linhas mm^{-1} e detectados em uma câmera sensível de dispositivo acoplado de carga intensificada (iCCD) (Stanford Computer Optics) com 200 ps de resolução. A câmera iCCD e o laser são sincronizados a partir de um gatilho elétrico enviado do laser para o iCCD. Para obter os espectros um software de controle da câmera é utilizado (4 Picos software) onde os *times delays* (TD, tempo no qual a coleta de fótons emitido pela amostra

começa a ser realizada) e o tempo de integração (IT, do inglês *integration time*, por quanto tempo os fótons são coletados) pode ser controlado com uma acurácia de 0,1 ns.

4.2.13 Modelamento teórico

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa gratuito ORCA (versão 5.0.3) empregando a teoria do funcional de densidade (Neese, 2018). O funcional de correlação e troca utilizado foi o PBE0 (Perdew et al., 1996, 1997), o qual demonstrou ter boa exatidão na descrição dos complexos de Cu(I) dentro de um conjunto de métodos testados (B3LYP, PBE0, M06 e ω B97X). As otimizações da geometria para os complexos de Cu(I) foram realizadas utilizando conjunto de funções de base gaussianas ZORA-def2-TZVP para o átomo de Cu(I), old-ZORA-TZVP para o átomo de I e ZORA-def2-TZVP (-F) para os demais átomos, todas desenvolvidas por Ahlrichs (Schäfer et al., 1994; Weigend & Ahlrichs, 2005) e usando o método escalar-relativístico ZORA para explicar os efeitos relativísticos (Pantazis et al., 2008). A correção (se existir) de dispersão D3 desenvolvida por Grimme foi empregada em conjunto com o esquema de amortecimento BJ (Grimme et al., 2010, 2011). O algoritmo RIJCOSX (Izsák et al., 2011, 2013), foi empregado para acelerar a resolução das integrais de quatro centros, usando a aproximação da resolução de identidade para a porção de Coulomb (RIJ), e a da cadeira de esferas para a de troca de Fock (COSX). O RIJ requer a especificação de uma base auxiliar para a porção de Coulomb (Def2/J) e um grid de integração numérico para a parte de troca (DefGrid-2) (Helmich-Paris et al., 2021). As possíveis estruturas resolvidas por difratometria de raios-X serão utilizadas como preparação inicial e os critérios de convergência do SCF e da geometria serão 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 (TD-DFT, do inglês *time-dependent density functional theory*) (Petrenko et al., 2011) foi empregada utilizando a geometria de equilíbrio (S_0) incluindo o número mínimo de excitações singleto-singleto de menor energia para reproduzir o espectro de absorção na região do UV-Vis. Neste caso o mesmo protocolo de cálculo acima citado foi utilizado e para incluir os efeitos do solvente, nestes cálculos foi utilizado o método de “*linear response conductor-like polarizable continuum model*” (LR-CPCM) (Marenich et al., 2009). Nesta abordagem, o solvente diclorometano, é representado por um dielétrico polarizável

contínuo. O mesmo protocolo de cálculo, sem o LR-CPCM, foi utilizado para obter a geometria otimizada e a hessiana do primeiro singlete excitado. O primeiro estado tripleto foi otimizado por um cálculo de UKS. Os elementos de matriz do SOC entre os primeiros estados singlete-triplete foram obtidos utilizando o modelo SOC-TD-DFT (de Souza et al., 2018, 2019). As integrais do SOC serão calculadas utilizando um campo médio, RI-SOMF(1X) (Neese, 2005). O módulo de *Excited State Dynamics* (ESD) (de Souza et al., 2018, 2019), foi utilizado para obtenção das constantes de fluorescência, de fosforescência e as energias de reorganização. As opções pré-estabelecidas foram utilizadas a não ser quando mencionado e a rotação de Duchinski foi incluída. A construção de modelos moleculares e visualização dos mesmos serão feitas no software Chemcraft (Aandrienko, 2019).

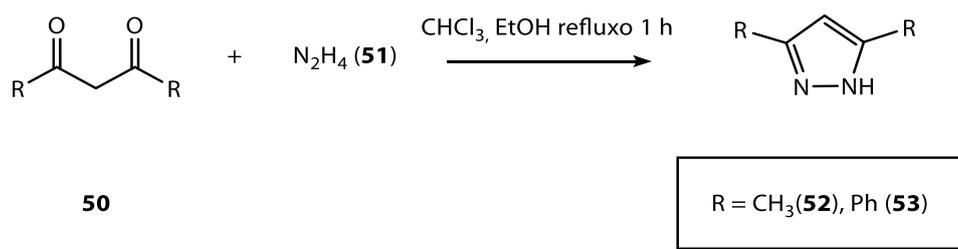
4.3 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

4.3.1. Síntese dos Ligantes

Neste trabalho, foram projetados ligantes baseados em pirazóis com grupos doadores com intuito de instabilizar o LUMO dos complexos formados e assim promover deslocamentos dos máximos de emissão para a região do azul.

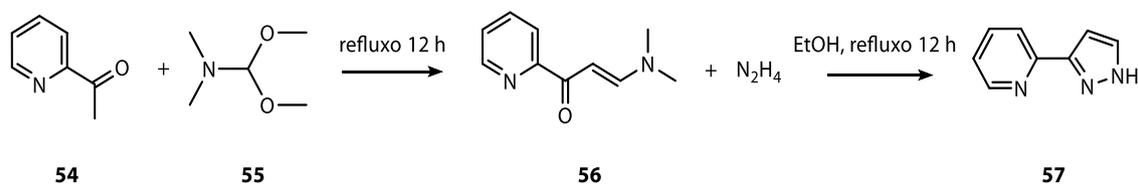
Inicialmente, foram sintetizados dois pirazóis (**52** e **53**) a partir das dicetonas correspondentes (**50**). O Esquema 1 mostra o esquema de síntese para a ciclização das dicetonas com hidrazina (**51**) para obtenção dos pirazóis, 3,5-dimetil-1*H*-pirazol e 3,5-difenil-1*H*-pirazol (Wu, Tong, Wang, Zhang, Zhang, Wong, et al., 2016). Todos os pirazóis foram obtidos com rendimento acima de 80%.

Esquema 1 - Reação de ciclização das dicetonas.



A primeira série de ligantes é derivada das unidades piridina e pirazol. Neste caso, a 2-acetilpiridina (**54**) foi refluxada com o *N,N*-dimetilformamidadimetilacetal (**55**). O produto obtido (**56**) foi ciclizado com hidrazina para obtenção do ligante 2-(1*H*-pirazol-3-il)piridina (**57**), como apresentado no Esquema 2 (Q. Zhang et al., 2015b).

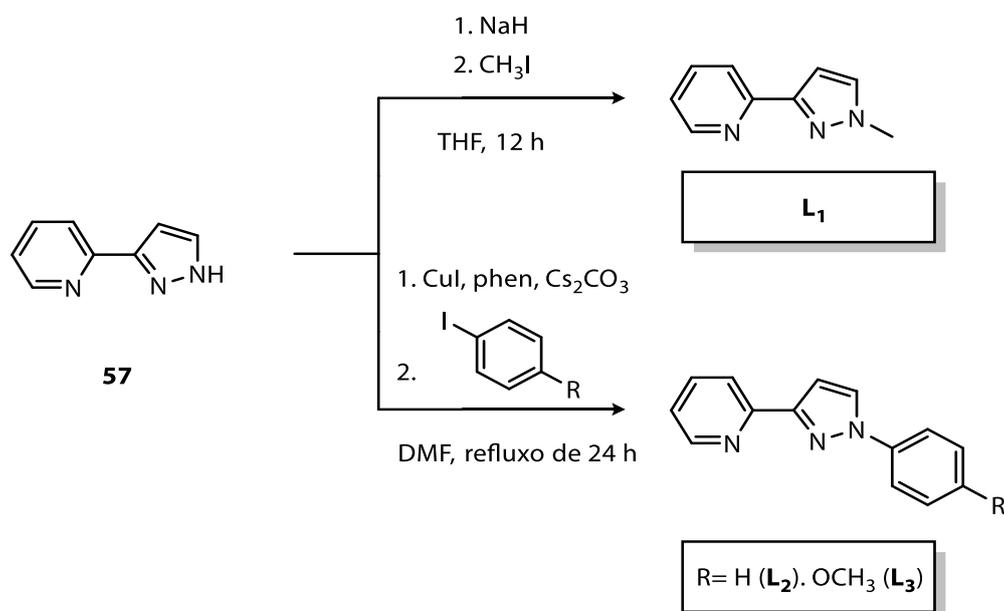
Esquema 2 - Síntese do ligante 2-(1*H*-pirazol-3-il)piridina.



O ligante **57** foi metilado através da reação com hidreto de sódio e iodeto de metila, conforme apresentado no Esquema 3 para obtenção do ligante 2-(1-metil-1*H*-pirazol-3-il)piridina (**L1**). Os análogos com grupos fenil e 4-metóxfenil foram obtidos

por uma reação de acoplamento utilizando CuI e fenantrolina como catalisador, para obtenção dos ligantes 2-(1-fenil-1*H*-pirazol-3-il)piridina (**L**₂) e 2-(1-(4-metoxifenil)-1*H*-pirazol-3-il)piridina (**L**₃) (Skubi et al., 2017; Q. Zhang et al., 2015b). Os ligantes foram obtidos e caracterizados por espectroscopia na região do IR, ¹H e ¹³C NMR.

Esquema 3 - Reações de metilação e fenilação do 2-(1*H*-pirazol-3-il)piridina.



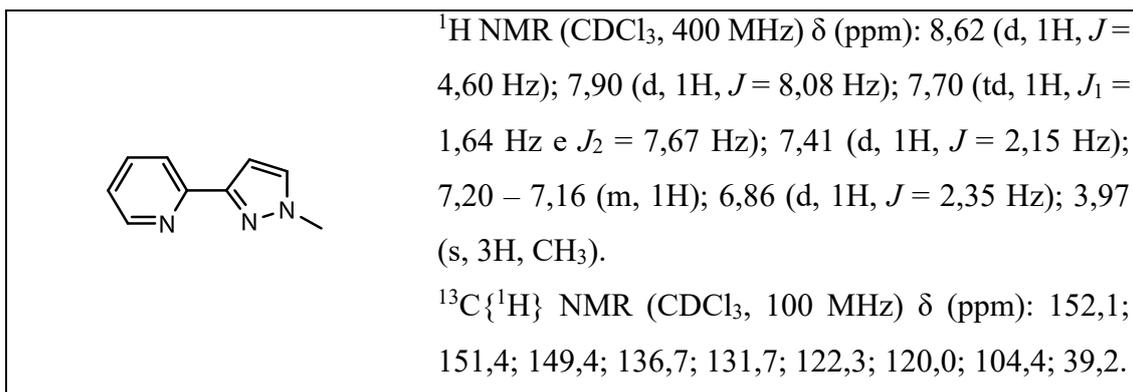


Figura 24 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_1 .

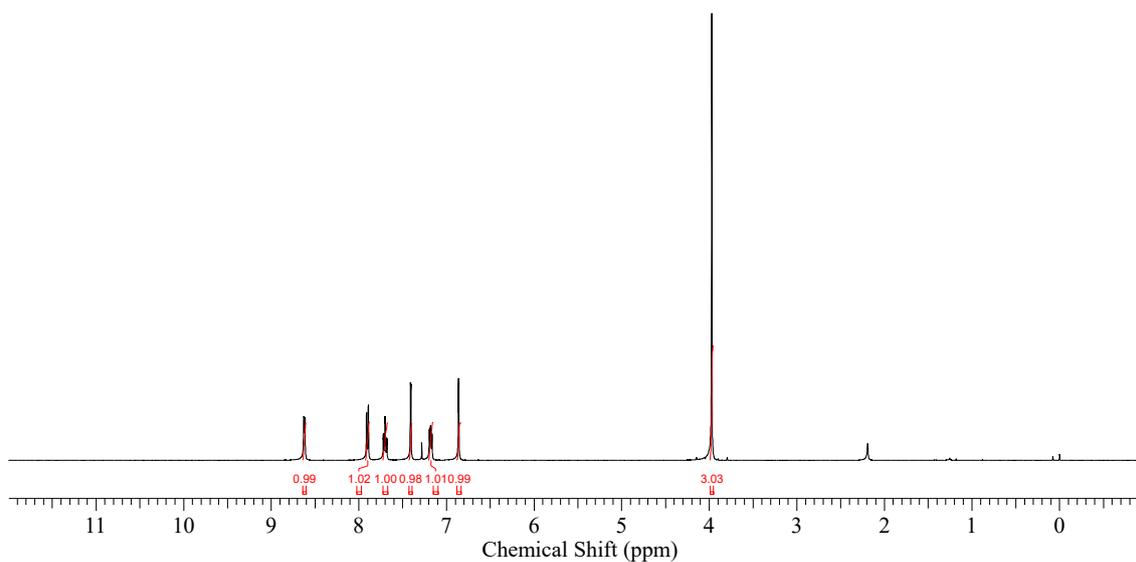
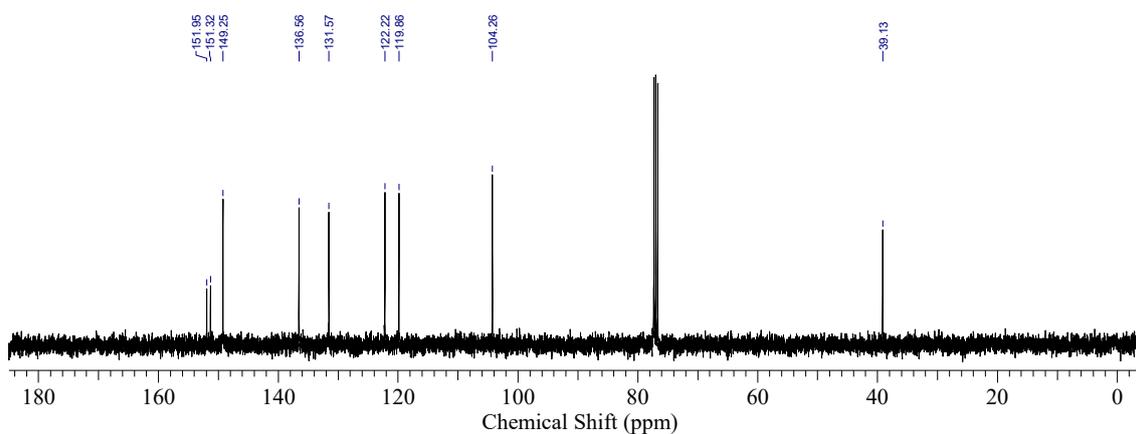


Figura 25 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_1



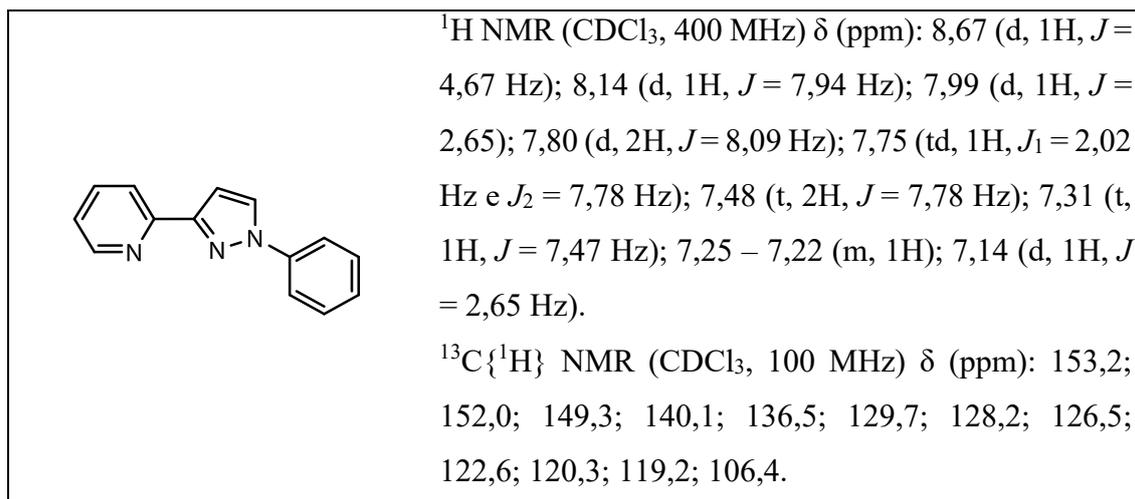


Figura 26 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L2.

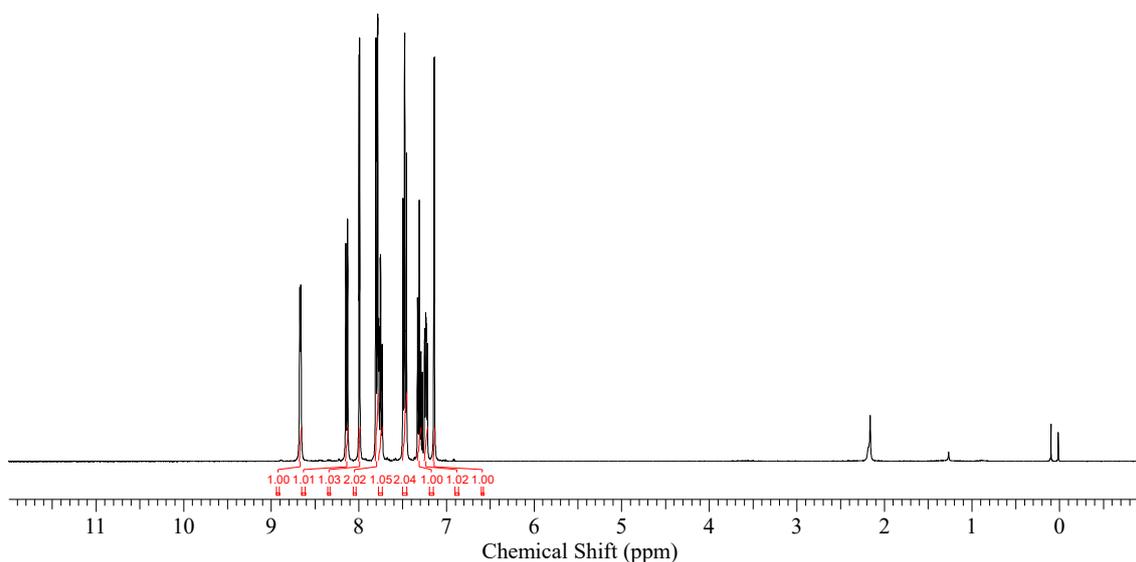
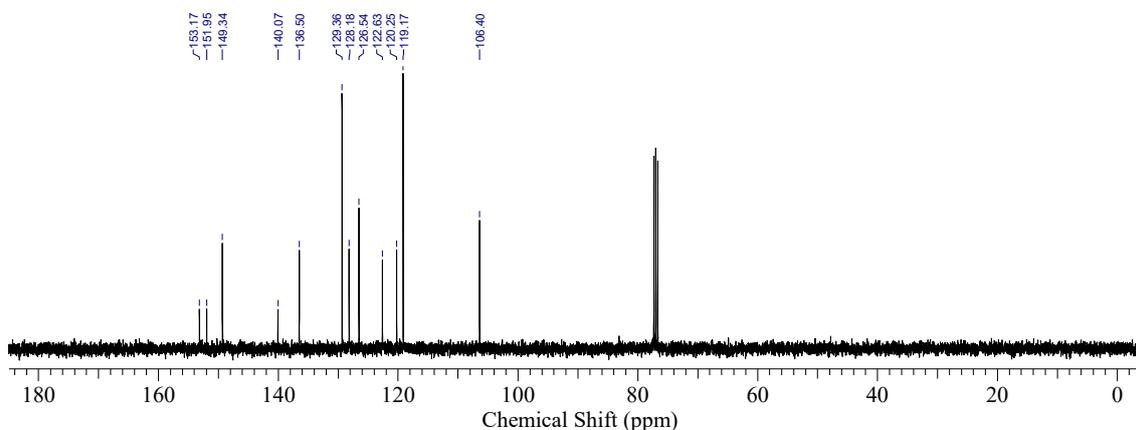


Figura 27 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L2.



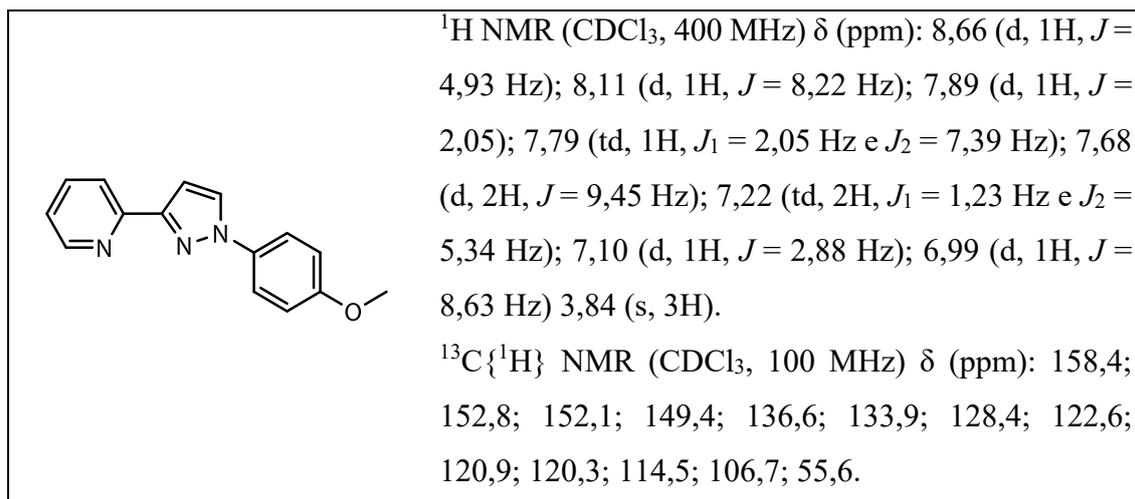


Figura 28 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_3 .

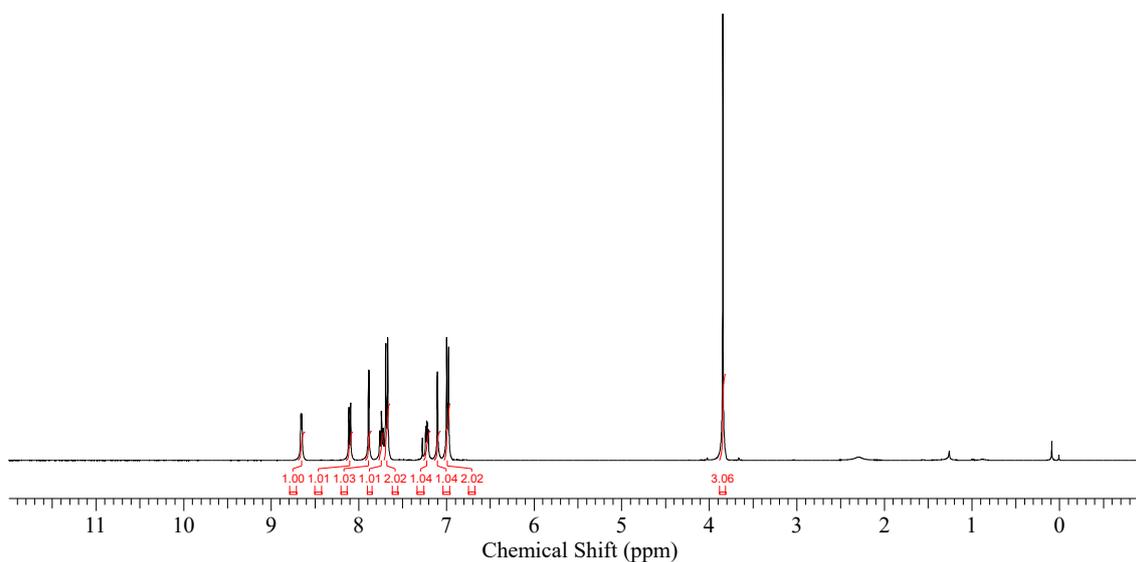
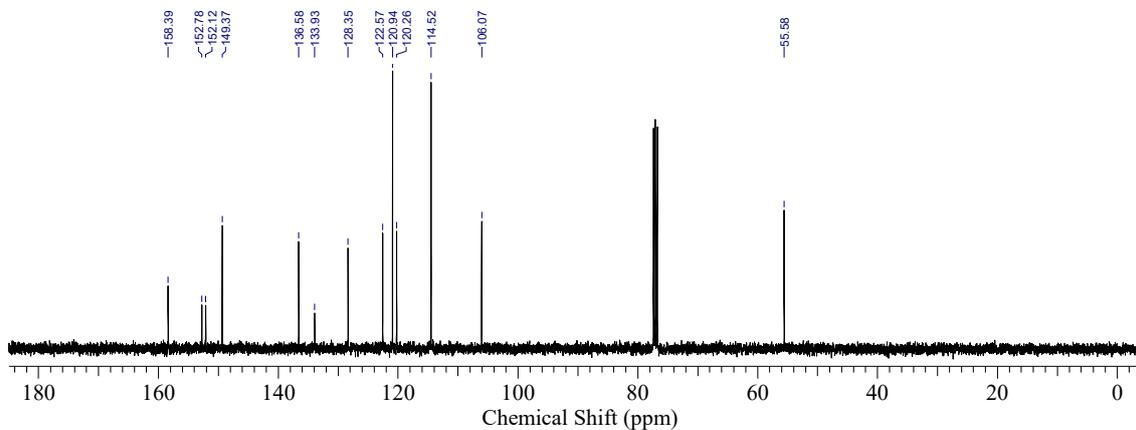
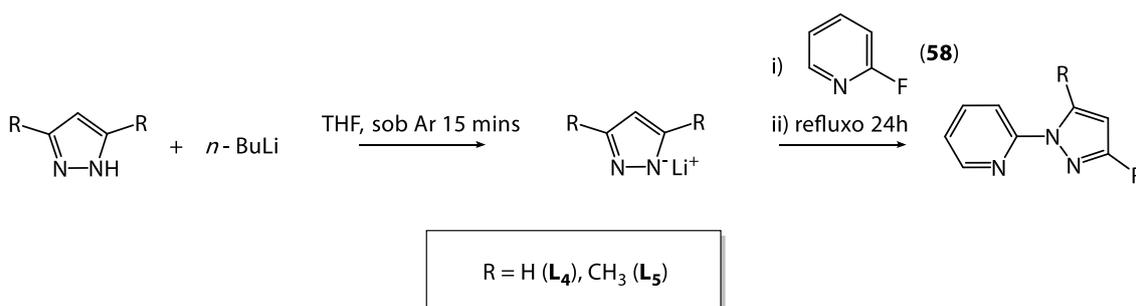


Figura 29 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_3 .

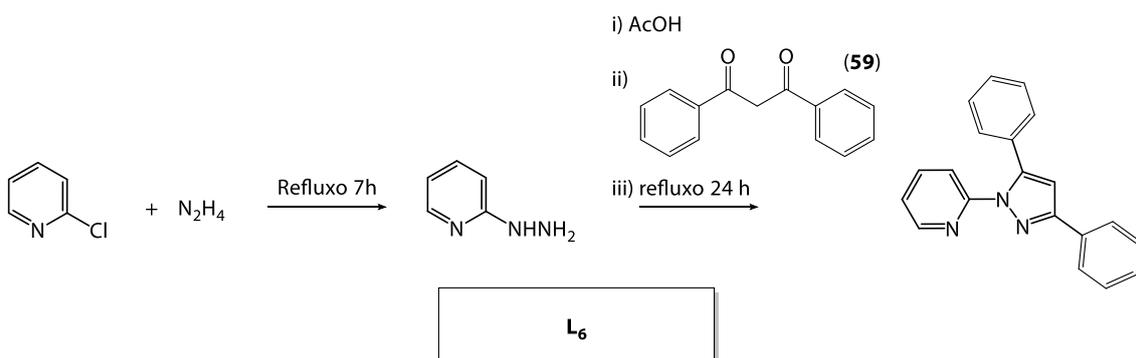


A segunda série desenvolvida também é derivada das unidades piridina e pirazol, conforme apresentado no Esquema 4. Inicialmente os ligantes foram obtidos pela reação entre a 2-fluorpiridina e os respectivos pirazóis (Khan & Pinto, 1980). Nesta reação inicialmente o pirazol é desprotonado com uma base extremamente forte, nesse caso foi utilizado o *n*-butil-lítio, gerando o amideto de lítio que é reagido com a 2-fluorpiridina (**58**) para gerar os ligantes de interesse **L4** (2-(1*H*-pirazol-1-il)piridina) e **L5** (2-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)piridina). O ligante **L6** (2-(3,5-difenil-1*H*-pirazol-1-il)piridina) foi preparado conforme o apresentado no Esquema 5. Inicialmente a 2-cloropiridina é reagida com hidrazina para gerar a 2-hidrazinopiridina. Esta é dissolvida em ácido acético e adicionado a 1,3-difenil-1,3-prapanodiona (**59**), obtendo-se o produto de ciclização **L6**. Todos foram obtidos com rendimentos acima de 40% e caracterizados por espectroscopia na região do IR, ^1H e ^{13}C NMR.

Esquema 4 - Síntese dos ligantes **L4** e **L5**.



Esquema 5 - Síntese do ligante **L6**.



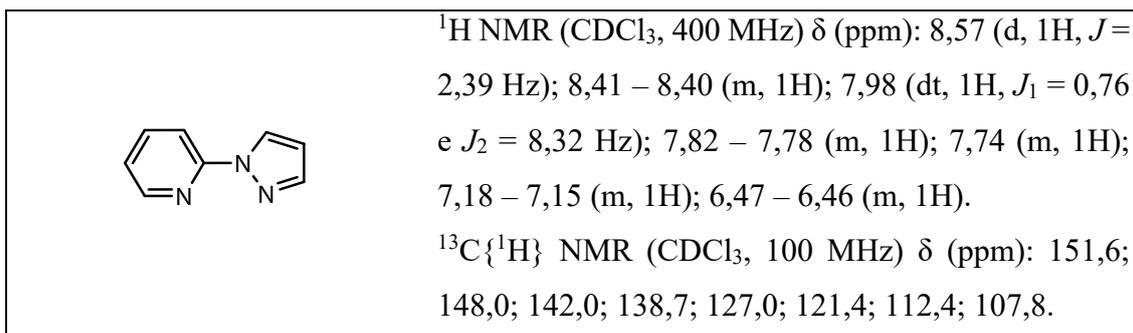


Figura 30 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante **L4**. Os sinais de solventes residuais utilizados no processo de purificação estão marcados com *.

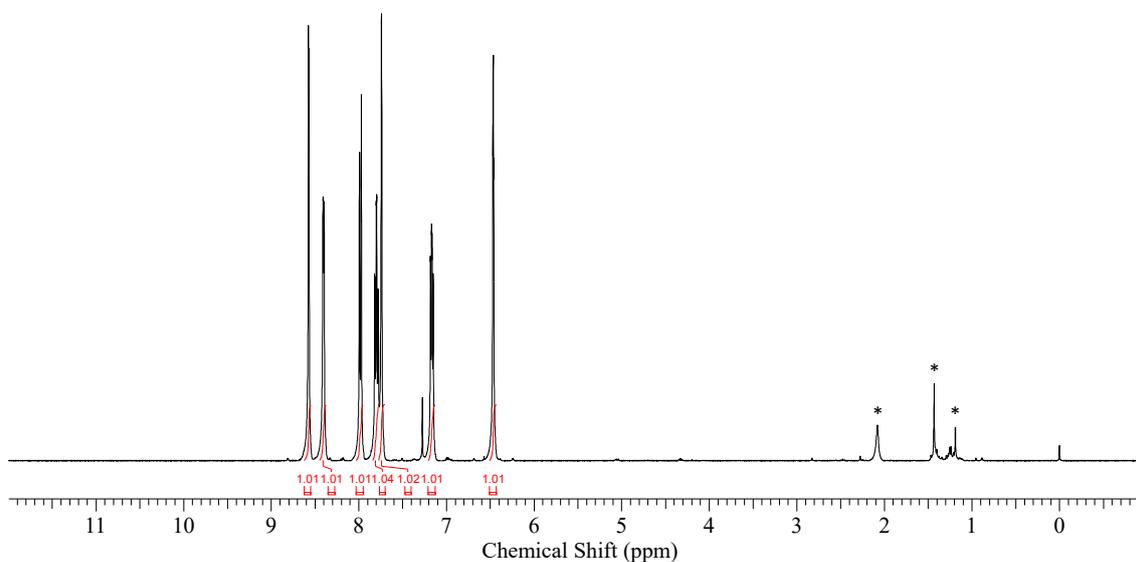
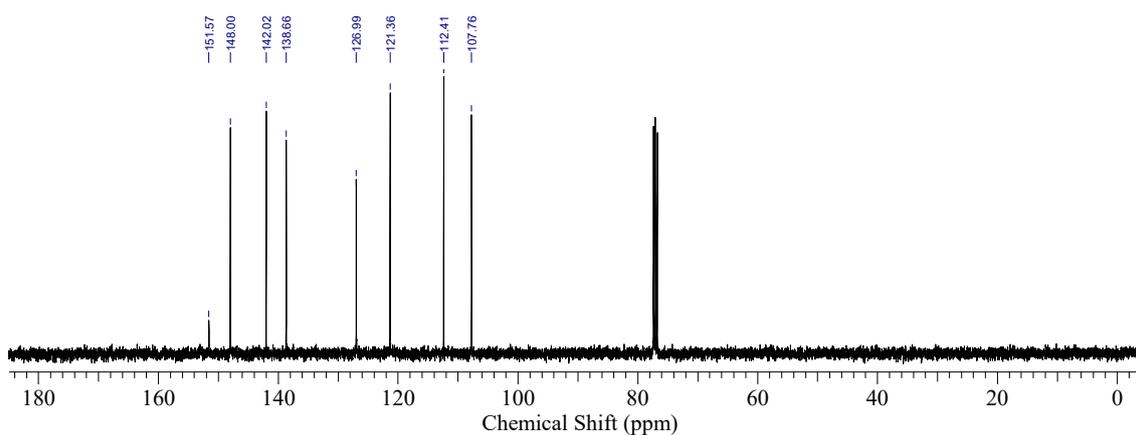


Figura 31 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante **L4**.



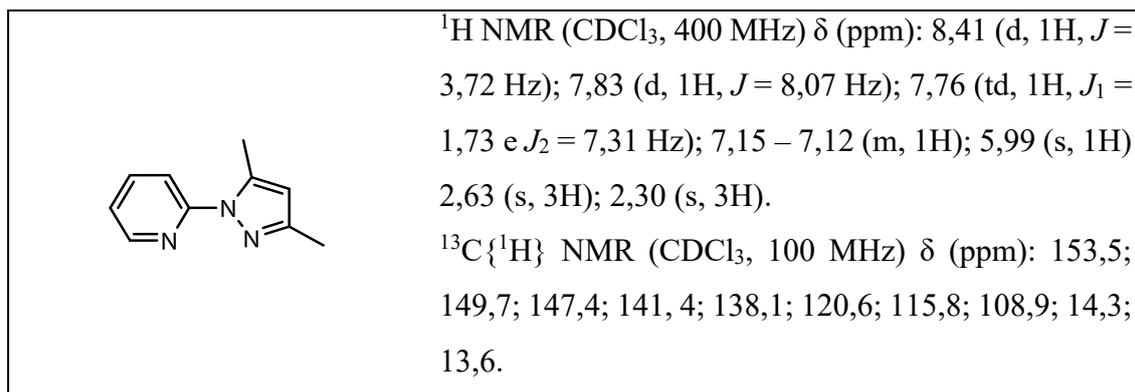


Figura 32 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L_5 .

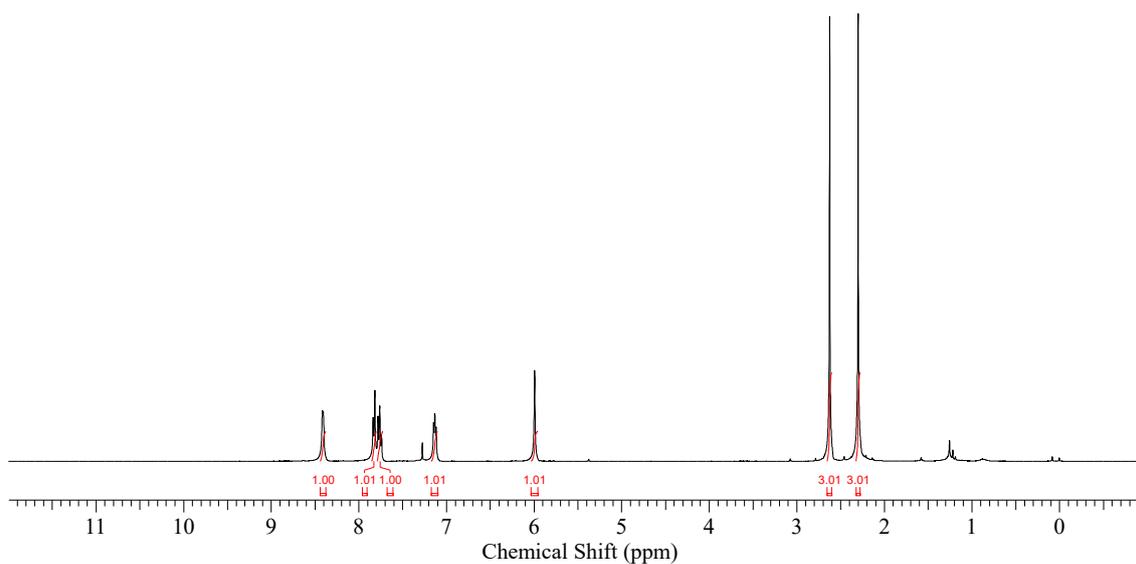
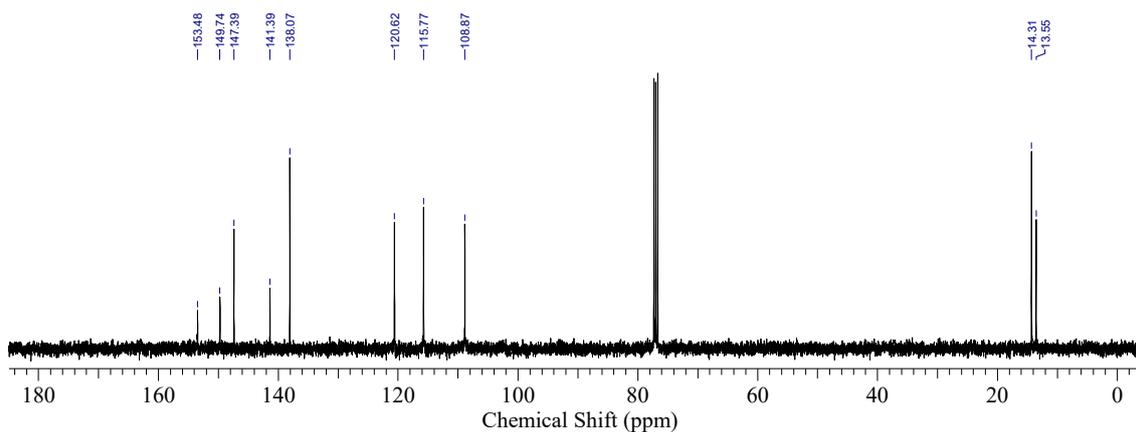


Figura 33 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L_5 .



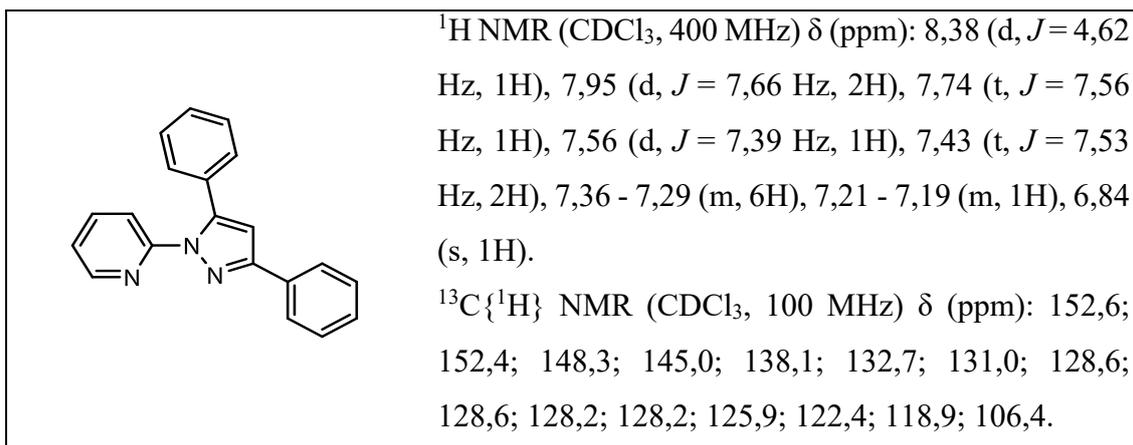


Figura 34 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante **L6**. Os sinais de solventes residuais utilizados no processo de purificação estão marcados com *.

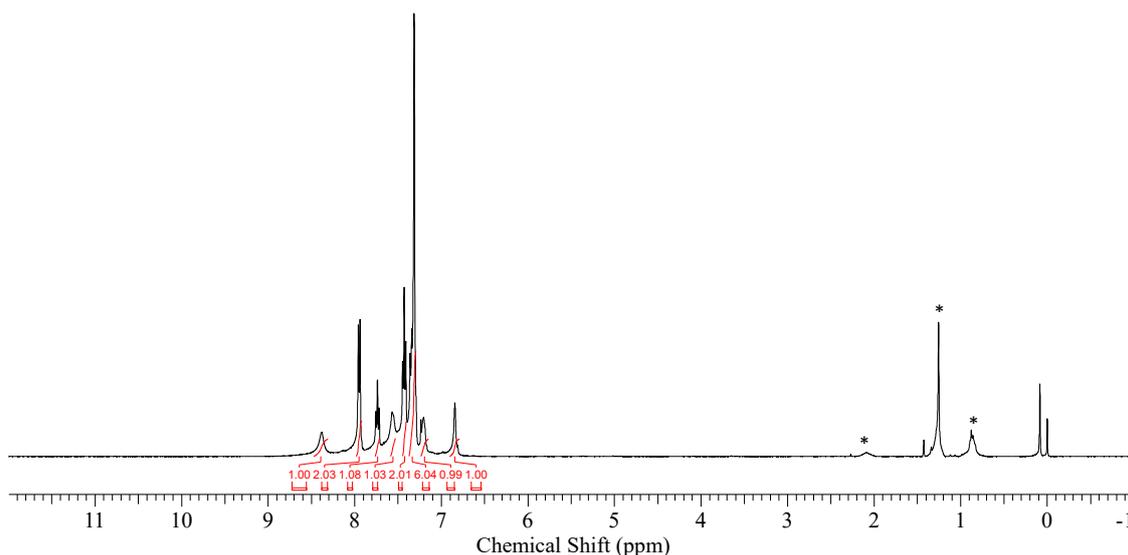
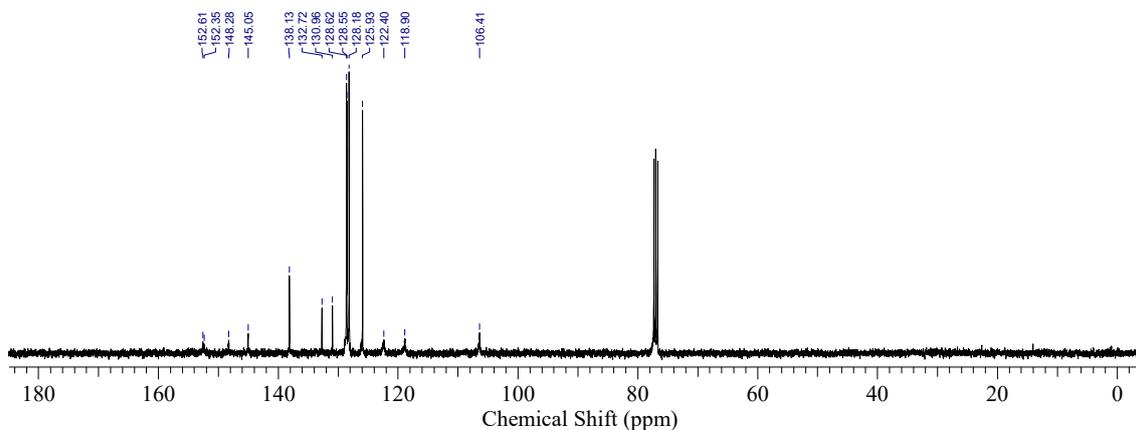
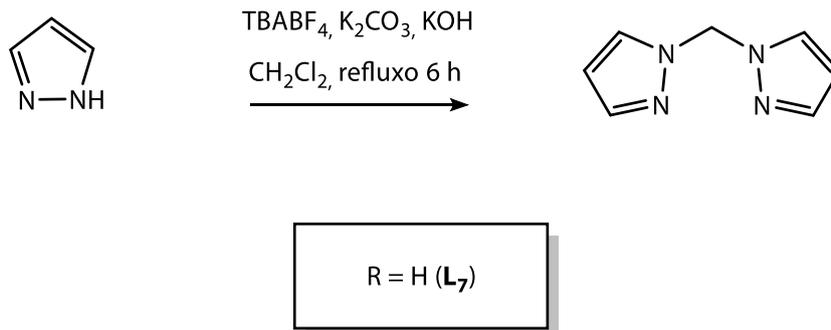


Figura 35 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante **L6**.



O último ligante consiste na formação de uma ponte metileno em dois pirazóis. O processo de síntese (Esquema 6) consiste na desprotonação do pirazol, seguido de uma substituição nucleofílica do diclorometano, que também é utilizado como solvente da reação (Bassanetti et al., 2016). O ligante foi obtido com rendimento maior que 80% e caracterizado por espectroscopia na região do IR, ^1H e ^{13}C NMR.

Esquema 6 - Síntese do ligante **L₇**.



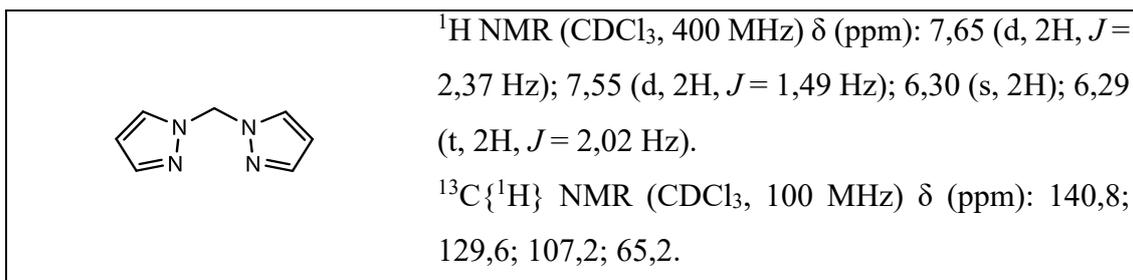


Figura 36- Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante L7.

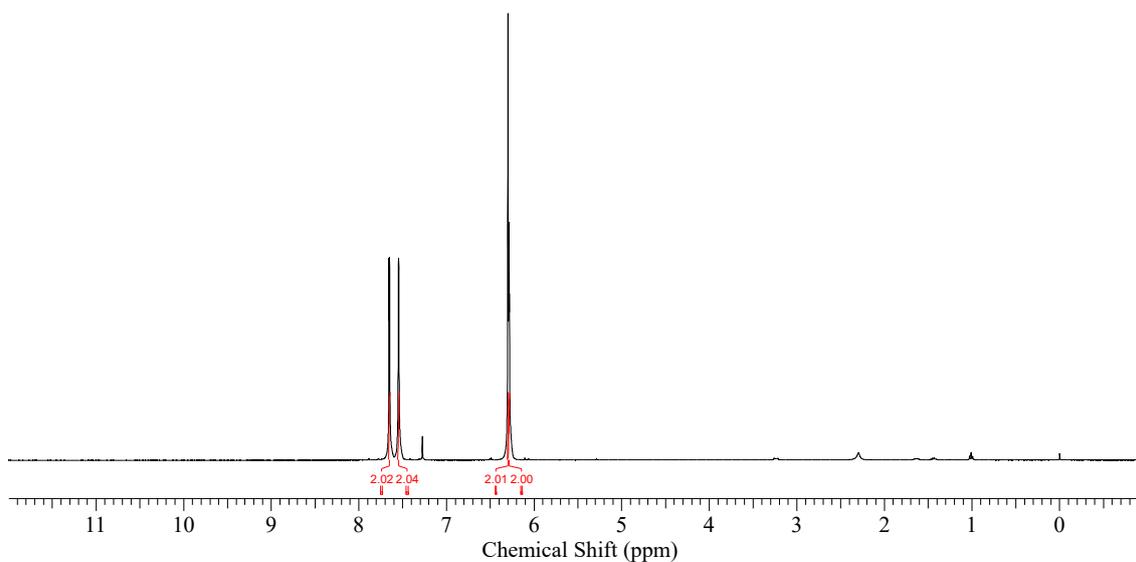
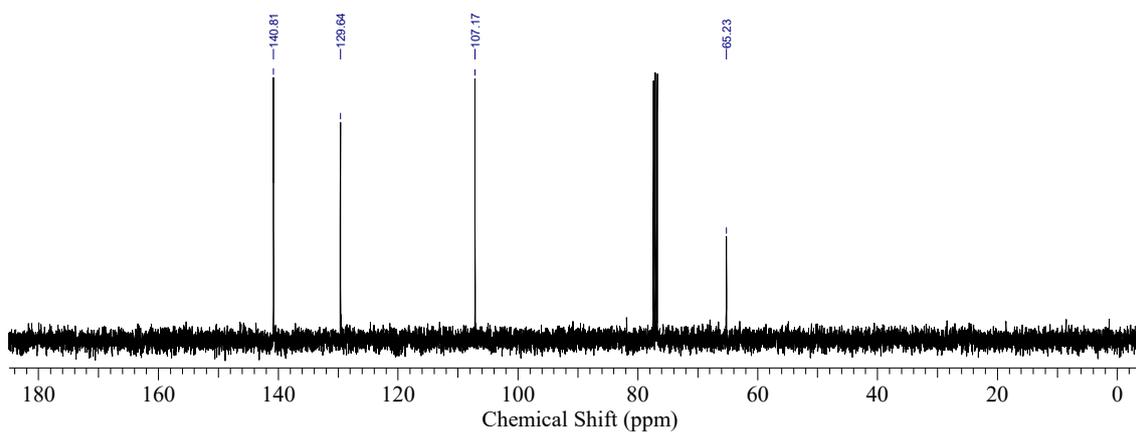


Figura 37 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante L7.



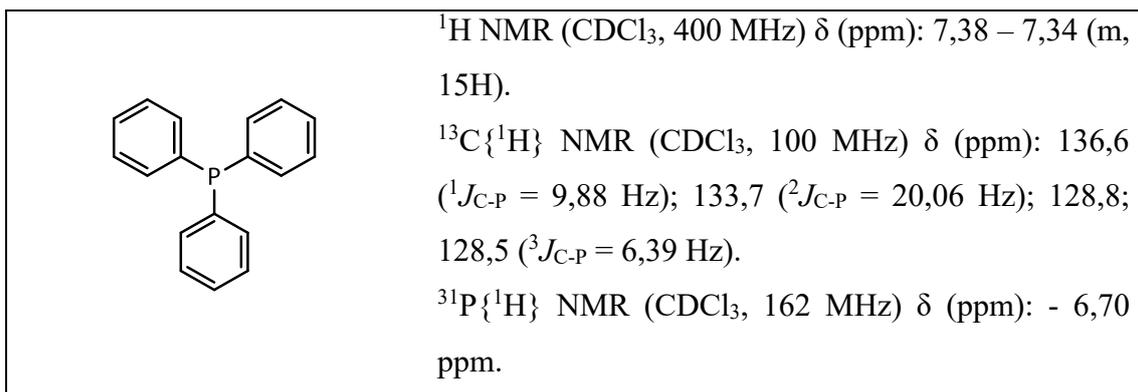


Figura 38 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do ligante PPh_3 .

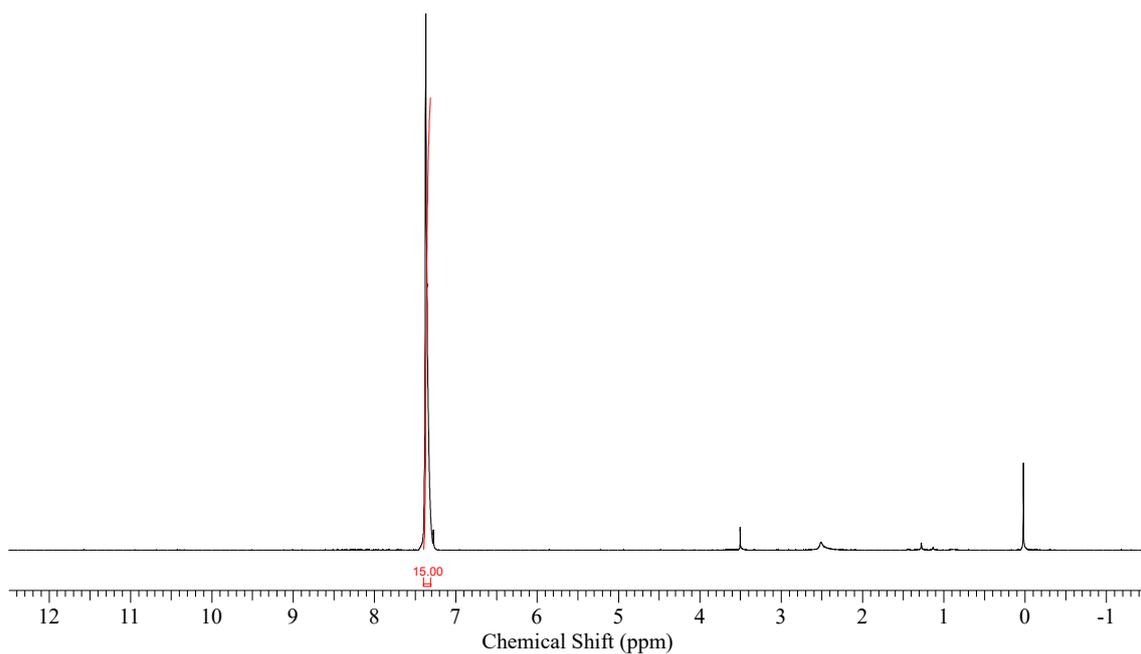


Figura 39 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do ligante PPh_3 .

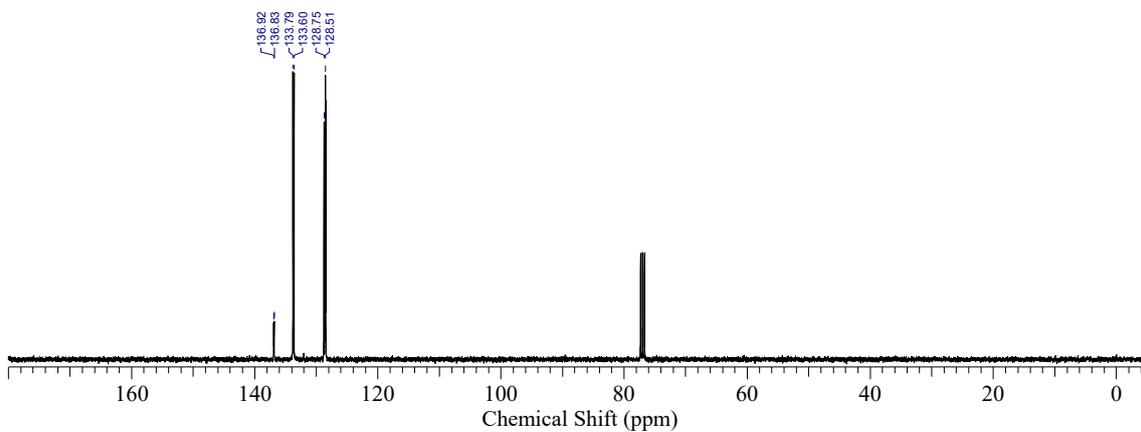
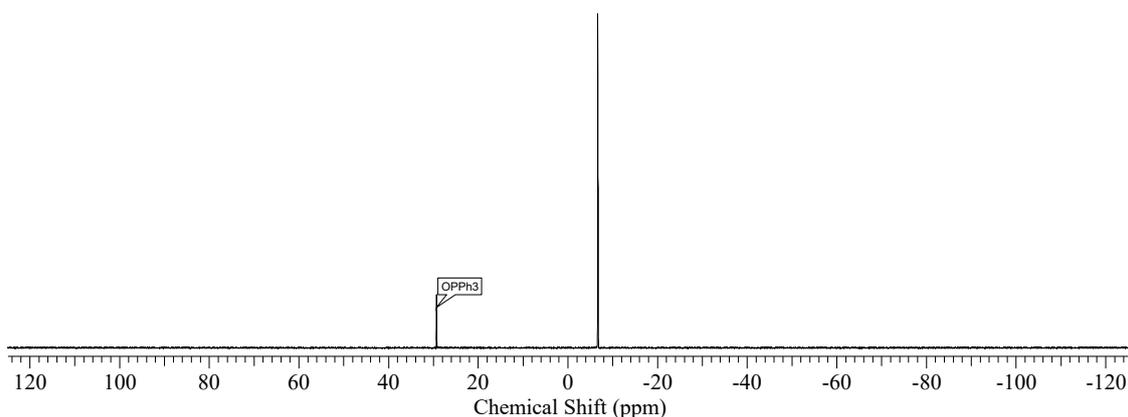


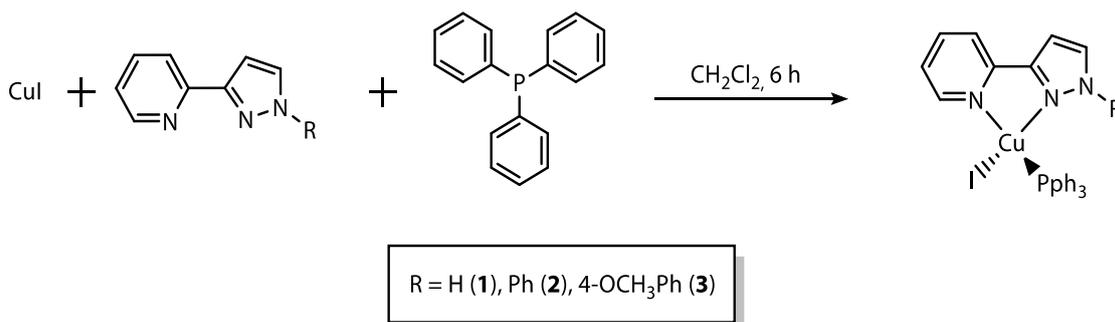
Figura 40 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do ligante PPh_3 .



4.3.2. Síntese dos complexos de Cu(I)

A síntese dos complexos de Cu(I) com a estrutura $\text{CuI}(\text{NN})\text{PPh}_3$ foi realizada conforme descrito para o complexo $\text{CuI}(\text{phen})\text{PPh}_3$ (A. Chen et al., 2013; Rudresha et al., 2011; Starosta et al., 2011a). O processo consiste em misturar um equivalente de cada reagente em diclorometano ou éter etílico e agitar a mistura formada por 6 horas em temperatura e atmosfera ambiente. Após, concentrar a vácuo a solução e recrystalizar em diclorometano, clorofórmio, acetona ou THF.

Esquema 7 - Síntese dos complexos **1**, **2** e **3**.



[CuI(L₁)(PPh₃)] (**1**). Rendimento: 85 % de um sólido amarelo. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν (C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3097 - 2937, ν (C=N e C=C) 1602 - 1432, δ (C-H_{aromáticos}) 771 - 691. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,51 (d, 1H, *J* = 4,78 Hz); 7,72 (t, 1H, *J* = 7,68 Hz); 7,64 (d, 1H, *J* = 7,81 Hz); 7,45 (t, 6H, *J* = 8,68 Hz); 7,39 (d, 1H, *J* = 2,01 Hz); 7,34 (t, 3H, *J* = 7,20 Hz); 7,29 (d, 6H, *J* = 7,32 Hz); 7,17 (t, 1H, *J* = 6,17 Hz); 6,70 (d, 1H, *J* = 2,27 Hz); 3,74 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 149,6; 137,0; 133,8; 132,5; 129,5; 128,5; 123,5; 120,1; 103,4; 39,4. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃; 162 MHz) δ (ppm): - 4,90. Análise elementar calculada para C₂₇H₂₄CuIN₃P: C 53,00; H 3,95; N 6,87. Encontrado: C 53,22; H 3,61; N 6,56.

Figura 41 – Espectro na região do IR do complexo **1**.

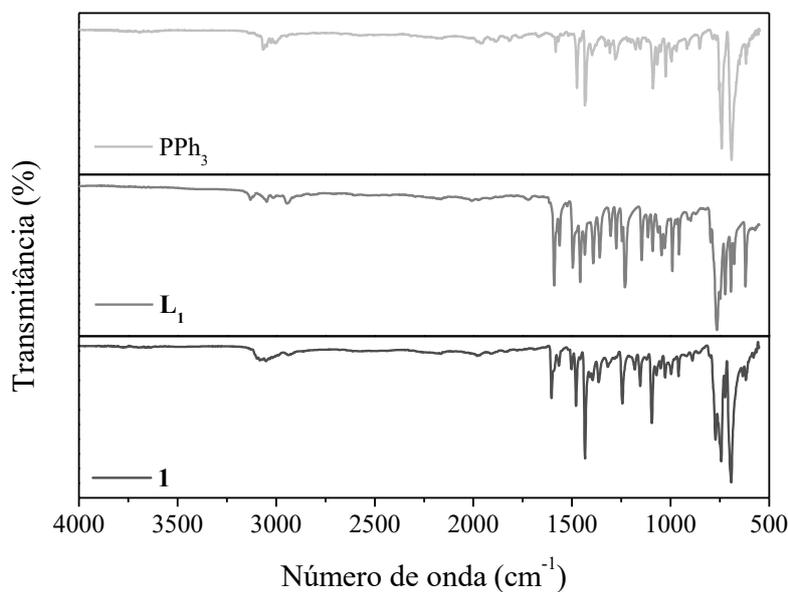
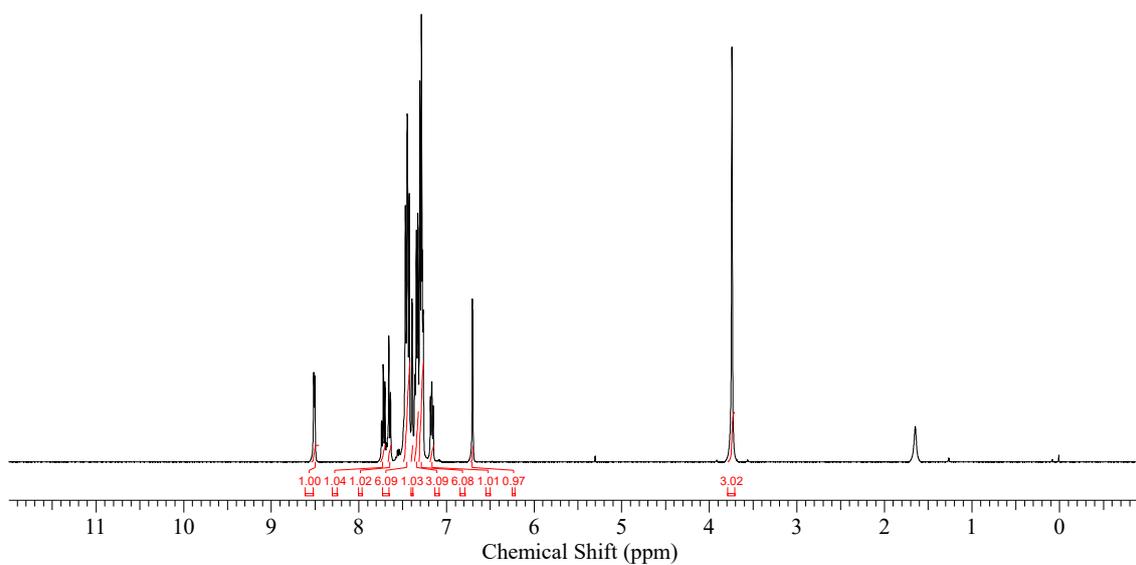
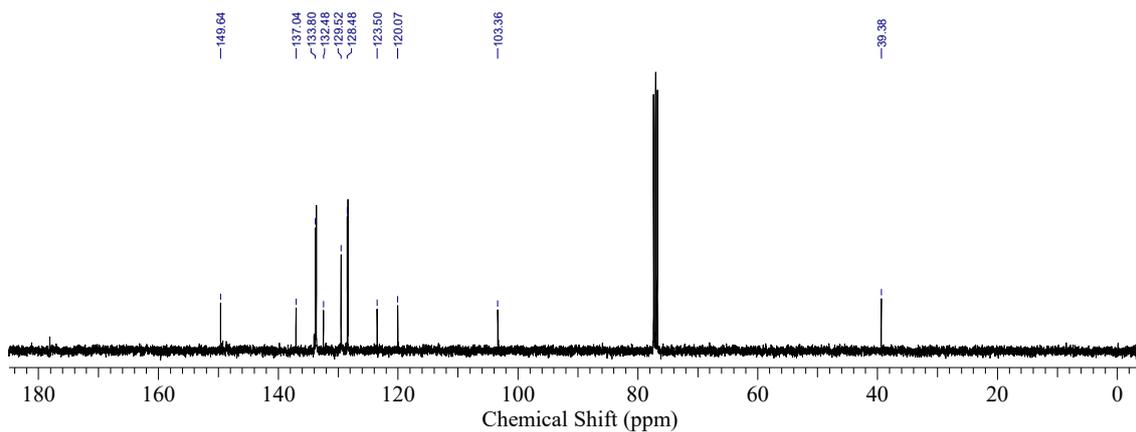
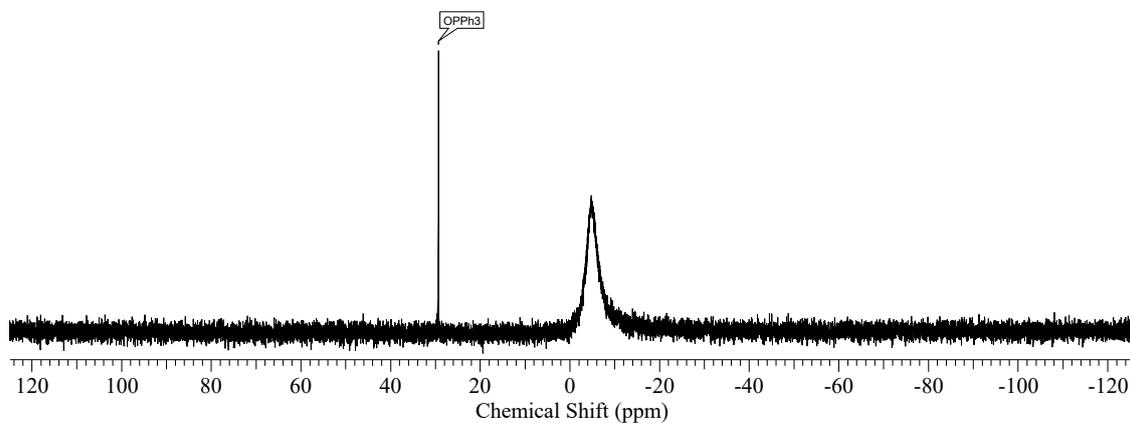


Figura 42 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo **1**.Figura 43 – Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo **1**.Figura 44 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo **1**.

[CuI(L₂)(PPh₃)] (**2**). Rendimento: 92 % de um sólido amarelo. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν (C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3097 - 2986, ν (C=N e C=C) 1600 - 1432, δ (C-H_{aromáticos}) 832 - 693. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,51 (d, 1H, *J* = 5,04 Hz); 7,85 (d, 2H, *J* = 8,06 Hz); 7,70 (d, 1H, *J* = 1,76 Hz); 7,64 (d, 2H, *J* = 4,28 Hz); 7,26 (t, 2H, *J* = 7,68 Hz); 7,20 - 7,07 (m, 17H); 6,83 (d, 1H, *J* = 1,76 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 149,5; 139,1; 137,0; 133,6; 130,0; 129,4; 129,3; 128,3; 127,6; 123,9; 121,4; 120,6; 105,4 ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): - 4,47. Análise elementar calculada para C₃₂H₂₆CuIN₃P: C 57,03; H 3,89; N 6,23. Encontrado: C 57,01; H 3,87; N 6,07.

Figura 45 – Espectro na região do IR do complexo **2**

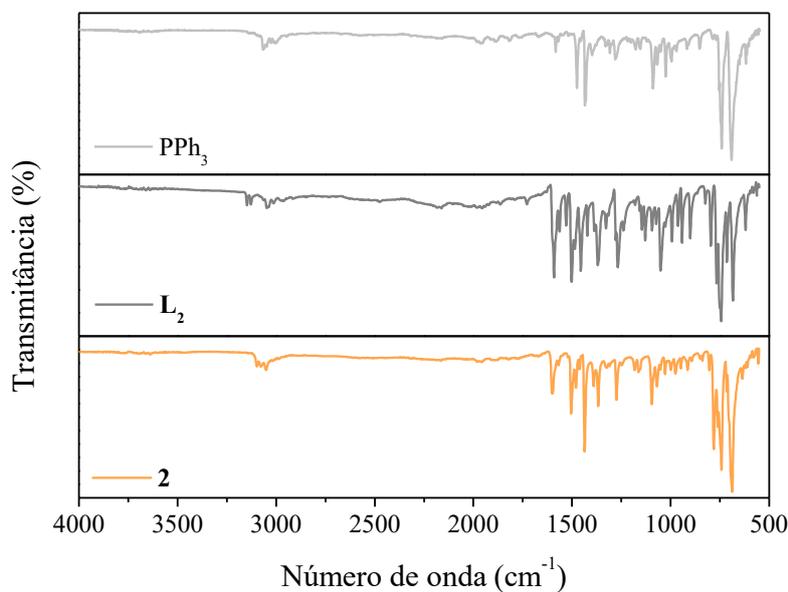
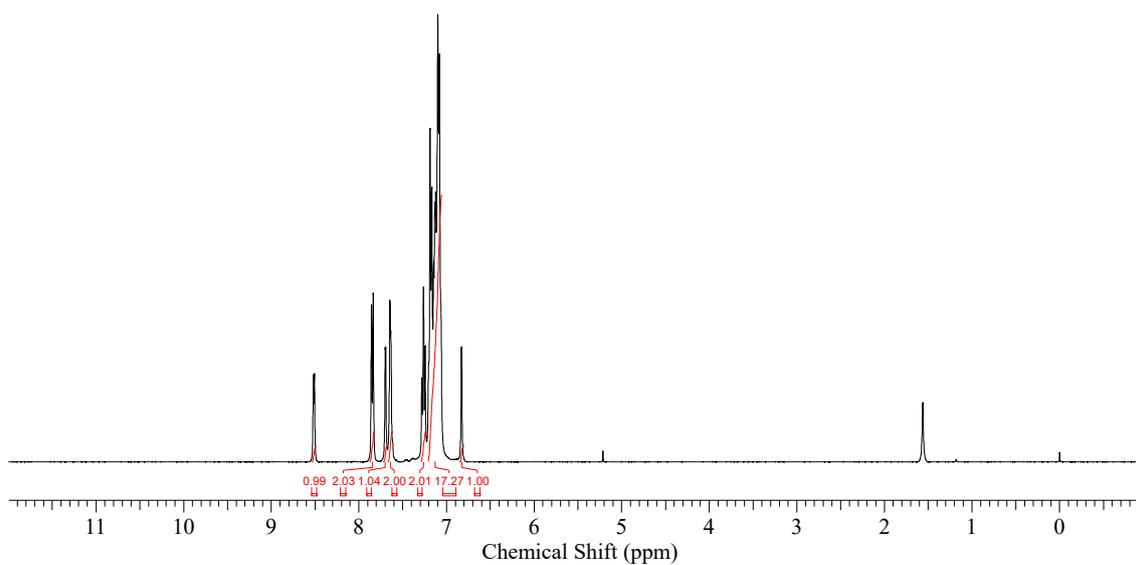
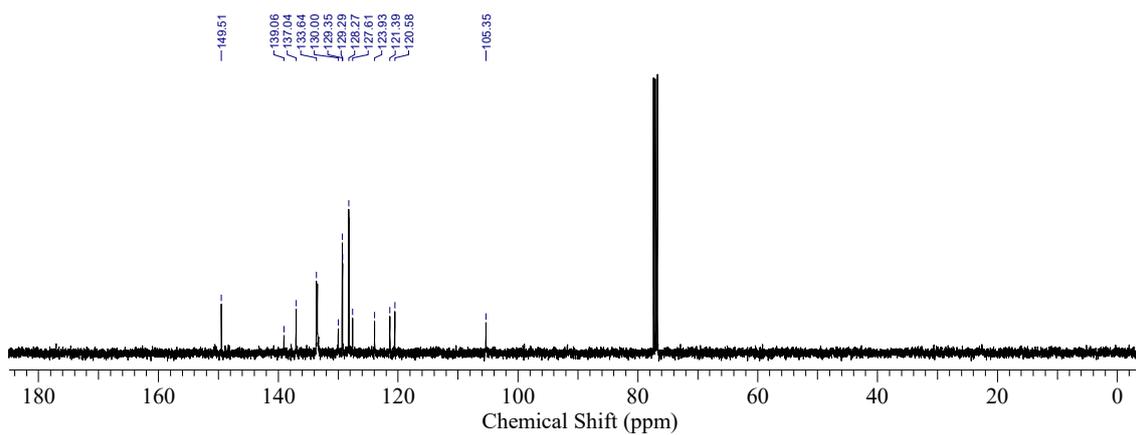
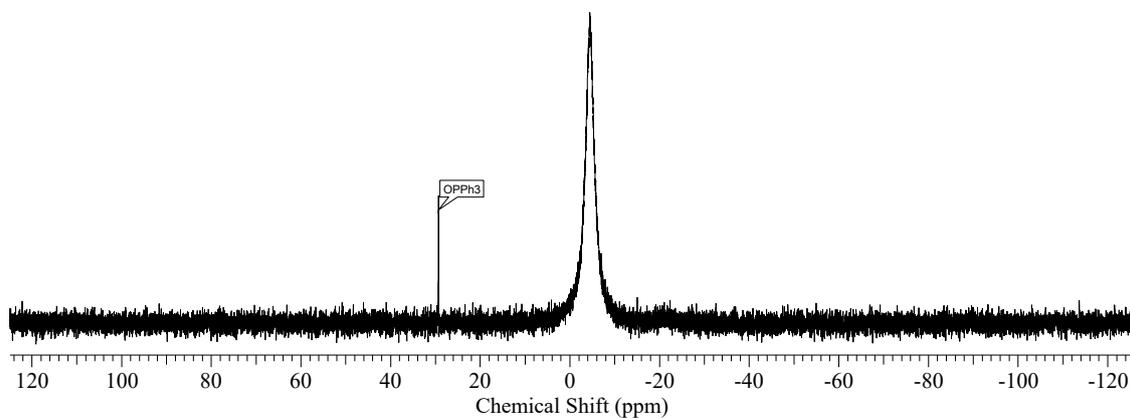


Figura 46 – Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo **2**.Figura 47 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo **2**.Figura 48 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo **2**.

[CuI(L₃)(PPh₃)] (**3**). Rendimento: 90% de um sólido amarelo. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν (C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3091 - 2936, ν (C=N e C=C) 1599 - 1435, δ (C-H_{aromáticos}) 780 - 686. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,61 (d, 1H, J = 4,65 Hz); 7,84 (d, 2H, J = 8,93 Hz); 7,76 - 7,71 (m, 3H); 7,29 (t, 3H, J = 7,20 Hz); 7,24 - 7,17 (m, 13H); 6,89 (d, 1H, J = 2,45 Hz); 6,86 (d, 2H, J = 8,93 Hz); 3,80 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 158,0; 148,6; 135,9; 132,6; 131,0; 129,0; 128,2; 127,2; 122,8; 122,2; 119,4; 113,4; 103,8; 55,6. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): - 4,56. Análise elemental calculado para C₃₃H₂₈CuIN₃OP: C 56,30; H 4,01; N 5,97. Encontrado: C 56,52; H 4,00; N 5,69.

Figura 49 – Espectro na região do IR do complexo **3**.

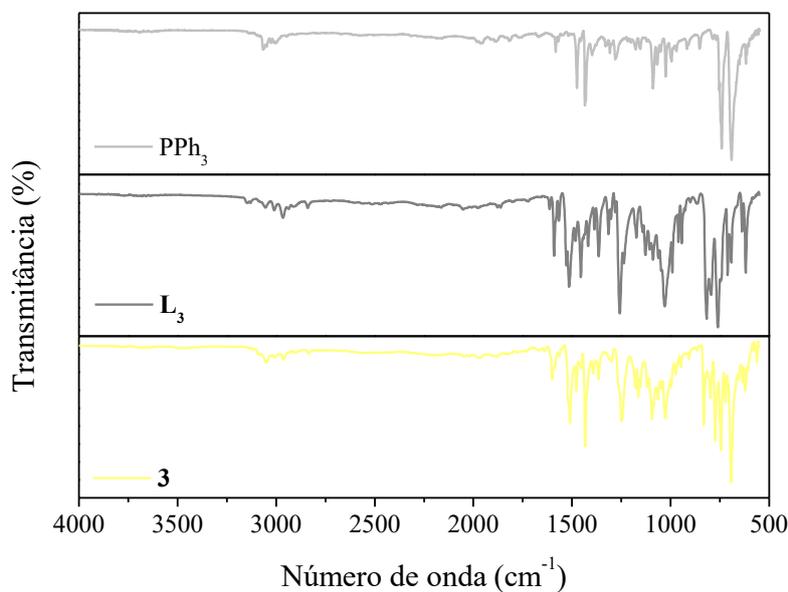
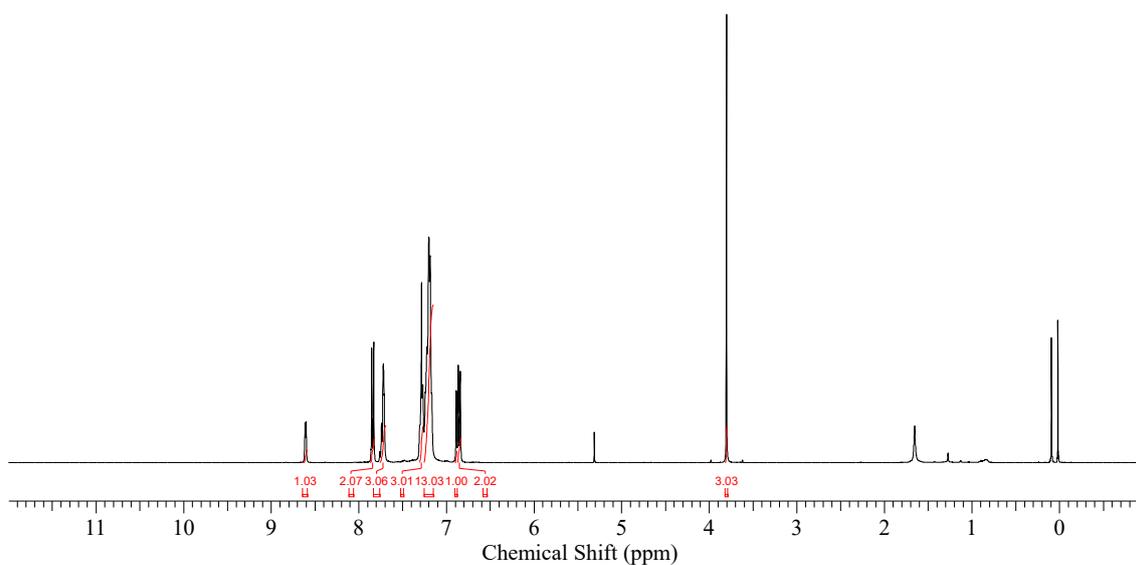
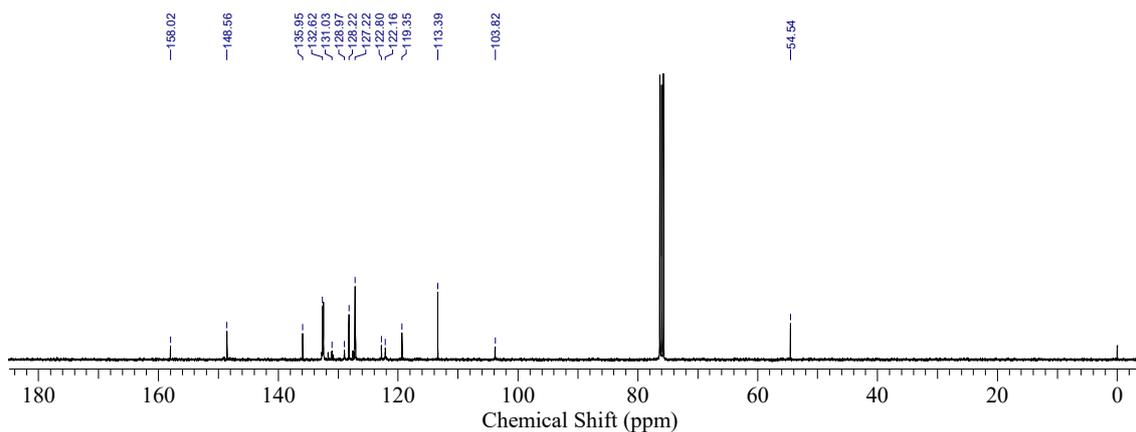
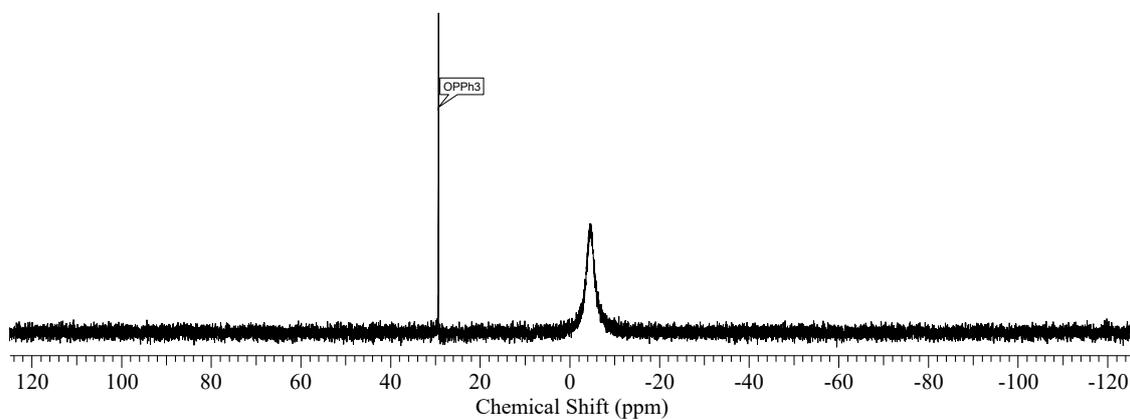
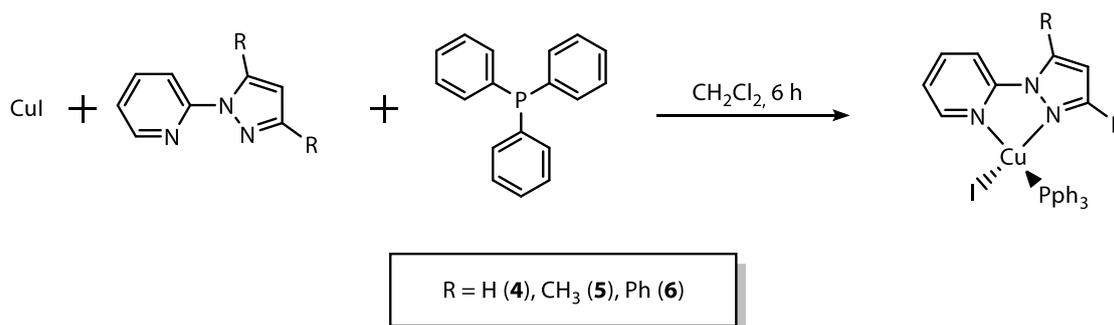


Figura 50 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo **3**.Figura 51 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo **3**.Figura 52 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo **3**.

Esquema 8 - Síntese dos complexos **4**, **5** e **6**.

[CuI(**L**₄)(PPh₃)] (**4**). Rendimento: 76% de um sólido amarelo claro. FT-IR (ATR, cm⁻¹): $\nu(\text{C-H}_{\text{alifáticos e C-H}_{\text{aromáticos}}})$ 3147 - 2851, $\nu(\text{C=N e C=C})$ 1601 - 1391, $\delta(\text{C-H}_{\text{aromáticos}})$ 787 - 692. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,46 – 8,42 (m, 1H); 7,86 - 7,83 (m, 2H); 7,75 (dd, 1H, $J_1 = 1,51$ Hz e $J_2 = 3,85$ Hz); 7,53 (t, 6H, $J = 8,70$ Hz); 7,38 (t, 3H, $J = 7,28$ Hz); 7,31 (t, 6H, $J = 7,20$ Hz); 7,23 – 7,18 (m, 1H); 6,52 – 6,49 (m, 1H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 148,3; 141,9; 138,9; 134,2; 134,1; 133,4; 129,6; 128,4; 126,8; 121,8; 112,0; 108,5 ppm. ³¹P {¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): - 4,07 ppm. Análise elementar calculado para C₂₆H₂₂CuIN₃P: C 52,23; H 3,71; N 7,03. Encontrado: C 52,70; H 3,64; N 7,25.

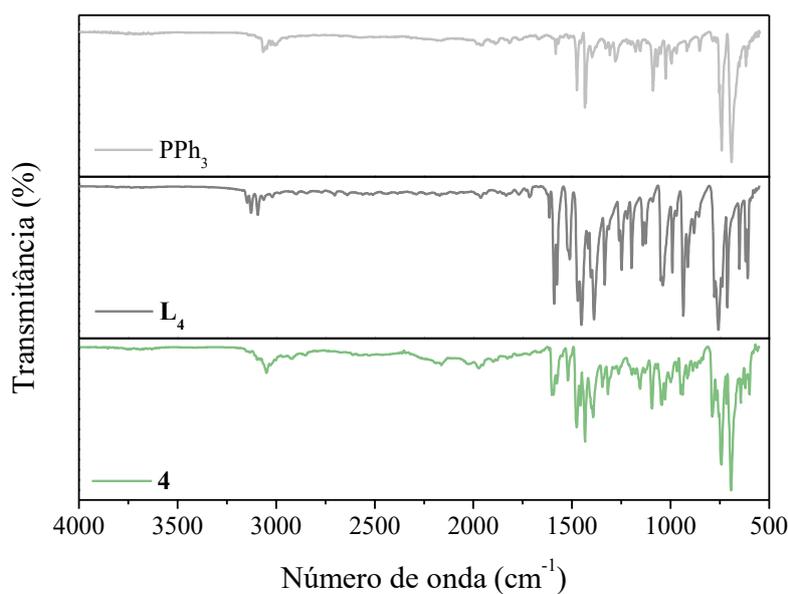
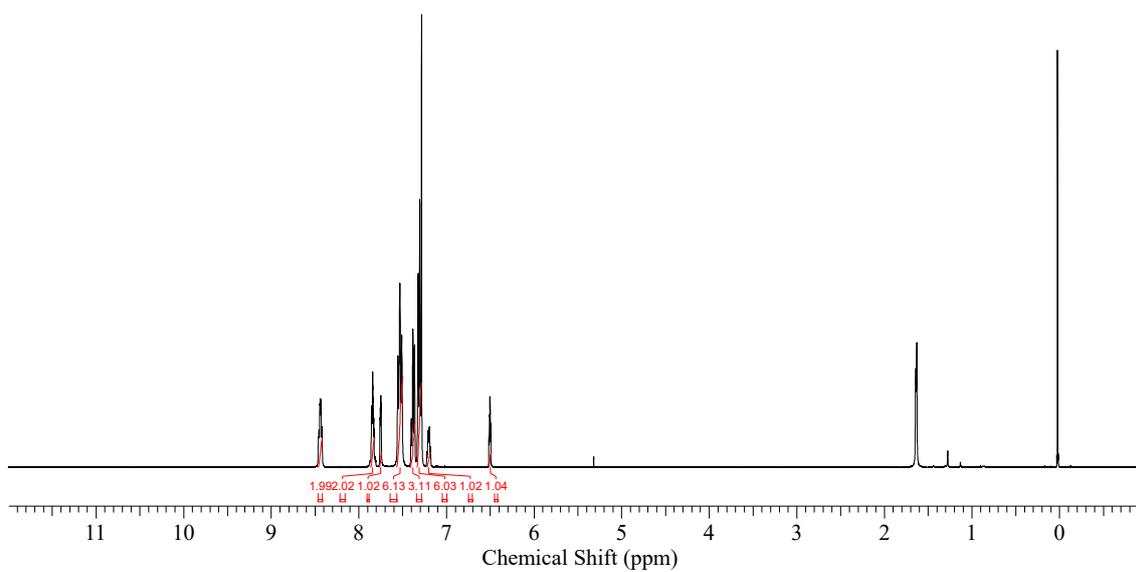
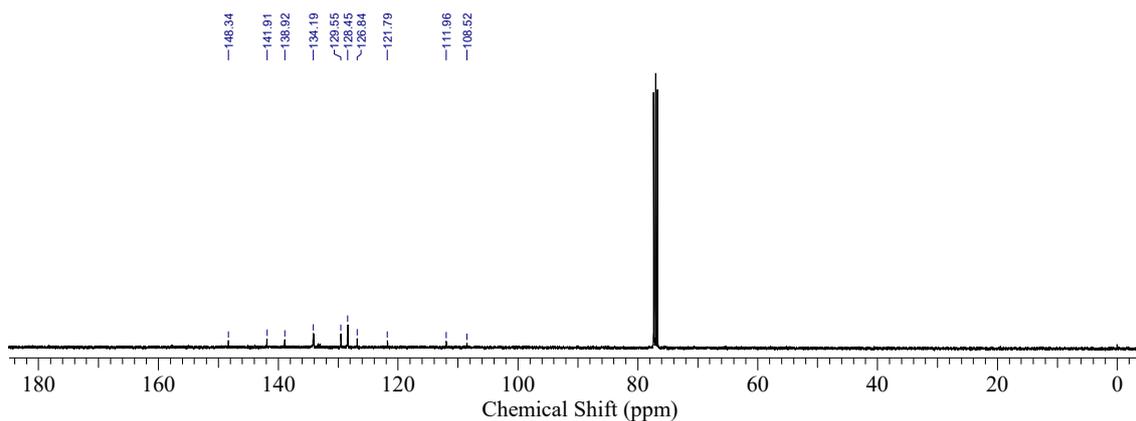
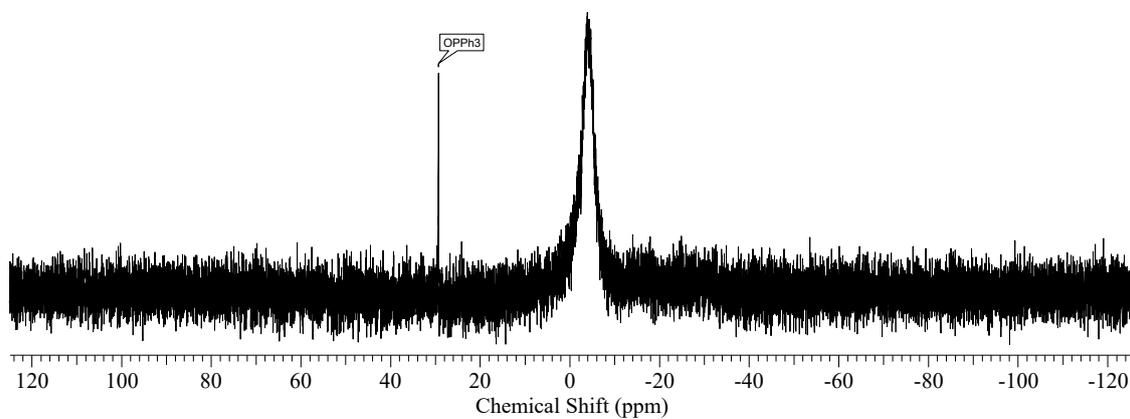
Figura 53 - Espectro na região do IR do complexo **4**.

Figura 54 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 4.Figura 55 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 4.Figura 56 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 4.

[CuI(L₅)(PPh₃)] (**5**). Rendimento: 92% de um sólido amarelo. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν(C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3127 - 2918, ν(C=N e C=C) 1595 - 1414, δ(C-H_{aromáticos}) 765 - 691. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,43 (dd, 1H, J₁ = 1,52 Hz e J₂ = 4,99 Hz); 7,82 – 7,77 (m, 1H); 7,59 (d, 1H, J = 8,17 Hz); 7,49 (t, 6H, J = 8,75 Hz); 7,37 (t, 3H, J = 7,39 Hz); 7,30 (d, 6H, J = 7,39 Hz); 7,15 – 7,12 (m, 1H); 6,06 (s, 1H); 2,62 (s, 3H, CH₃); 2,24 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 150,1; 148,9; 140,4; 138,6; 134,0; 133,8; 129,5; 128,5; 121,4; 113,4; 110,7; 14,8; 14,1. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): -4,95. Análise elementar calculado para C₂₈H₂₆CuIN₃P: C 53,73; H 4,19; N 6,71. Encontrado: C 53,57; H 4,13; N 6,62.

Figura 57 - Espectro na região do IR do complexo **5**.

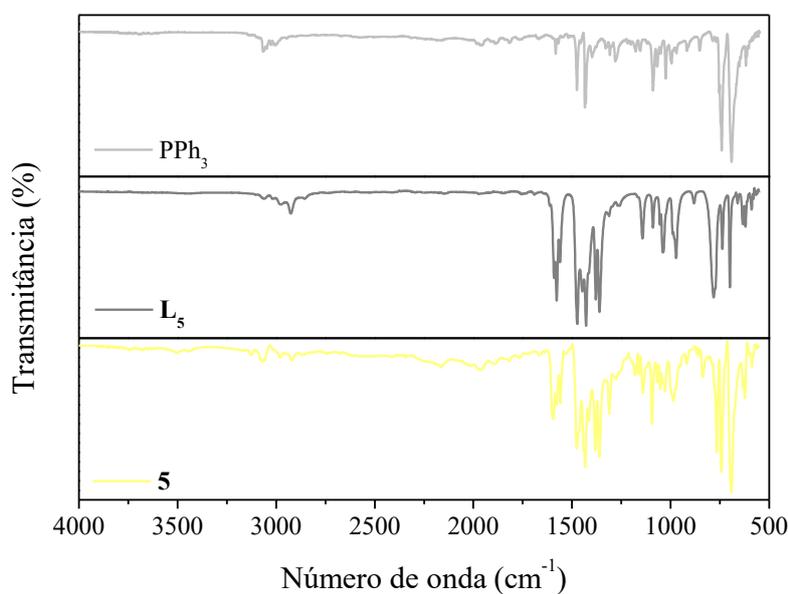
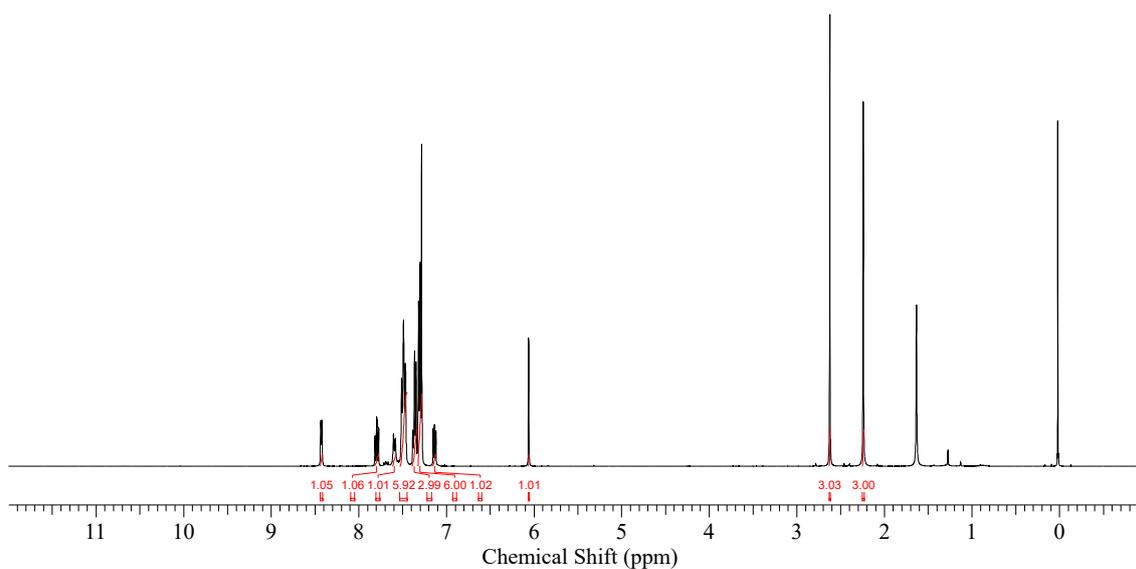
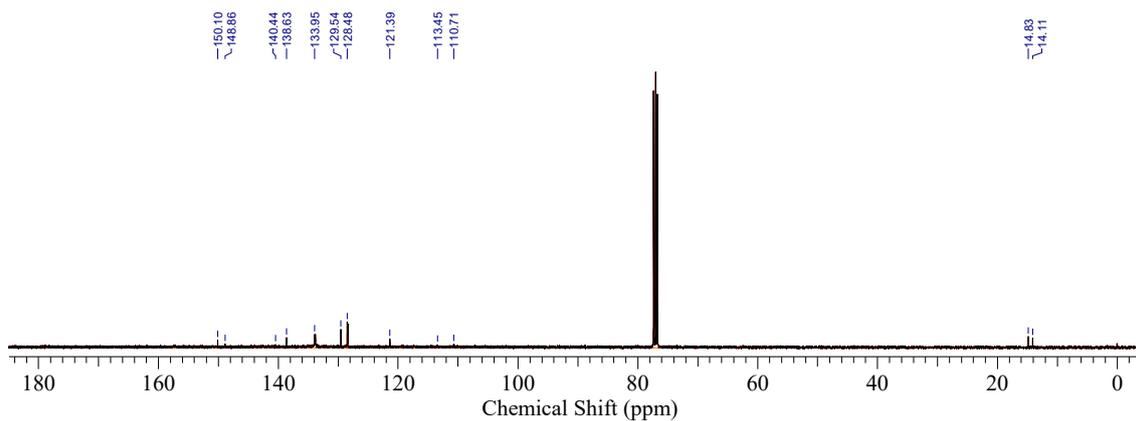
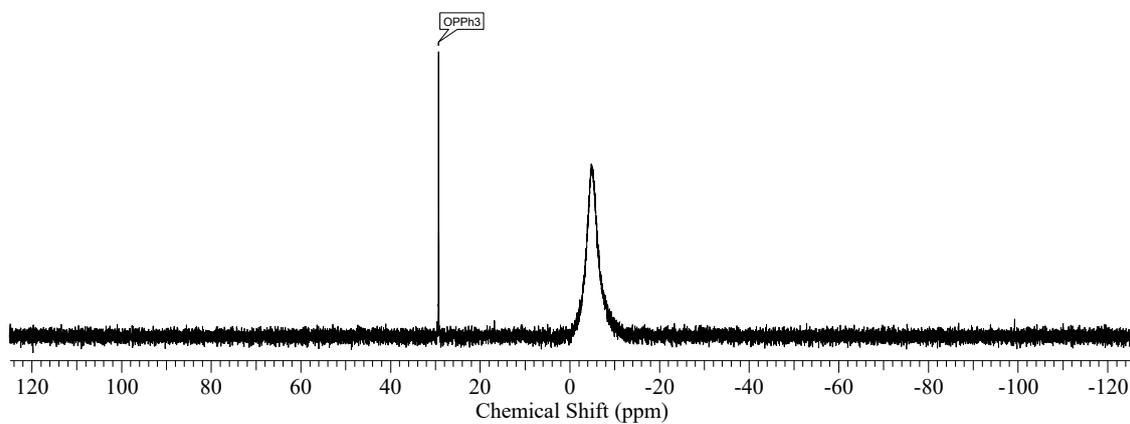


Figura 58 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo **5**.Figura 59 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo **5**.Figura 60 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo **5**.

[CuI(L₆)(PPh₃)] (**6**). Rendimento: 83% de um sólido laranja. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν (C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3071 - 2971, ν (C=N e C=C) 1595 - 1436, δ (C-H_{aromáticos}) 766 - 692. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8,59 (d, 1H, *J* = 4,23 Hz); 8,12 (d, 2H, *J* = 6,88 Hz); 7,73 (d, 1H, *J* = 7,37 Hz); 7,57 (t, 1H, *J* = 6,39 Hz); 7,46 (d, 3H, *J* = 7,35 Hz); 7,39 - 7,29 (m, 16H); 7,22 (t, 6H, *J* = 7,37 Hz); 6,74 (s, 1H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 152,2; 148,3; 144,8; 139,6; 133,8; 132,0; 130,8; 129,4; 129,1; 128,9; 128,6; 128,4; 128,3; 127,1; 122,4; 116,0; 109,2. ³¹P {¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): - 4,55. Análise elemental calculado para C₃₈H₃₀CuIN₃P: C 60,85; H 4,03; N 5,60. Encontrado: C 60,74; H 4,20; N 5,83.

Figura 61 - Espectro na região do IR do complexo **6**.

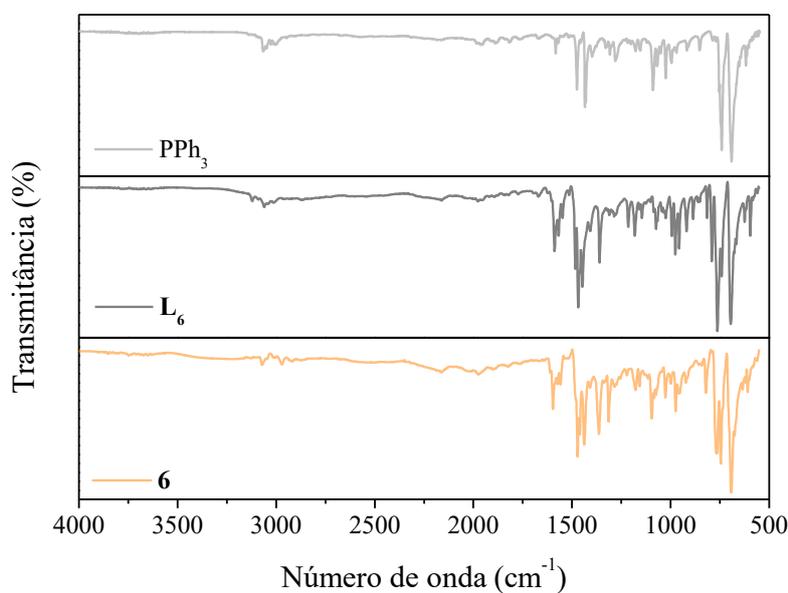
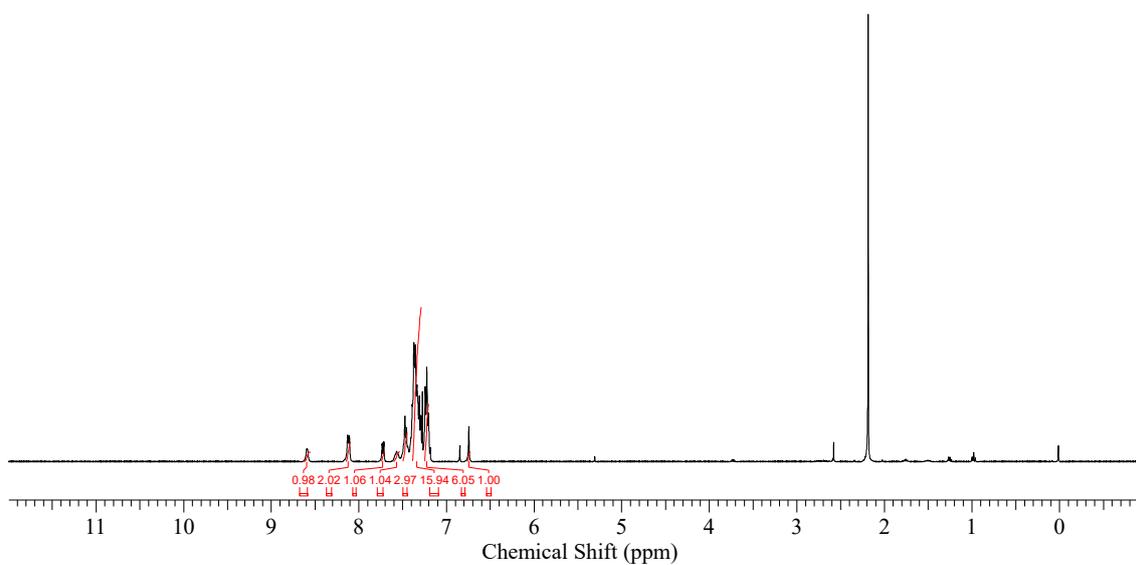
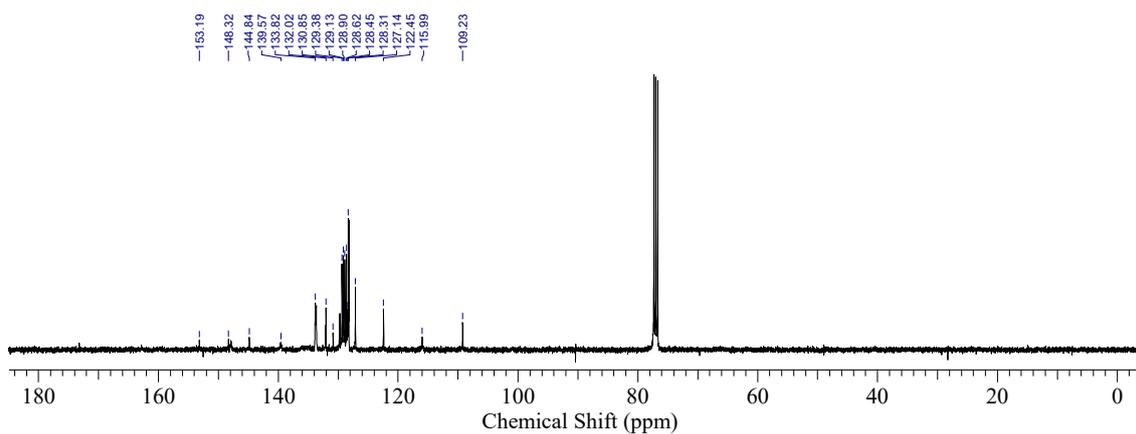
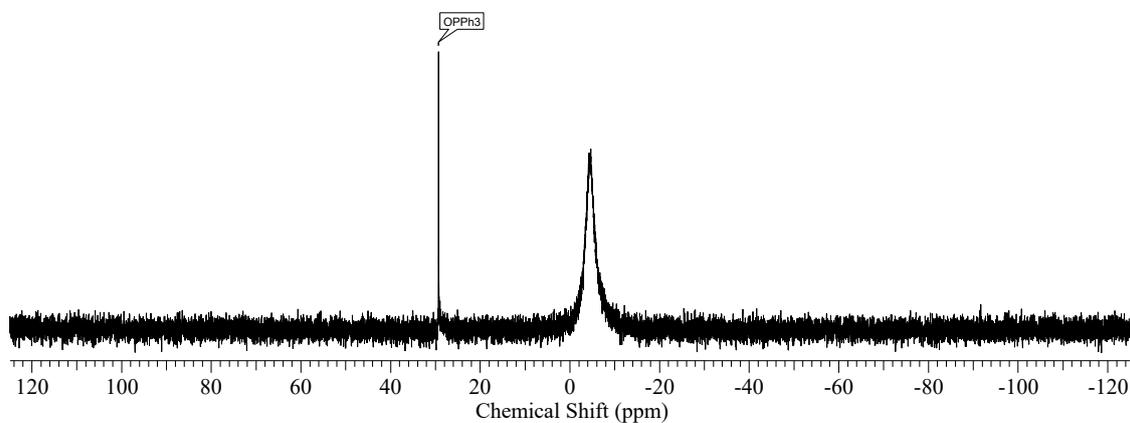
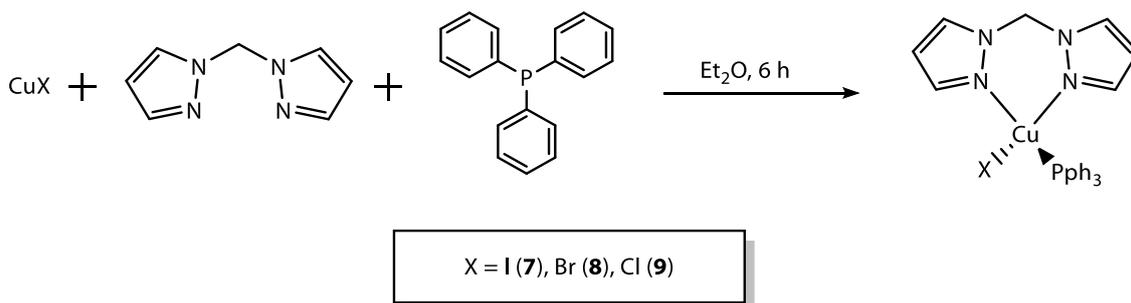


Figura 62 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 6.Figura 63 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 6.Figura 64 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 6.

Esquema 9 - Síntese dos complexos **7**, **8** e **9**.

[CuI(L₇)(PPh₃)] (**7**). Rendimento: 86% de um sólido branco. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν(C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3139 - 2960, ν(C=N e C=C) 1587 - 1398, δ(C-H_{aromáticos}) 776 - 693. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7,64 (s, 2H); 7,40 - 7,35 (m, 8H); 7,27 (t, 3H, *J* = 7,31 Hz); 7,17 (t, 6H, *J* = 7,48 Hz); 6,29 (s, 2H); 6,17 (t, 2H, *J* = 1,89 Hz). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 141,0; 134,1; 129,7; 128,5; 107,0; 64,7. ³¹P {¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm): -7,18 ppm. Análise elementar calculado para C₂₅H₂₃CuIN₄P: C 49,48; H 3,69; N 7,99. Encontrado: C 49,46; H 3,64; N 7,70.

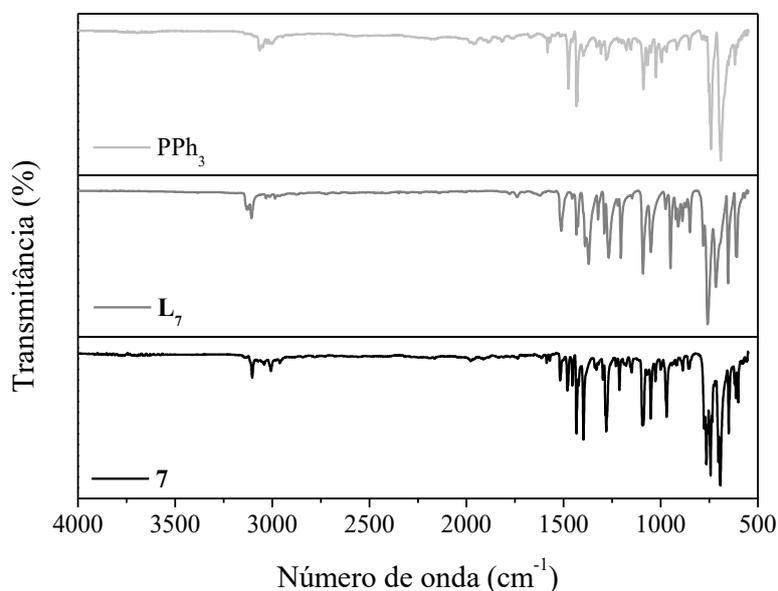
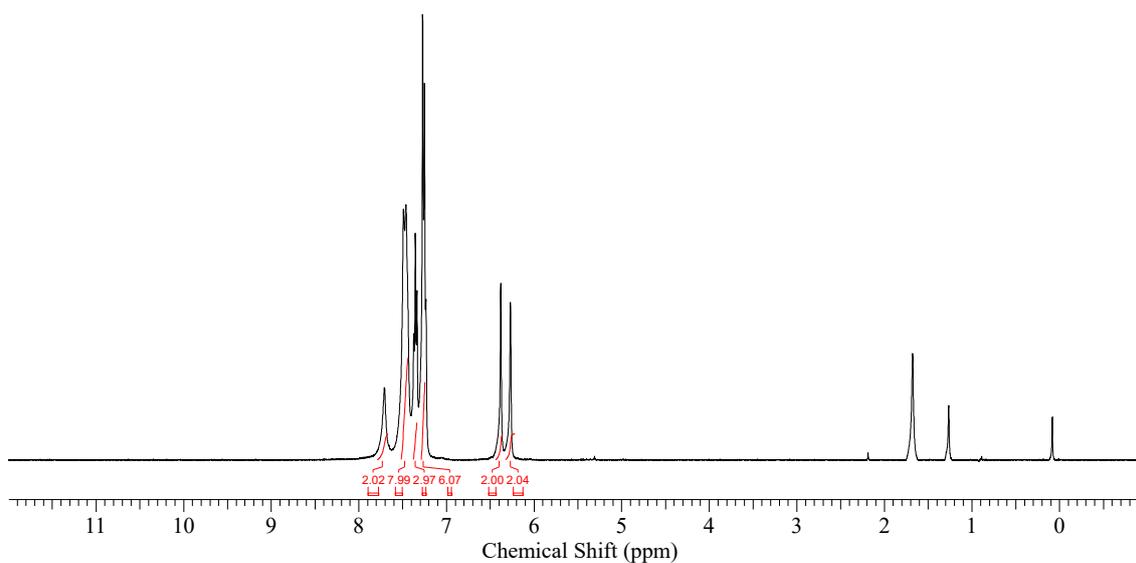
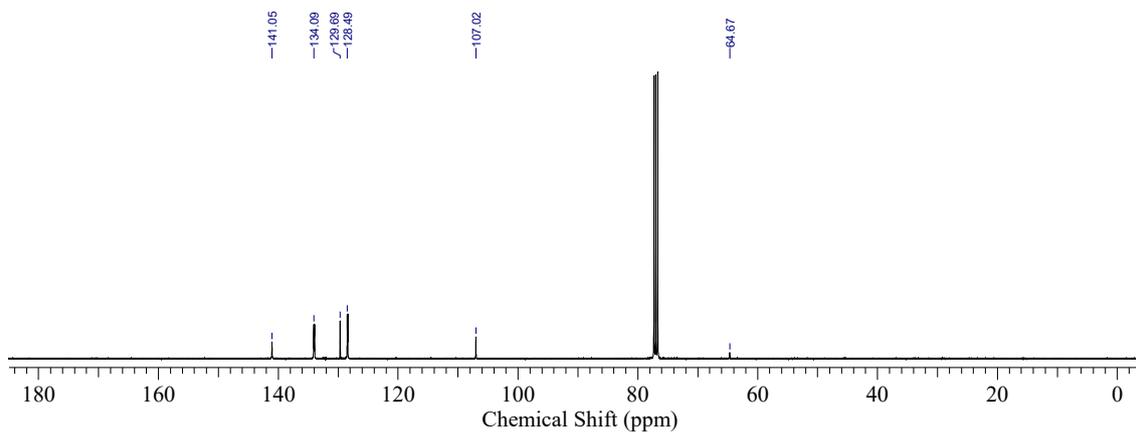
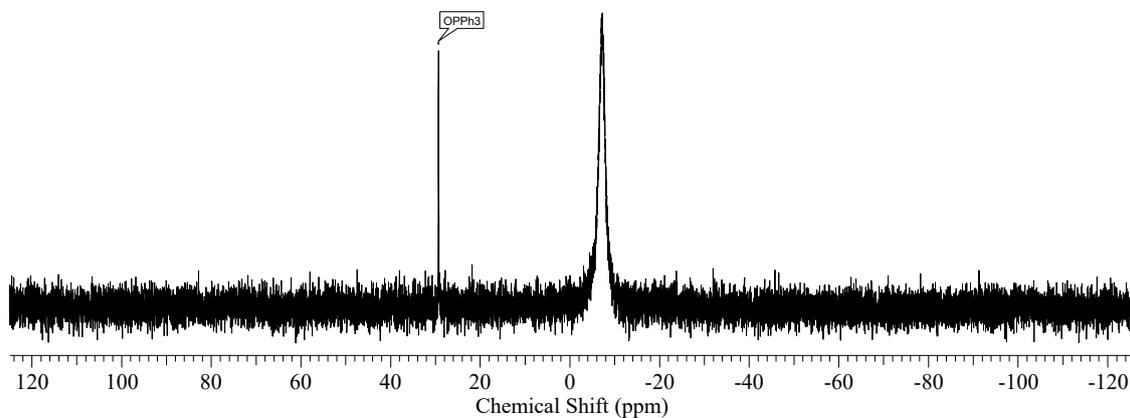
Figura 65 - Espectro na região do IR do complexo **7**.

Figura 66 - Espectro de ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) do complexo 7.Figura 67 - Espectro de ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) do complexo 7.Figura 68 - Espectro de ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) do complexo 7.

[CuBr(L₇)(PPh₃)] (**8**). Rendimento: 95% de um sólido branco. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν(C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3134 - 2947, ν(C=N e C=C) 1584 - 1397, δ(C-H_{aromáticos}) 784 - 694. ¹H NMR ((CD₃)₂CO), 400 MHz) δ (ppm): 7,96 (s, 2H); 7,54 – 7,45 (m, 11H); 7,36 (t, 6H, *J* = 7,05 Hz); 6,58 (s, 2H); 6,31 (s, 2H). ³¹P{¹H} NMR ((CD₃)₂CO), 162 MHz) δ (ppm): -5,41. Análise elementar calculado para C₂₅H₂₃CuBrN₄P: C 54,21; H 4,19; N 10,11. Encontrado: C 53,94; H 4,00; N 9,96.

Figura 69 - Espectro na região do IR do complexo **8**.

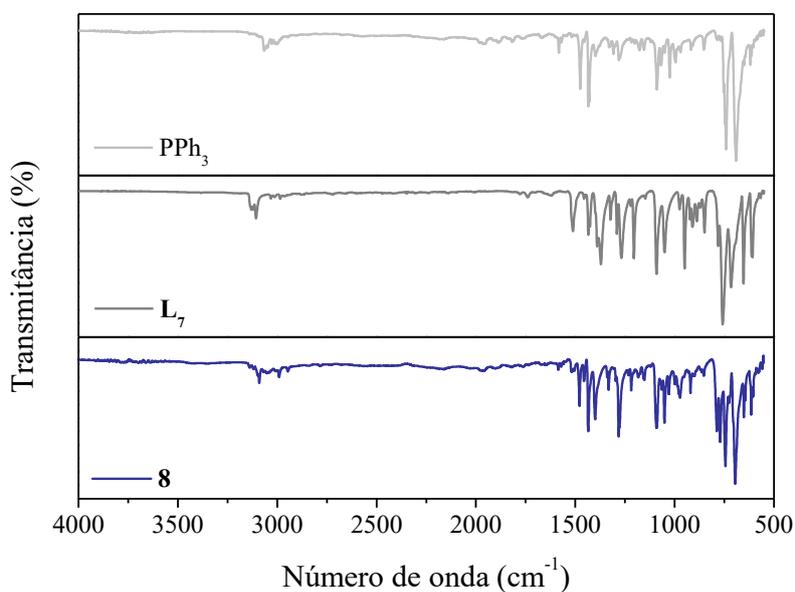
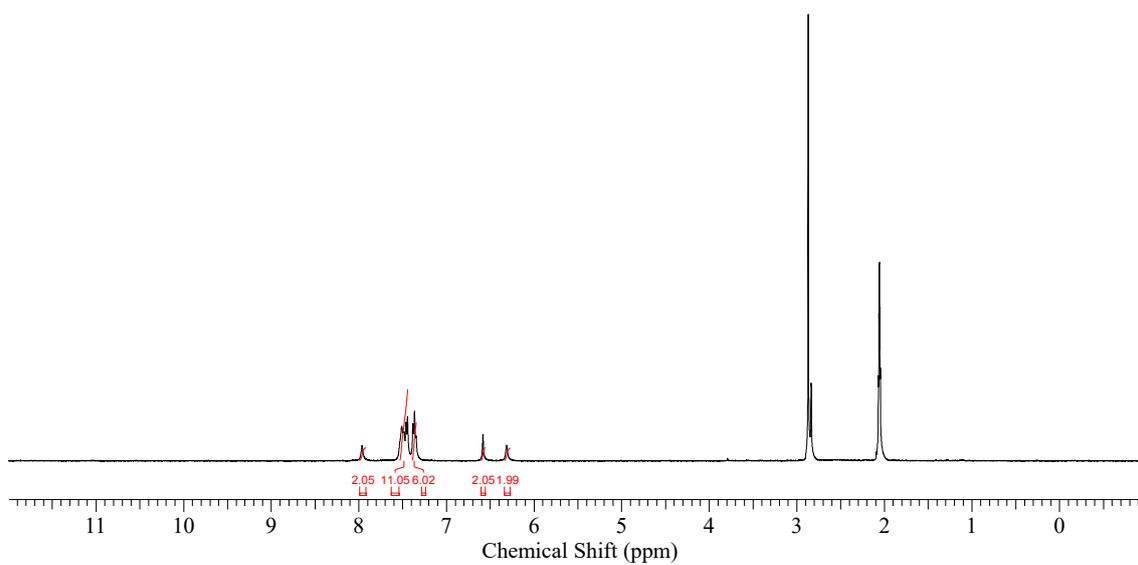
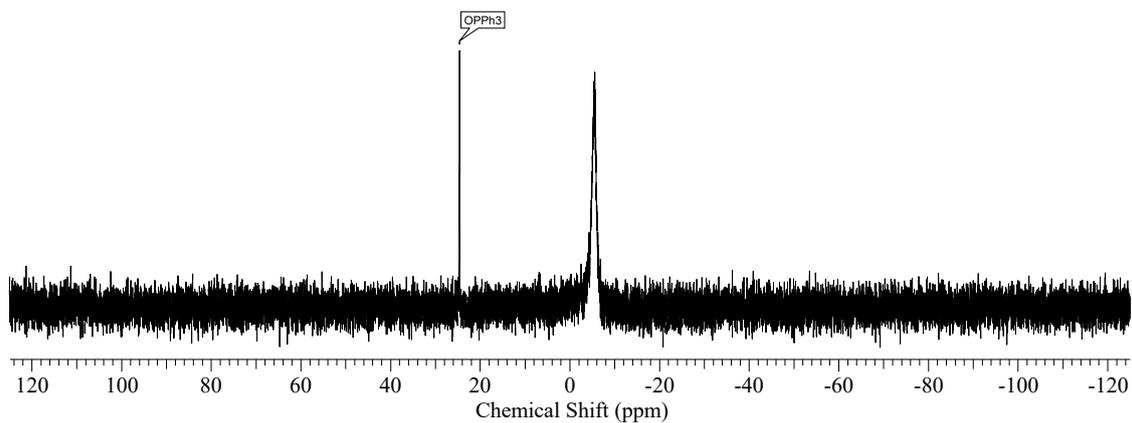


Figura 70 - Espectro de ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) do complexo **8**.Figura 71 - Espectro de ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) do complexo **8**.

[CuCl(L₇)(PPh₃)] (**9**). Rendimento: 46% de um sólido branco. FT-IR (ATR, cm⁻¹): ν(C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}) 3137 - 2946, ν(C=N e C=C) 1583 - 1398, δ(C-H_{aromáticos}) 753 - 691. ¹H NMR ((CD₃)₂CO), 400 MHz) δ (ppm): 7,88 (d, 2H, *J* = 2,25 Hz); 7,51 (t, 6H, *J* = 8,00 Hz); 7,45 - 7,43 (m, 5H); 7,35 (t, 6H, *J* = 7,28 Hz); 6,46 (s, 2H); 6,26 (t, 2H, *J* = 2,07 Hz). ³¹P{¹H} NMR ((CD₃)₂CO), 162 MHz) δ (ppm): -7,63. Análise elementar calculado para C₂₅H₂₃CuClN₄P: C 62,76; H 4,85; N 11,71. Encontrado: C 62,61; H 4,62; N 11,47.

Figura 72 - Espectro na região do IR do complexo **9**.

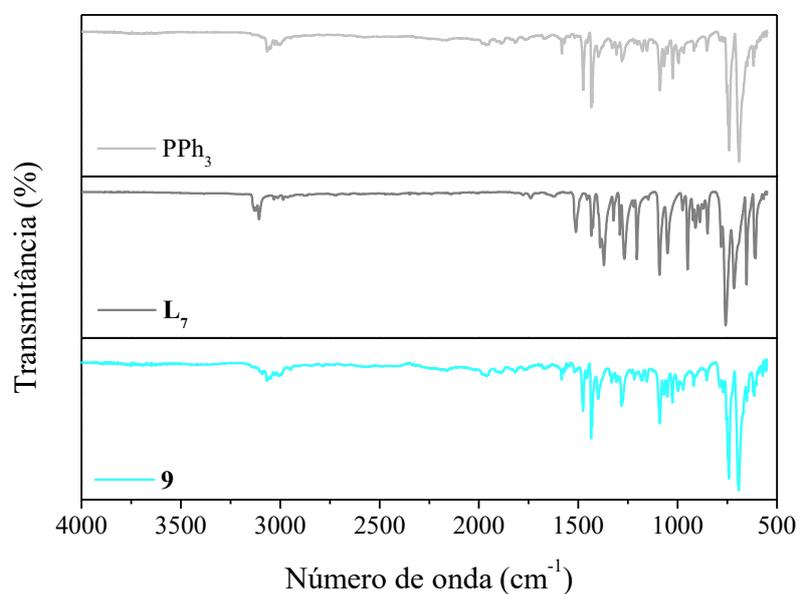
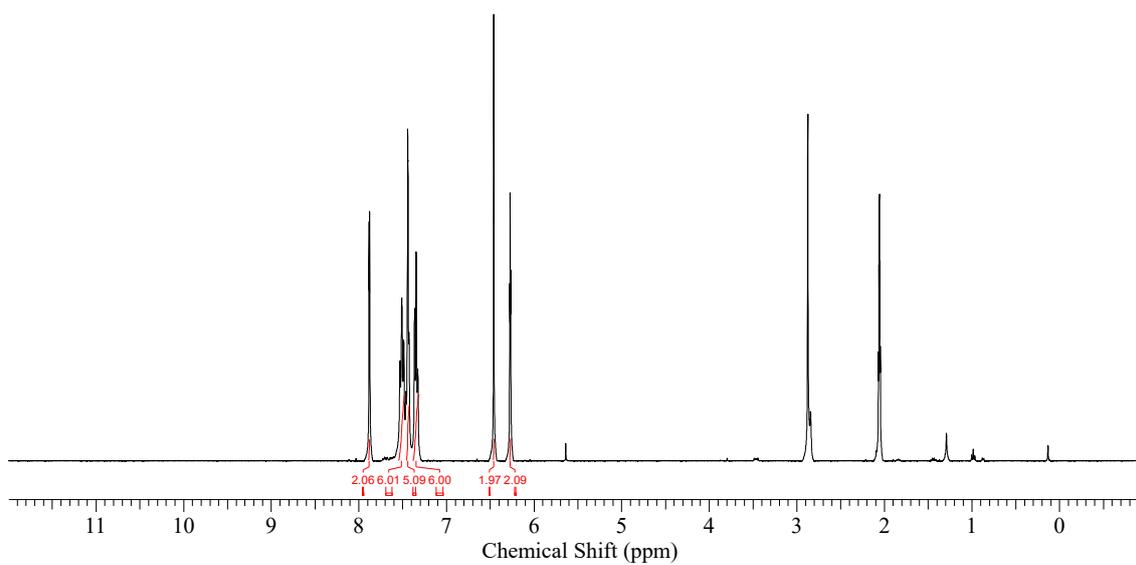
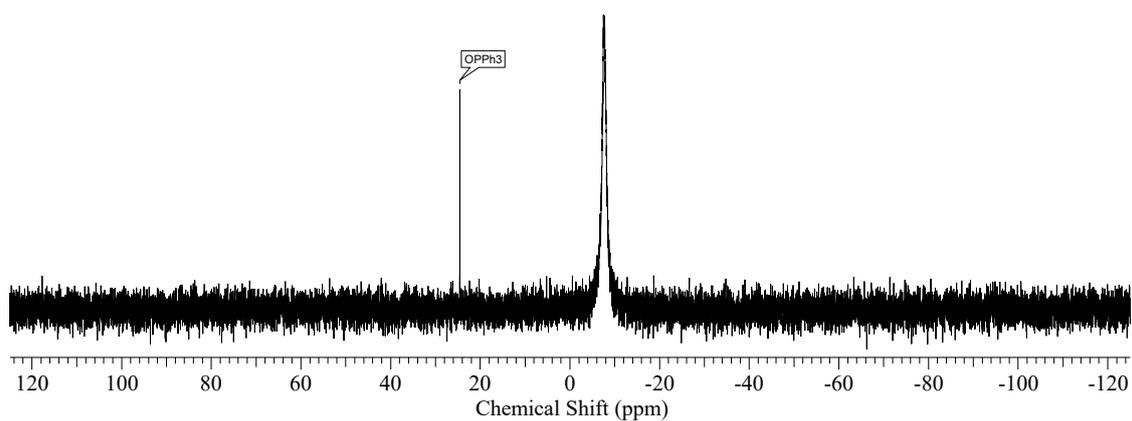


Figura 73 - Espectro de ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) do complexo **9**.Figura 74 - Espectro de ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) do complexo **9**.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

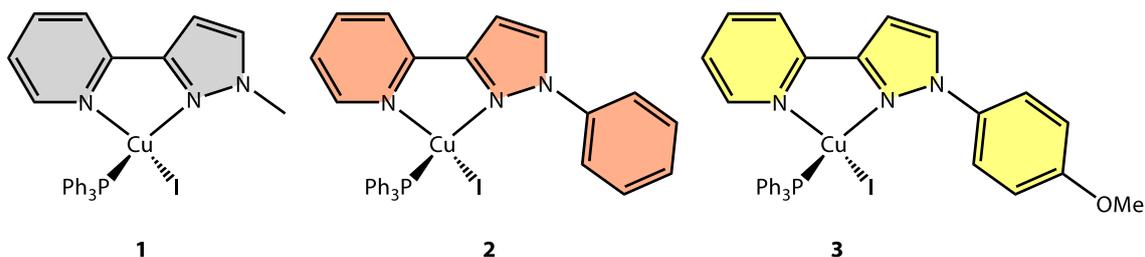
Os resultados apresentados neste trabalho estão divididos em três partes: a primeira parte se refere à síntese de uma série de complexos contendo a unidade CuI para demonstrar que a inserção de um iodo como ligante em um complexo tetraédrico resulta em um SOC entre os estados de menor energia comparável aos complexos de Ir(III). A segunda parte tem como objetivo elucidar a influência dos grupos doadores das diiminas e a eventual influência da isomeria óptica nas propriedades de emissão. A terceira frente se refere a um conjunto de complexos azuis de cobre produzidos a partir de um processo de síntese simplificado e propriedades extremamente promissoras para aplicação em OLEDs.

5.1 COMPLEXOS CONTENDO A UNIDADE CuI E DIIMINAS PIRIDINA-PIRAZOL COM SOC COMPARÁVEL AOS COMPLEXOS DE Ir(III)

5.1.1 Síntese dos complexos 1-3

Os complexos de Cu(I) apresentados neste trabalho foram preparados com um excelente rendimento, através de uma reação simples e rápida. Na primeira etapa o iodeto de cobre(I) e a trifenilfosfina são misturados em diclorometano e agitados por 5 minutos. Diferentemente da maior parte dos complexos de Cu(I) essa síntese não necessita de solvente seco e atmosfera inerte (Y. Zhang et al., 2018). Essa característica se deve ao fato dos átomos de iodo e fósforo serem bases macias de Pearson formando um aduto estável com o Cu(I), um ácido macio (Miessler et al., 2014). Na sequência se adiciona a diimina para formação ainda sem necessidade de atmosfera inerte. A proporção utilizada foi de 1:1:1, mas na literatura é possível encontrar trabalhos que indiquem maior número de equivalentes de trifenilfosfina (J.-L. Chen et al., 2010; Förster & Heinze, 2020; Ghorai et al., 2015; Starosta et al., 2011) ou da diimina (M. Yang, Chen, et al., 2019) para evitar a formação de espécies binucleares ou outros polimorfos (Maini et al., 2011). Resíduos de ligantes ou de espécies binucleares são facilmente removidos lavando o composto com éter etílico e/ou hexano. Após a remoção do solvente, os complexos são obtidos como um pó de coloração amarela. Estes foram recristalizados em diclorometano e caracterizados por diversas técnicas físico-químicas descritas nas próximas sessões. O Esquema 7 resume as etapas da síntese dos complexos **1-3**, apresentados na Figura 75.

Figura 75 – Estrutura dos complexos **1**, **2** e **3** sintetizados e investigados neste estudo.



5.1.2 Espectroscopia na região do IR dos complexos 1-3

A espectroscopia na região do infravermelho usualmente é utilizada como técnica preliminar na caracterização de compostos e permite a identificação de alguns grupos característicos dos complexos estudados. Os espectros obtidos para os complexos **1-3** são apresentados nas Figuras 41, 45 e 49, junto com o espectro dos ligantes diimina e da trifetilfosfina, permitindo assim inferir a coordenação dos dois últimos.

Para todos os complexos como resumido na Tabela 2, são observados na região de 3100 – 2900 cm⁻¹ as bandas referentes aos estiramentos simétricos das ligações C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}. Como principal diferença entre os três complexos, para o complexo **2** que não possui ligações C-H_{alifáticos} a região de absorção ocorre entre 3097 cm⁻¹ até próximo de 3000 cm⁻¹. Na região de 1600 – 1400 cm⁻¹, os estiramentos das ligações C=C e C=N são observados, característicos dos ligantes diimina e dos anéis benzênicos das trifetilfosfina. Os três complexos possuem um perfil muito similar entre 1600 – 1400 cm⁻¹, já que ambos possuem a unidade piridina-pirazol e a trifetilfosfina, que contribuem fortemente para a absorção nessa região. Considerando os modos normais de vibração calculados na seção teórica, é possível expandir um pouco mais a discussão e atribuir a simetria local para as absorções observadas no espectro na região do IR. Considerando a alta planaridade dos ligantes diiminas, podemos inferir uma simetria local pertencente ao grupo de ponto C_s para este ligante. Assim, em geral todas as atribuições mencionadas acima referentes a esse ligante ocorrem no plano e possuem simetria A'. Para os anéis benzênicos da trifetilfosfina, podemos atribuir uma simetria local pertencente ao grupo de ponto C_{2v}. Deste modo, as atribuições mencionadas possuem ou simetria A₁ ou B₁. Na região próximo a 800 – 700 cm⁻¹ a deformação angular das ligações C-H_{aromáticos}, podem ser observadas. Essas absorções possuem simetria A'' para as diiminas e A₂ ou B₂ para os benzenos do ligante PPh₃. Ainda, na região de *fingerprint* os complexos **2** e **3** possuem um conjunto maior de absorções quando comparado ao complexo **1**, devido a presença do anel benzênico extra na diimina.

Tabela 2 - Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos 1-3.

Atribuição da absorção	1	2	3
$\nu(\text{C-H}_{\text{alifáticos}} \text{ e } \text{C-H}_{\text{aromáticos}})$	3097-2937	3097-2986	3091-2936
$\nu(\text{C=N e C=C})$	1602-1432	1600-1432	1599-1435
$\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$	771-691	832-693	780-686

5.1.3 Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos complexos 1-3

Como complexos de Cu(I) deste trabalho são diamagnéticos ($S = 0$), eles podem ser analisados pela técnica de ressonância magnética nuclear. Os espectros de NMR dos núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{31}P foram obtidos e apresentados na seção experimental, assim como os respectivos deslocamentos químicos, integração (quando possível) e constante de acoplamento (J , quando possível e considerado necessário).

Para os espectros de ^1H alguns sinais característicos podem ser atribuídos: o sinal com maior deslocamento químico para todos os complexos em aproximadamente 8,50 ppm e integração igual um, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono vizinho ao nitrogênio da unidade piridina. Para o complexo **1** o simpleto em 3,74 ppm e integração igual a três corresponde aos hidrogênios do grupo metila do ligante diimina. O complexo **3** apresenta um simpleto em 3,80 ppm e integração igual a três, que corresponde aos hidrogênios do grupo metóxi do ligante diimina. O complexo **1** apresenta claramente os sinais característicos da trifenilfosfina, entre 7,00 e 7,50 ppm e na proporção 6:3:6. Os demais sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, quando possível, devido a sua integração, desdobramento e por comparação com os dados dos ligantes livres presentes na literatura, foram atribuídos nas Figuras 76-78. Os demais sua maioria estão muito próximos e/ou sobrepostos e não são atribuídos, evitando equívocos já que técnicas de NMR bidimensional não foram utilizados, o que se considerou fora do escopo deste trabalho.

Figura 76 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **1** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

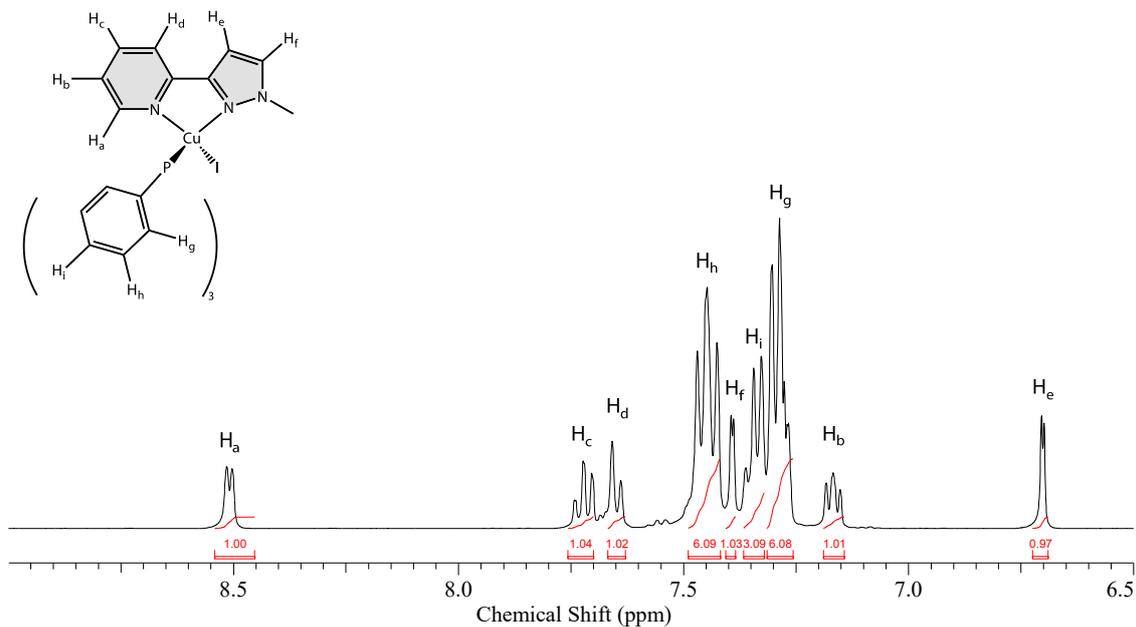


Figura 77 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **2** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

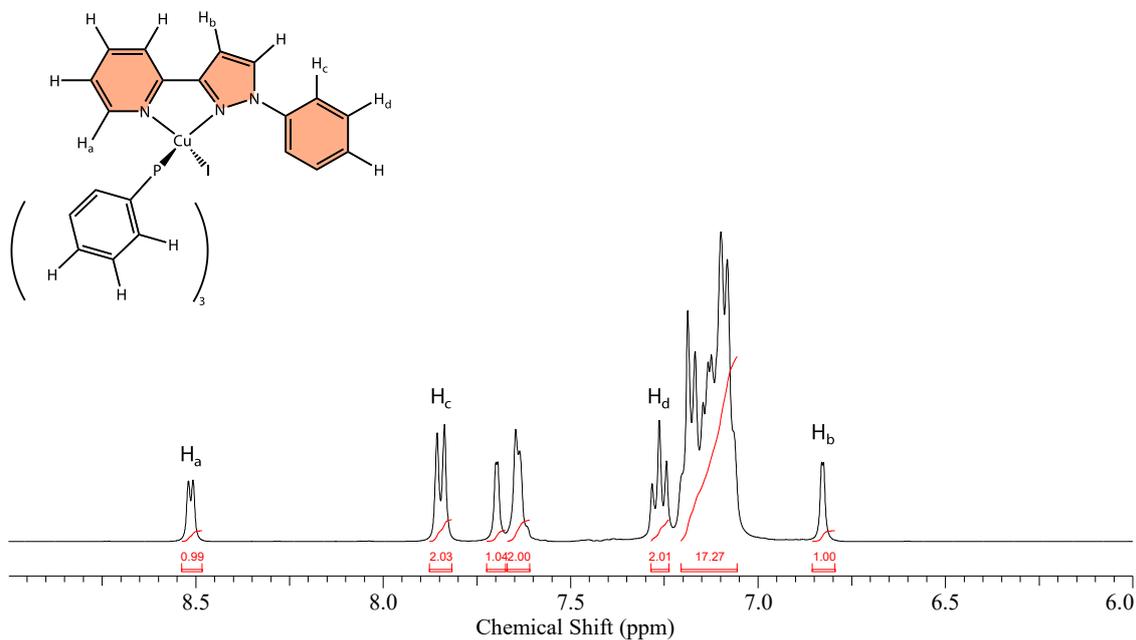
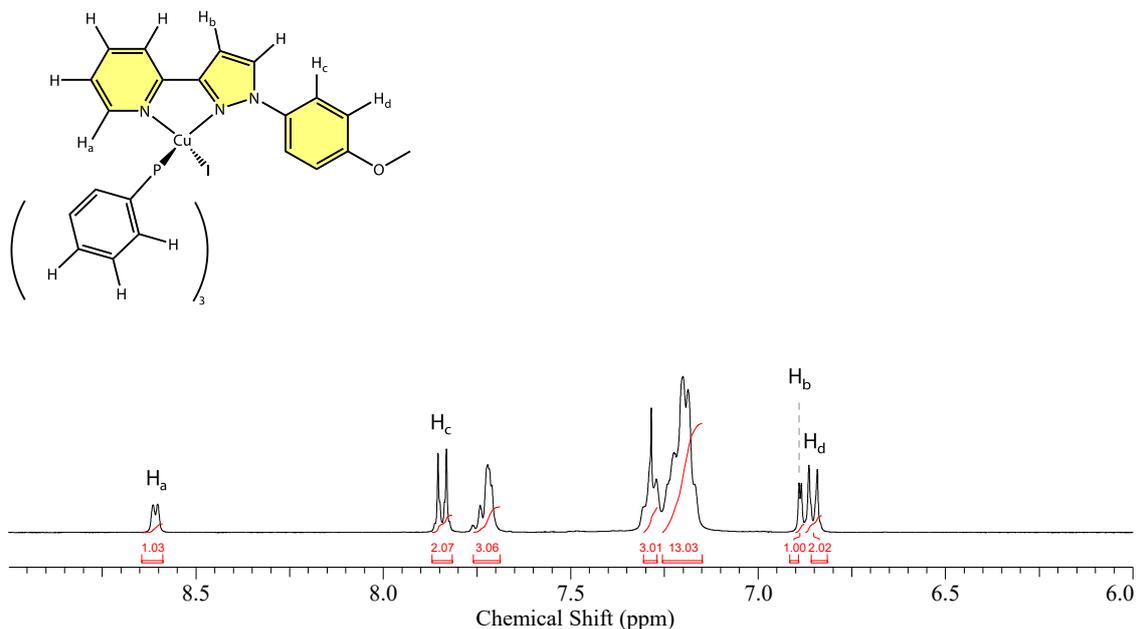


Figura 78 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **3** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.



Nos espectros de NMR de ^{13}C destes complexos, os sinais característicos da trifetilfosfina foram observados, um próximo a 133 ppm e outros dois sinais entre 129 e 128 ppm. Para todos os complexos, os dois sinais que no ligante livre aparecem entre 151 e 152 ppm correspondentes ao carbono 2 da piridina e o carbono 3 do pirazol (carbonos quaternários que fazem ponte entre essas unidades) e o sinal do carbono ligado ao átomo de fósforo da trifetilfosfina, que no ligante livre aparece próximo a 137 ppm, não foram observados no NMR dos complexos. Os demais sinais foram contados e correspondem ao número de ambientes químicos distintos para os átomos de carbonos.

Os espectros de NMR de ^{31}P foram coletados para todos os complexos buscando evidenciar a existência de apenas um ambiente químico de fósforo, correspondente a um único fósforo coordenado. Para estes complexos, o deslocamento químico de fósforo se encontra na região de entre -4 e -5 ppm. Estes são superiores ao da trifetilfosfina livre de -8,00 ppm e indicando assim a coordenação, onde a doação de densidade eletrônica do átomo de fósforo para o metal aumenta o valor de deslocamento químico por deixar o átomo de fósforo mais desblindado. Complexos contendo apenas uma unidade de PPh_3 já descritos na literatura também apresentam valores entre 0 e -8 ppm para os deslocamentos químicos do átomo de fósforo (Gneuß et al., 2015). O NMR de ^{31}P também confirma a espécie $\text{CuI}(\text{diimina})\text{PPh}_3$ em solução já que complexos com difosfina $\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})$, descritos na literatura apresentam sinal de fósforo entre -10 e -16,0 ppm (X.-L. Chen et al.,

2015; Heberle et al., 2017; Keller et al., 2018; Q. Zhang et al., 2015), complexos binucleares contendo haleto como ponte ou sem diiminas coordenadas, valores acima de -20 ppm (Busch et al., 2019; Guo et al., 2020; L.-P. Liu et al., 2019) e clusters também possuem valores próximos a -20 ppm (Perruchas et al., 2011). Ainda, é possível observar que os deslocamentos químicos obtidos são muito próximos para os complexos **1-3**, coerente com a modificação na diimina que não deve afetar muito o ambiente do átomo de fosforo.

5.1.4 Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 1-3

Com o intuito de aferir informações acerca da massa molar dos complexos e relacionar com as fórmulas moleculares propostas, a análise elementar de CHN foi realizada. Anteriormente as análises os compostos foram armazenadas em um dessecador pelo período de 48 h, para auxiliar na remoção de possíveis solventes residuais. A Tabela 3 apresenta a fórmula molecular, massa molar e as porcentagens de C, H e N (calculada/encontrada) para os complexos sintetizados.

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
1	C ₂₇ H ₂₄ CuIN ₃ P	611,93	53,00/53,22	3,95/3,61	6,87/6,56
2	C ₃₂ H ₂₆ CuIN ₃ P	674,01	57,03/57,01	3,89/3,87	6,23/6,07
3	C ₃₃ H ₂₈ CuIN ₃ OP	704,03	56,30/56,52	4,01/4,00	5,97/5,69
Composições químicas propostas					
1		[CuI(L ₁)(PPh ₃)]			
2		[CuI(L ₂)(PPh ₃)]			
3		[CuI(L ₃)(PPh ₃)]			

Para todos os complexos é possível observar uma alta concordância entre o percentual elementar calculado e o obtido experimentalmente, com um erro aceitável para esta análise (< 0,4%). Assim, podemos inferir homogeneidade da espécie mononuclear

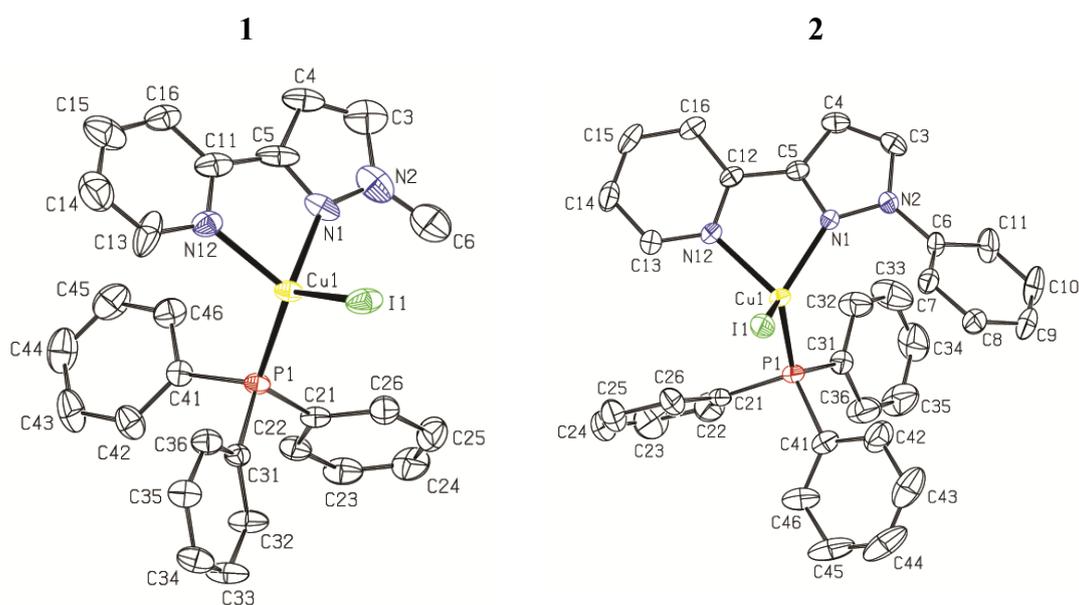
conforme proposto para os complexos **1-3** e utilizar a massa molecular da Tabela 3 para cálculos e pesagens nas demais análises.

A condutividade dos complexos **1-3** foi medida em solução de diclorometano para verificar se a espécie neutra se mantém em solução. A condutividade medida foi de 6,40, 8,26 e 9,98 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, para os complexos **1-3**, respectivamente. De acordo com (Velho, 2006) valores de condutividade em diclorometano abaixo de 12 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ indicam a presença de espécies neutras em solução, levando a conclusão que todos complexos em solução se encontram de acordo com a composição proposta na Tabela 3.

5.1.5 Difractometria de raios X dos complexos 1-3

Para os complexos **1** e **2** estudados nesse trabalho foram obtidos monocristais adequados para a análise de difratometria de raios X. Para o complexo **3**, monocristais adequados não se formaram nas condições testadas. A representação ORTEP da estrutura molecular dos complexos está apresentada na Figura 79 e os comprimentos de ligação e ângulos ao redor dos centros metálicos estão apresentados na Tabela 4.

Figura 79 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **1** e **2**. Os elipsoides térmicos são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios e moléculas do solvente foram omitidos para maior clareza.



O complexo **1** cristalizou em um grupo especial $P2_1/n$ com quatro moléculas do complexo por cela unitária, enquanto o complexo **2** cristalizou no grupo espacial $C_{2/c}$ com

oito moléculas por cela unitária. Em ambos, o átomo de cobre(I) se encontra coordenado aos dois átomos de nitrogênio do ligante diimina, ao átomo de fosforo da trifenilfosfina e ao átomo de iodo, com uma geometria tetraédrica distorcida. O comprimento médio da ligação Cu-N nesses complexos se encontra entre 2,062 e 2,121 Å, o da ligação Cu-P está próximo a 2,20 Å, e o da ligação Cu-I próximo a 2,60 Å, ambos concordantes com os de outros complexos similares publicados na literatura (J.-L. Chen et al., 2010a; Gneuß, Leitzl, Finger, Yersin, et al., 2015b; Hou et al., 2013; Ohara et al., 2014, 2014; Q. Zhang et al., 2015b).

Tabela 4 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os complexos **1** e **2**.

Ligação	Comprimento (Å) ou ângulo (°)	
	1	2
Cu(1)-P(1)	2.2061(12)	2.1968(11)
Cu(1)-I(1)	2.6065(7)	2.6127(6)
Cu(1)-N(1)	2.069(4)	2.062(3)
Cu(1)-N(12)	2.121(4)	2.116(3)
P(1)-Cu(1)-I(1)	118.85(4)	115.60(4)
N(1)-Cu(1)-P(1)	122.31(11)	120.58(9)
N(12)-Cu(1)-P(1)	111.64(11)	120.43(10)
N(1)-Cu(1)-N(12)	78.03(18)	78.32(13)
N(1)-Cu(1)-I(1)	106.35(12)	112.52(9)
N(12)-Cu(1)-I(1)	112.78(11)	102.98(10)
τ_4	0,843	0,844

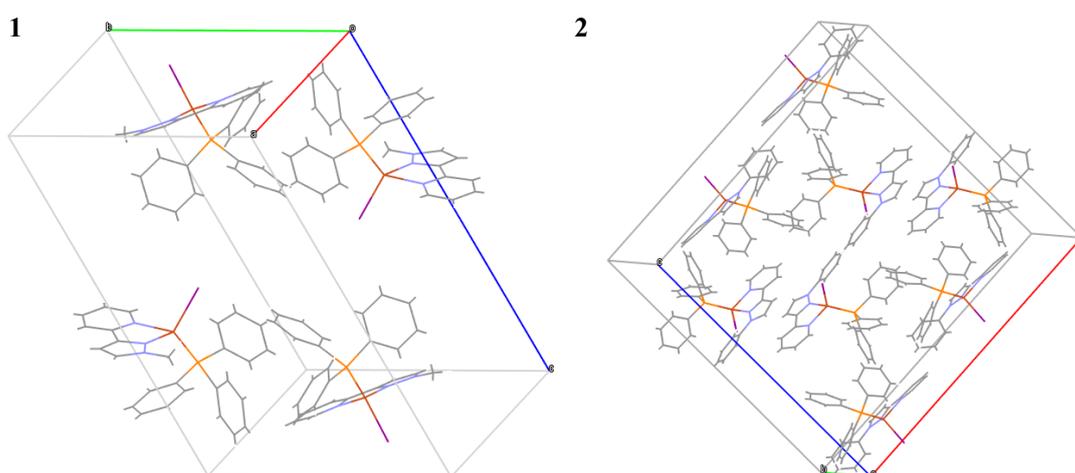
A distorção do tetraedro para estes complexos foi analisada utilizando o parâmetro estrutural τ_4 que foi desenvolvido por Yang e colaboradores (L. Yang et al., 2007) para complexos de metal de transição com número de coordenação igual a quatro. O parâmetro τ_4 é dado pela Equação 39, onde α e β são os dois maiores ângulos ao redor do centro metálico. O τ_4 obtido para os complexos **1** e **2** foi de 0,843 e 0.844, respectivamente, o

que é próximo de uma geometria tetraédrica ($\tau_4 = 1$). Esse valor muito próximo para ambos complexos, mostra que o volume dos substituintes no ligante diimina tem pouco impacto na geometria ao redor do centro metálico para esses complexos. Para o complexo **3**, o qual a estrutura de raio X não foi obtida, o parâmetro geométrico τ_4 foi calculado usando a geometria otimizada por DFT do estado fundamental, resultando em um valor levemente maior que o complexo **2** (Tabela 4), indicando uma geometria tetraédrica menos distorcida para o complexo **3**.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ} \quad \text{Equação (39)}$$

Como mencionado acima o complexo **1** cristalizou com quatro moléculas do complexo por cela unitária, enquanto o complexo **2** cristalizou com oito moléculas por cela unitária, como apresentado na Figura 80. Analisando as interações entre moléculas dos complexos, é possível evidenciar uma interação do tipo π - π *stacking* entre ligantes diimina na estrutura cristalina do complexo **2**, com uma distância de aproximadamente 3,5 Å entre o centroide da piridina de um complexo com o pirazol do outro. A influência dessa interação nas outras propriedades físico-químicas será discutida na sequência.

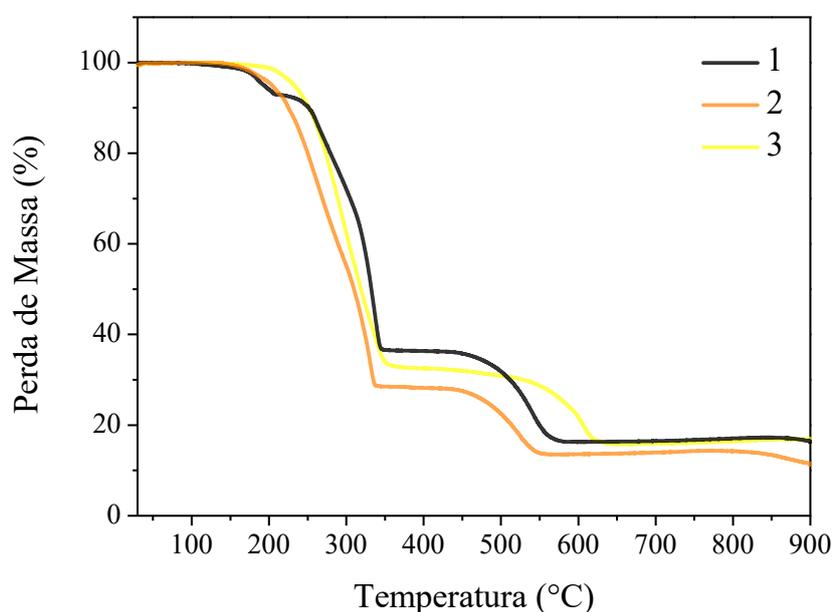
Figura 80 – Representação da cela unitária dos complexos **1** e **2**.



5.1.6 Análise Termogravimétrica dos complexos 1-3

A análise termogravimétrica foi realizada com objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos compostos, já que as diferentes metodologias para construção de um dispositivo em sua maioria requerem aquecimento, tais como deposição via evaporação ou tratamento térmico. Os resultados obtidos são apresentados no termograma contido na Figura 81 e sumarizados juntamente aos dados da voltametria cíclica na Tabela 5.

Figura 81 - Termograma para os complexos 1-3 usando uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sobre atmosfera de nitrogênio.



Utilizando o termograma obtido é possível observar que a temperatura de degradação inicial (T_{inicial}) dos complexos 1 e 2 é muito similar, de 180 e 174 °C, respectivamente. Entretanto, o complexo 1 apresenta uma pequena redução inicial de 10% de massa, enquanto o complexo 2 possui uma redução contínua após a T_{inicial} . Esse comportamento de maior estabilidade do complexo 2, pode ser atribuído as interações intermoleculares observadas na estrutura de raio X do mesmo. O composto 3 que possui a unidade anisol ligado a diimina possui a maior temperatura de degradação inicial (T_{inicial}) de 214 °C. A maior T_{inicial} do complexo 3, considerando que ele cristalize de forma análoga ao complexo 2, é atribuída também as interações do tipo π - π *stacking* entre ligantes diimina (D. Chen et al., 2018; J.-L. Chen et al., 2010b; M. Yang, Chen, et al., 2019a). Nesse caso

a presença do grupo metóxi deve afetar o momento de quadrupolo dos ligantes e possivelmente favorecer a interação entre duas unidades, aumentando a T_{inicial} .

Considerando os valores de T_{inicial} para estes complexos, é possível indicar que os mesmos podem ser utilizados na fabricação de OLEDs com técnicas que envolvam tratamento térmico até pelo menos 170 °C.

5.1.7 Voltametria Cíclica dos complexos 1-3

A voltametria cíclica foi utilizada para extrair alguns parâmetros eletroquímicos dos complexos e assim determinar as energias do orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. O voltamograma obtido para os complexos 1-3 em diclorometano está apresentado na Figura 82 e os dados sumarizados na Tabela 5. O voltamograma do branco e do par Fc/Fc⁺ está apresentado na Figura 135 dos Anexos.

Tabela 5 – Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos 1-3.

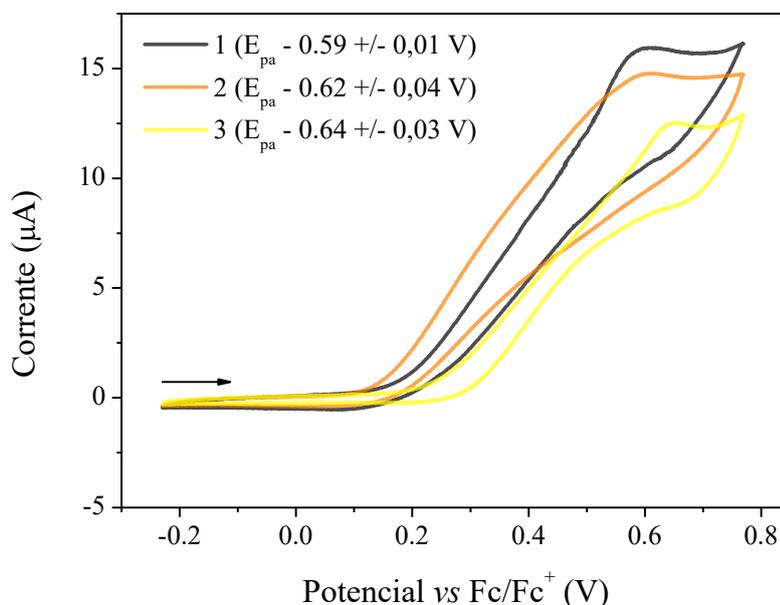
Complexo	E_{pa} ^a (V)	E_{HOMO} ^b (V)	E_{LUMO} ^c (V)	$E_{bandgap}$ ^d (eV)	T_{inicial} (°C)
1	0,59 ± 0,01	-5,43	-2,53	2,90	180
2	0,62 ± 0,04	-5,47	-2,61	2,86	173
3	0,64 ± 0,03	-5,50	-2,61	2,89	214

^aDeterminado utilizando o pico do potencial; ^bCalculado utilizando a Equação 36; ^cCalculado utilizando a Equação 37; ^dObtido usando o *onset* do espectro de absorção em solução.

Para todos os complexos um processo anódico (E_{pa}) foi observado e atribuído a oxidação do centro de Cu(I), formando o par Cu^I/Cu^{II} (Ghorai et al., 2015; Y. Zhang et al., 2018). Esse potencial de oxidação foi utilizado para determinar a energia do HOMO para os complexos 1-3 (Tabela 5). Como dentro da janela de potencial do diclorometano nenhum potencial de redução foi observado, a energia do LUMO foi obtida utilizando *bandgap* óptico, extraído das análises de UV/Vis no mesmo solvente. Pode ser observado do complexo 1 para o complexo 3, uma pequena redução da energia do HOMO, o que é coerente com os dados de raio X obtido, onde as distancias de ligação Cu-I e Cu-P são menores no complexo 2, indicando assim uma menor injeção de densidade eletrônica dos ligante sobre o centro de Cu(I), o que reduz o potencial de oxidação. A tendencia observada para a energia do HOMO também é concordando com a variação do parâmetro

geométrica τ_4 . De acordo com a Teoria do Campo Ligante (LFT, do inglês *ligand field theory*) um complexo com geometria mais próxima de um tetraedro perfeito, neste caso o complexo **3**, deve apresentar uma menor energia do HOMO (Miessler et al., 2014). A Figura 83 mostra a relação de energia para os orbitais d em um tetraedro perfeito (assumindo um grupo de ponto T_d) e um quadrado planar (assumindo um grupo de ponto D_{4h}).

Figura 82 – Voltamograma cíclico para os complexos **1-3**. Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O par Fc/Fc^+ foi utilizado como padrão interno.



A técnica de espectroeletrólise foi aplicada na tentativa de obter mais informações sobre o processo redox dos complexos **1-3**. A variação na banda de MLCT no espectro de absorção na região do UV-Vis quando uma eletrolise com potencial controlado foi realizada está apresentada na Figura 84 para o complexo **1**. Como pode ser observado devido a irreversibilidade do processo redox, apenas um aumento da intensidade da banda é observado o que impossibilita extrair informações da análise. A concentração necessária para observar a MLCT também é muito alta para que se observe o aparecimento de bandas do tipo $d-d$ da espécie de $Cu(II)$.

Figura 83 – Esquema comparativo para os desdobramentos dentro da aproximação da LFT para os sistemas T_d e D_{4h} .

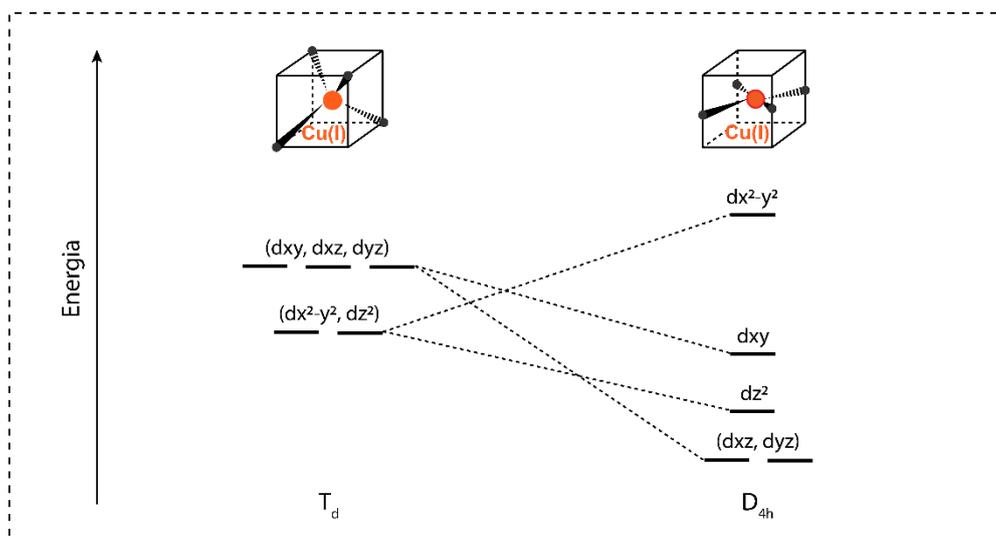
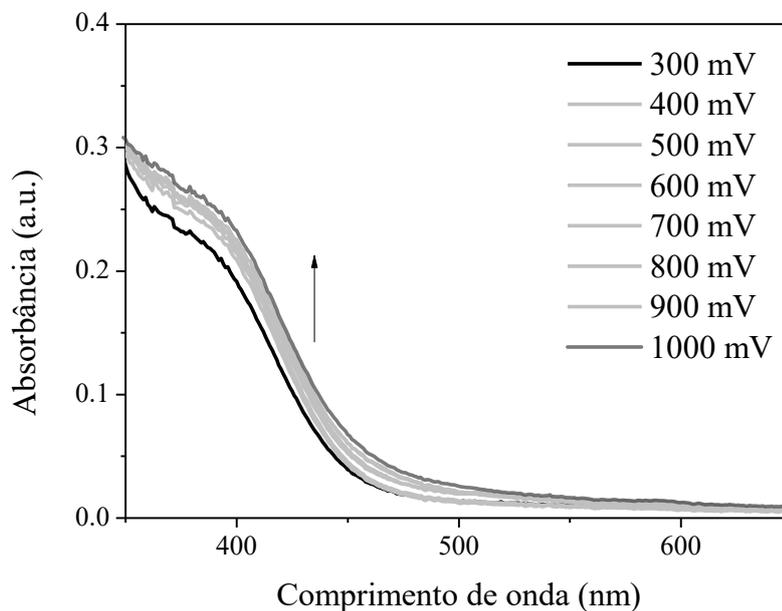


Figura 84 – Espectroeletróquímica para o complexo **1**. Condições: Eletrodo de trabalho – Mini tela de ouro; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $\approx 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.



A energia do HOMO também foi comparada com a calculada por DFT. A mesma tendência foi observada, onde as energias calculadas foram de -4.86 eV para o complexo **1**, -4.91 para o complexo **2** e -4.95 eV para o complexo **3**. Ainda, nas predições teóricas a contribuição do átomo de cobre para o HOMO foi confirmada (veja a seção teórica

abaixo). Por último, quando comparado ao clássico complexo de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})]^+$ ($E_{pa} = 0,75$ vs. Fc/Fc^+), a energia do HOMO dos complexos deste trabalho contendo a unidade cobre-iodo é menor, o que é atribuído a maior facilidade de rearranjo da geometria na formação do par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ já que não é utilizado uma fosfina quelante (Farias et al., 2020; Y. Zhang et al., 2018).

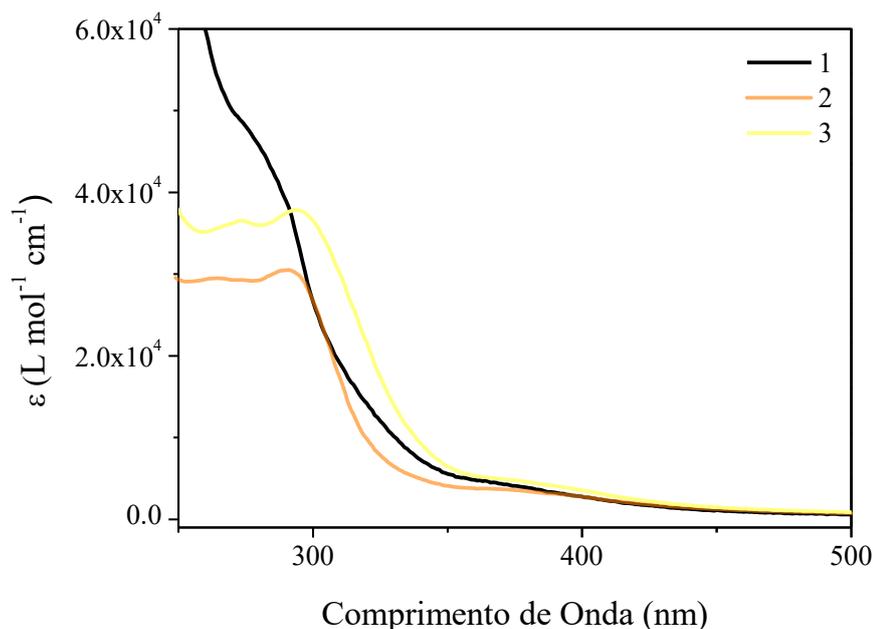
5.1.8 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 1-3

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada com o intuito de observar as transições eletrônicas e de iniciar as caracterizações do estado excitado dos complexos **1-3**, corroborando com as análises estruturais já discutidas anteriormente. Considerando íon de Cu(I) e sua configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{10}$, devido a sua camada d totalmente preenchida, não são observadas transições do tipo $d-d$, comuns para complexos de metais de transição. Contudo, outros tipos de transições eletrônicas de maior energia podem ser observados, dependendo dos ligantes coordenados. As transições mais comuns para esse tipo de complexo são as transições de transferência de carga do tipo metal \rightarrow ligante (MLCT) e as transições intraligantes (IL, do inglês *intra ligand*). Essas, em geral, são permitidas por simetria e spin, levando a um alto ϵ .

Os espectros de absorção dos complexos **1-3** foram medidos na região de 250 e 800 nm em diclorometano, à temperatura ambiente e apresentado na Figura 85. O perfil de absorção dos três complexos é bastante similar. Em maior energia todos apresentam uma intensa banda de absorção abaixo de 330 nm, o que é atribuído a transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes diimina e trifenilfosfina, ambos já previamente descritos na literatura (Gneuß, Leitl, Finger, Yersin, et al., 2015; B. Zhang et al., 2021; Q. Zhang et al., 2015; Y. Zhang et al., 2018). Uma banda de absorção menos intensa e sem resolução vibracional é observada entre 350 e 450 nm para esses complexos. Esta é atribuída a transição permitida por spin $^1\text{MLCT}$ envolvendo os orbitais $3d$ do íon de Cu(I) e orbitais π^* dos ligantes. A insolubilidade dos complexos em solventes com alta ou extremamente baixa constante dielétrica, quando comparado ao diclorometano, dificultou a caracterização do estado CT. Como forma de auxiliar na atribuição do estado de MLCT, para todos os complexos a força de oscilador da MLCT foi calculada utilizando a Equação 16. Os valores obtidos foram 0,0903, 0,0719 e 0,0956 e se correlacionam muito bem com os obtidos pelos cálculos de DFT (Tabelas 42 – 47 do Apêndice) confirmando a atribuição realizada. Ainda, os valores de ϵ são coerentes com diversos complexos de Cu(I)

reportados na literatura para complexos similares (Gneuß, Leitl, Finger, Rau, et al., 2015; X. Hong et al., 2016; Hsu et al., 2011; Igawa et al., 2012; L.-P. Liu, Li, et al., 2018; Song et al., 2020; B. Zhang et al., 2021).

Figura 85 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos **1-3** em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



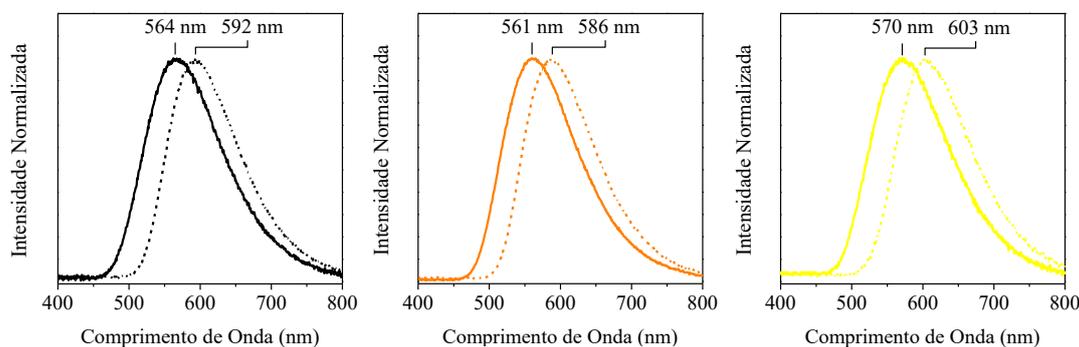
5.2.9 Espectroscopia de Luminescência para os complexos **1-3** - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência

A investigação das propriedades luminescentes dos complexos **1-3** em função da temperatura, de 77 até 298 K foi realizada utilizando as amostras em pó. Usualmente o estado sólido não é o mais desejado para análises de fotofísicas (Ravotto & Ceroni, 2017), mas no caso dos complexos de Cu(I) o mecanismo de *self-trapping* dos estados de menor energia $^1,^3\text{MLCT}$, ou seja, uma relaxação da geometria do estado excitado, deve evitar mecanismos de desativação no pó, como os possíveis processos de TTA e transferência de energia (ET). O mecanismo de *self-trapping* está ilustrado na Figura 136 do Apêndice (Czerwieniec et al., 2016).

A excitação das amostras no máximo da banda de MLCT para cada um dos complexos resultou em uma intensa emissão na região espectral do amarelo-laranja com comprimento de onda de emissão máximo em $\lambda_{\text{máx}, 298\text{K}} = 564, 561 \text{ e } 570 \text{ nm}$, e

$\lambda_{m\acute{a}x, 77K} = 592, 586, \text{ e } 603 \text{ nm}$ para os complexos **1-3**, respectivamente. Para todos o pico de emiss\~ao apresentou um perfil largo e sem resolu\~ao vibracional para ambas temperaturas de 298 e 77 K, o que se correlaciona com o estado excitado tendo uma configura\~ao de MLCT. De 77 para 298 K um deslocamento do m\~aximo para a regi\~ao de maior energia \u00e9 observado, indicando uma depend\~encia t\u00e9rmica do estado emissor.

Figura 86 – Espectros de emiss\~ao em p\u00f3 dos complexos **1-3** nas temperaturas de 77 (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excita\~ao no m\~aximo da banda de menor energia.

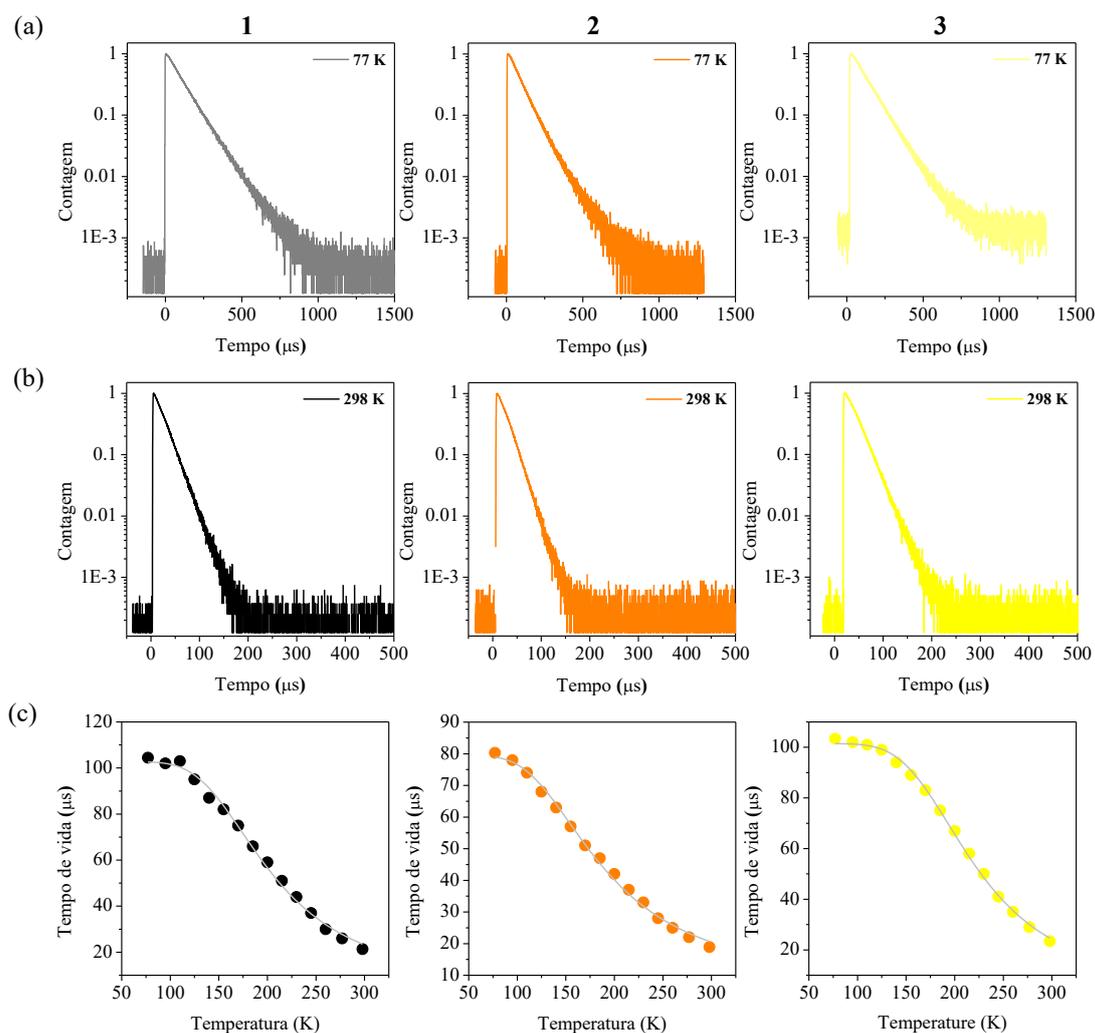


Os rendimentos qu\~anticos no estado s\u00f3lido foram obtidos, tamb\u00e9m para as temperaturas de 77 e 298 K utilizando uma esfera integradora conforme descrito na se\~cao experimental. Os rendimentos qu\~anticos medidos em p\u00f3 foram de 37,0%, 46,7%, e 67,4% para os complexos **1-3**, respectivamente, na temperatura de 298 K e resfriando as amostras para 77 K, um aumento do mesmo foi observado para 43,6%, 59,0%, e 73,1% para os complexos **1-3**, respectivamente. Este resultado mostra que quanto mais volumoso o substituinte no ligante diimina, maior o rendimento qu\~antico. Isto \u00e9 atribuido a restri\~oes de distor\~ao da geometria do estado excitado pelo substituinte estericamente impedido, reduzindo a taxa de decaimento n\~ao radiativo. O aumento observado quando a temperatura \u00e9 reduzida \u00e9 atribuido ao processo de congelamento dos modos vibracionais, o que reduz a constante n\~ao radiativa do estado excitado. Ainda, para estes complexos, como forma de analisar sua foto-estabilidade, as amostras foram expostas a luz UV por 24 horas e nenhuma varia\~ao do rendimento qu\~antico foi observada, indicando uma boa estabilidade dos mesmos.

O tempo de vida no estado excitado foi obtido para os complexos **1-3** utilizando a t\u00e9cnica de TCSPC e as amostras em p\u00f3, com varia\~ao da temperatura de 77 at\u00e9 298 K, em intervalos de aproximadamente 15 K. O tempo de vida destes complexos

significativamente é afetado pela temperatura, onde valores dos decaimentos mono exponenciais foram próximos a 100 μs a 77 K e valores próximo a 20 μs foram obtidos a temperatura ambiente. O tempo de vida *versus* temperatura apresenta um perfil *sigmoidal*, conforme mostrado na Figura 87.

Figura 87 – Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 1-3. (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 22.



Considerando esse equilíbrio térmico entre os estados S_1 e T_1 , o tempo de vida de emissão para esses complexos pode ser expresso pela Equação de Boltzmann. A Equação 27 perfeitamente descreve os dados experimentais de tempo de vida em função da temperatura para todos os complexos e permite então a determinação dos parâmetros citados acima, que estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos **1-3** em solução e pó.

		1	2	3
298 K	λ_{abs} (nm) / ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	364 / 3756	383 / 3648	375 / 4748
	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K}$ (nm)	564	561	570
	$\tau_{298 K}^a$ (μ s)	21,3	18,9	23,5
	$\Phi_{298 K}^b$ (%)	37,0	46,7	67,4
	k_r^c (s ⁻¹)	$1,74 \times 10^4$	$2,47 \times 10^4$	$2,89 \times 10^4$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	$2,96 \times 10^4$	$2,82 \times 10^4$	$1,39 \times 10^4$
77 K	$\lambda_{m\acute{a}x, 77K}$ (nm)	592	586	603
	$\tau_{77 K}^a$ (μ s)	104,5	80,3	103,3
	$\Phi_{77 K}^b$ (%)	43,6	59,0	73,1
	k_r^c (s ⁻¹)	$4,17 \times 10^3$	$7,35 \times 10^3$	$7,08 \times 10^3$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	$5,40 \times 10^3$	$5,10 \times 10^3$	$2,60 \times 10^3$
	k_{PF}^e (s ⁻¹)	$1,88 \times 10^6$	$1,04 \times 10^6$	$3,33 \times 10^6$
	k_{Phosp}^e (s ⁻¹)	$0,97 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$	$0,99 \times 10^4$
	$\Delta E(S_1 - T_1)^e$ (cm ⁻¹)	606	460	740
	k_{TADF}^f (s ⁻¹)	$3,72 \times 10^4$	$4,03 \times 10^4$	$3,27 \times 10^4$

^a A incerteza no tempo de vida foi mensurada em $\pm 0,1 \mu$ s; ^b A incerteza no Φ foi mensurada em $\pm 0,2\%$;

^c $k_r = \frac{\Phi}{\tau}$; ^d $k_{nr} = \frac{(1-\Phi)}{\tau}$; ^e Valores obtidos com o *fit* da Equação de Boltzmann 27; ^f $k_{TADF} = \frac{1}{\tau(298 K)} -$

k_{Phosp} .

Utilizando os dados de rendimento quântico e tempo de vida, a constante radiativa ($k_r = \frac{\Phi}{\tau}$) foi determinada. Como pode ser observado na Tabela 6, a mesma apresenta um aumento de 4 vezes de 77 para 298 K. Esse aumento da k_r combinado ao deslocamento de para maior energia quando se aumenta a temperatura, confirma que um estado de maior energia, nesse caso o estado S₁ (ou ¹MLCT), que possui uma maior taxa de decaimento

radiativo, é termicamente populado por um estado de menor energia, o estado T_1 (ou $^3\text{MLCT}$), demonstrando a ocorrência do mecanismo de TADF.

Para o complexo **1**, a diferença de energia $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtida foi de 606 cm^{-1} e os tempos de vida foram $\tau_{\text{PF}} = 532 \text{ ns}$ e $\tau_{\text{Phosp}} = 103 \text{ }\mu\text{s}$. É importante ressaltar que o tempo de vida de decaimento da fluorescência regular de 532 ns apenas representa a probabilidade da transição $S_1 \rightarrow S_0$, já que o ISC para esses complexos é mais rápido que a faixa de nanosegundos e efetivamente extingue o processo de PF. A taxa de decaimento de TADF pode ser obtida utilizando a $k_{\text{Phosp}} = (103 \text{ }\mu\text{s})^{-1}$ e a constante combinada, expressa por $k_{\text{combined}} = k_{\text{TADF}} + k_{\text{Phosp}}$, onde a constante k_{combined} é igual ao inverso de tempo de vida a temperatura ambiente, $\tau_{298 \text{ K}}^{-1} = (21.3 \text{ }\mu\text{s})^{-1}$. Assim, para o complexo **1**, o decaimento pelo mecanismo de TADF possui um tempo de vida de $27 \text{ }\mu\text{s}$, e o caminho da fosforescência contribui como um caminho adicional de desativação.

A fração da intensidade dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura pode ser simulada utilizando as Equações 40 e 41 abaixo (Czerwieniec et al., 2016c; Hofbeck et al., 2015). A intensidade fracional obtida para este complexo está apresentado na Figura 88 e mostra que a temperatura ambiente o TADF contribui com 68% da desativação radiativa e a fosforescência com 32%. Essa alta contribuição da fosforescência demonstra a relevância de se abordar formas de acelerar a mesma, o que será discutido ainda nesse capítulo.

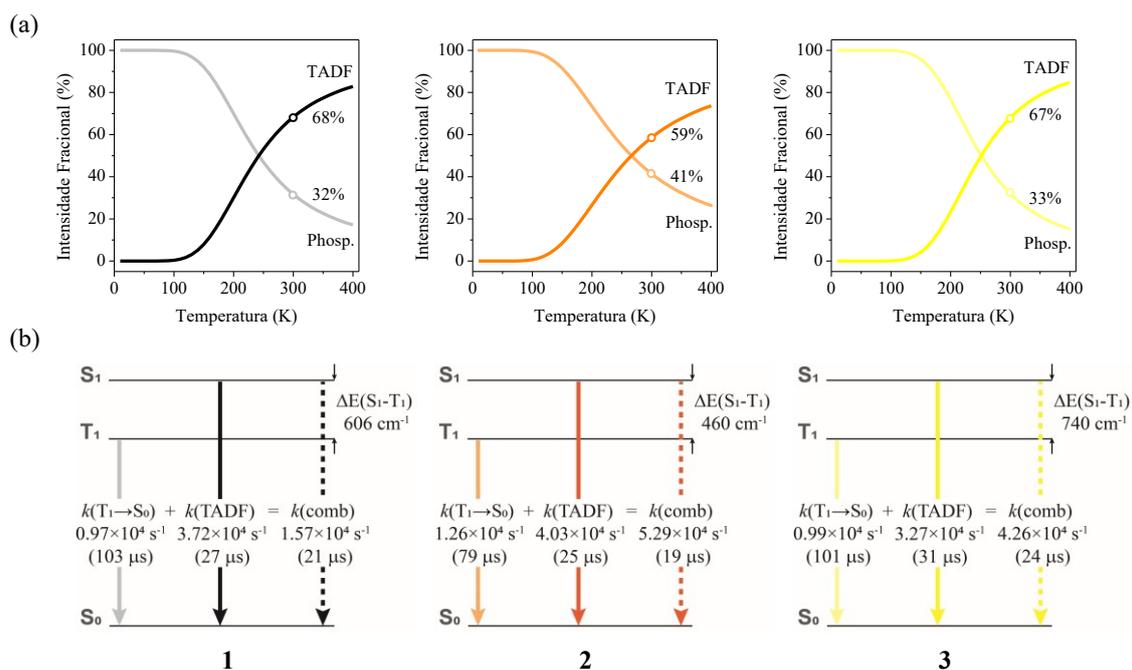
$$\frac{I(T_1)}{I_{\text{TOT}}} = \left[1 + \frac{\Phi(S_1)\tau_{\text{Phosp}}}{3 \times \Phi(T_1)\tau_{\text{PF}}} e^{\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}} \right]^{-1} \quad \text{Equação (40)}$$

$$\frac{I(S_1)}{I_{\text{TOT}}} = 1 - \left[1 + \frac{\Phi(S_1)\tau_{\text{Phosp}}}{3 \times \Phi(T_1)\tau_{\text{PF}}} e^{\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}} \right]^{-1} \quad \text{Equação (41)}$$

Para os complexos **2** e **3**, características de emissão similares são observadas. A energia de separação $\Delta E(S_1 - T_1)$ para estes foi de 460 e 740 cm^{-1} , respectivamente. O τ_{PF} comparado ao complexo **1**, foi menor para o complexo **2** ($\tau_{\text{PF}} = 961 \text{ ns}$) e maior para o complexo **3** ($\tau_{\text{PF}} = 300 \text{ ns}$). Esse resultado é concordando com o coeficiente de absorção molar obtido na espectroscopia na região do UV-Vis e a maior força de oscilador para a transição $S_1 \rightarrow S_0$ na ordem $\mathbf{3} > \mathbf{1} > \mathbf{2}$. De fato, esse resultado foi confirmado na seção de predições teóricas. É importante ressaltar que mesmo que a PF não seja observada, o mecanismo de TADF depende do decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ após o rISC, então quanto maior

a probabilidade dessa transição ocorrer, em geral, menor o tempo de vida do mecanismo de TADF.

Figura 88 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos **1-3** em pó.

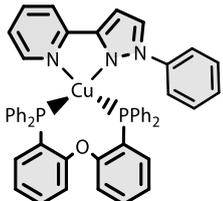
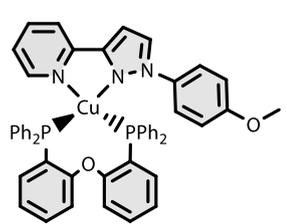


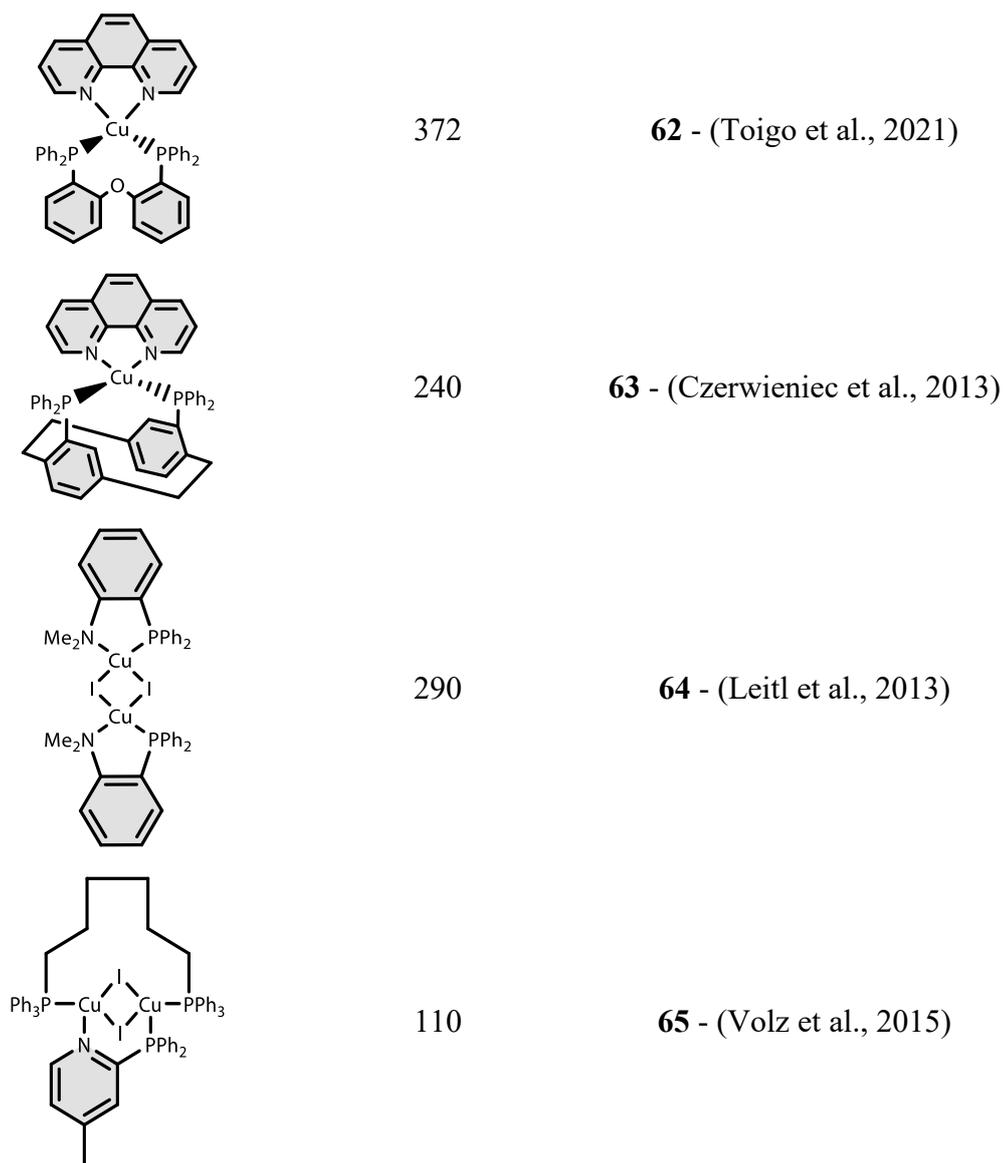
As constantes de decaimento da fosforescência obtidas para os complexos **1** e **3** são muito similares e um pequeno aumento é observado para o complexo **2**. Como a constante k_{Phosp} possui uma dependência quadrática com os elementos de matriz do SOC, esse resultado, inicialmente pode sugerir um maior SOC associado a transição $T_1 \rightarrow S_0$ para o complexo **2**, em comparação com os complexos **1** e **3**. Ainda, é possível destacar que valores de $k_{Phosp} > 10^3 \text{ s}^{-1}$ é pouco usual para complexos de cobre(I).

A constante de k_{TADF} para o complexo **2** foi maior que do complexo **1**, enquanto do **3** foi menor. Como o mecanismo de TADF depende fortemente do $\Delta E(S_1 - T_1)$, a ordem observada nas constantes é a mesma observada para o $\Delta E(S_1 - T_1)$. A intensidade fracional dos complexos **2** e **3** também foi simulada e para estes o caminho de fosforescência também possui uma grande contribuição a temperatura ambiente, de 41% e 33%, respectivamente.

A fosforescência para os complexos **1-3** apresentou um tempo de vida mais curto quando comparado a muitos complexos mononucleares e binucleares de cobre(I) tendo iodeto como ligante ponte (Tabela 7). Por exemplo, comparando os complexos **2** e **3** reportados aqui com os complexos Q. Zhang e colaboradores (2015), os quais contém o mesmo ligante diimina e o ligante POP (**60** e **61**), um decréscimo de 4 e 3 vezes no tempo de vida da fosforescência é observado quando o ligante iodeto é utilizado. Comparado ao complexo clássico Cu(phen)(POP)⁺ e outros complexos com a estrutura Cu(NN)(PP)⁺, apresentados na Tabela 7 (**62** e **63**), o decaimento da fosforescência é de 3 a 5 vezes mais rápido para os complexos contendo a unidade CuI. Além disso, comparado a complexos binucleares contendo o ligante iodeto como ponte, como os complexos de Leidl e colaboradores (2013) (**64**) ou de Volz e colaboradores (2015) (**65**), **1-3** mostram um decaimento da fosforescência mais rápido. Essas comparações demonstram que a unidade CuI pode ser inserida em complexos mononucleares de cobre(I), afetando o SOC entre os estados de menor energia para os mesmos e possibilitando um significativo aumento na taxa de decaimento da fosforescência.

Tabela 7 - Tempo de vida do tripleto de uma diversidade de complexos de cobre(I).

Complexo	τ_{Phosp} (μs)	Referência
2	79	Esse trabalho
3	101	Esse trabalho
	350	60 - (Q. Zhang et al., 2015)
	292	61 - (Q. Zhang et al., 2015)



5.1.9 Predições Teóricas e Correlações para os complexos 1-3

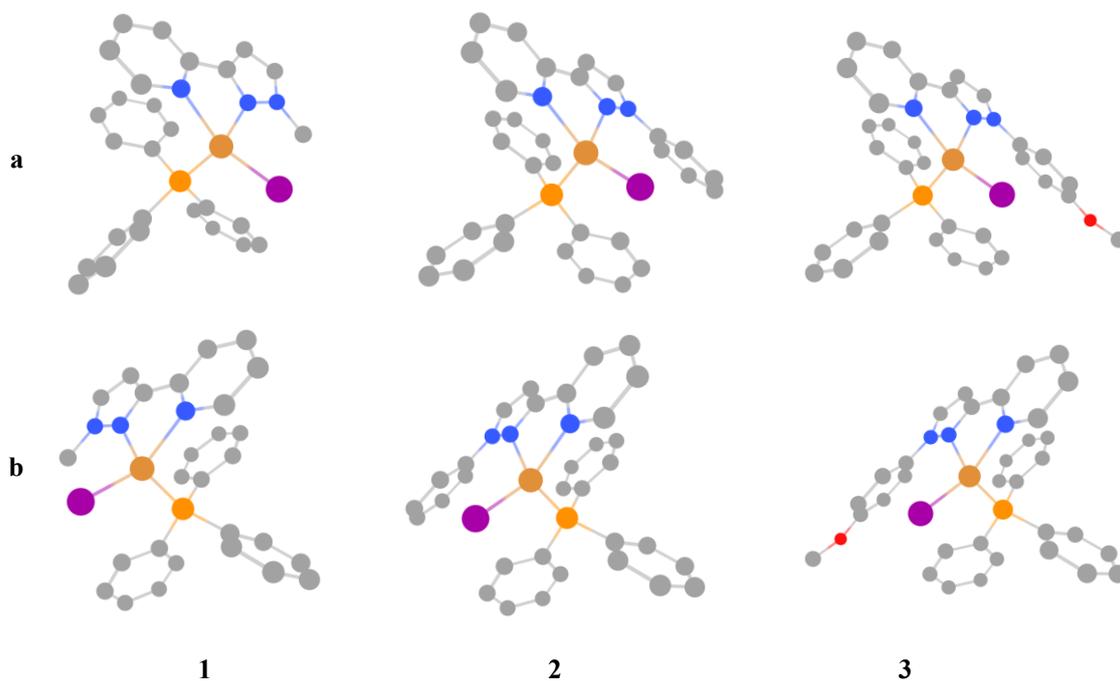
Como forma de aprofundar a compreensão acerca dos resultados experimentais e buscar elucidar outros detalhes do mecanismo de emissão dos complexos de cobre(I), cálculos de estrutura eletrônica dos complexos foram realizados. Para sistemas multieletrônicos envolvendo um número grande de átomos, a maioria dos métodos pós Hartree-Fock apresentam custos computacionais elevados, tornando sua aplicação menos rotineira. Desta forma, os métodos baseados na teoria do funcional de densidade foram escolhidos para este trabalho, por serem uma alternativa mais viável para cálculos envolvendo moléculas grandes. Além disso, ele tem menor exigência computacional e

por incluírem um pouco de correlação eletrônica através dos funcionais (Cramer & Truhlar, 2009; Ding et al., 2016).

Os cálculos de DFT foram realizados inicialmente para se obter a estrutura otimizada do estado fundamental dentro do nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e incluindo correções relativísticas ao nível ZORA. A escolha do funcional foi realizada através de um benchmarking usando os funcionais B3LYP, PBE0, M06 e ω B97X, onde o erro médio calculado para os comprimentos e ângulos de ligação para o PBE0 foram os menores. Este funcional também já foi utilizado para diversos outros trabalhos teóricos de compostos similares, obtendo-se resultados coerentes aos experimentais (Ding et al., 2016; Föllner et al., 2019; Karasmani et al., 2018; Lv et al., 2020; Olivier et al., 2017; Q. Wang et al., 2019). Como os complexos discutidos nesse trabalho são quirais, a estrutura de ambos isômeros ópticos foram otimizadas, sendo chamado de isômero **a** (Figura 89 parte superior) aquele com o grupo pirazol para a direita da molécula quando o ligante diimina se encontra no plano, e de **b** (Figura 89 na parte inferior) aquele com o mesmo grupo para esquerda. Entretanto, é importante ressaltar que todas as propriedades fotofísicas foram obtidas em estado sólido, onde pós cristalinos foram utilizados. Dessa forma, de acordo com o resultado obtido na difratometria de raios X, apenas os dados dos isômeros **1b** e **2a** serão comparados com os dados experimentais. Para o complexo **3** foi assumido que esse complexo deve cristalizar de forma similar ao complexo **2a**, então as discussões serão referentes ao complexo **3a**.

Para os complexos **1** e **2**, a geometria otimizada foi comparada com a obtida pela difratometria de raios X, como forma de validar a utilização do método teórico escolhido. Dentre um conjunto de comprimentos e ângulos de ligação diferentes escolhido, o erro máximo encontrado foi de 2% e de 9%, respectivamente, demonstrando assim, uma boa correlação. A Tabela 8 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação ao redor do centro metálico para ambos complexos. O parâmetro geométrico τ_4 foi calculado para as geometrias otimizadas, mostrando uma boa correlação com os dados experimentais e seguindo a ordem **3a** (0,847) > **2a** (0,818) > **1b** (0,803).

Figura 89 – Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros dos complexos **1-3** obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

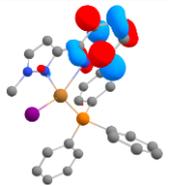
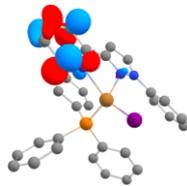
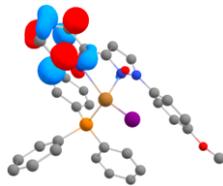
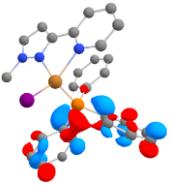
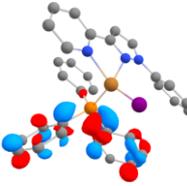
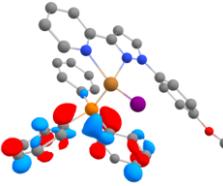
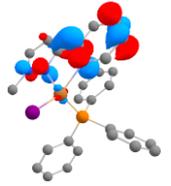
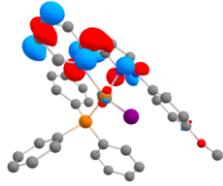
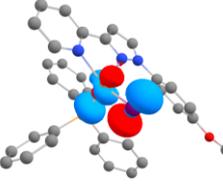
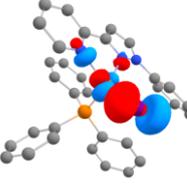
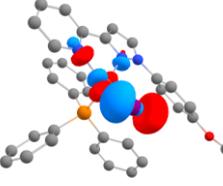
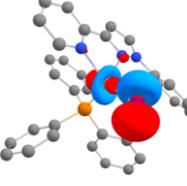


Uma primeira análise pode ser feita a partir dos orbitais de fronteira para estes complexos (Figura 90). Para ambos complexos o HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 é constituído majoritariamente de um orbital d_{yz} , d_{xz} e d_{z^2} do átomo de cobre e um orbital p_y , p_x e p_z do átomo de iodo, respectivamente. Para os complexos **2a** e **3a**, a menor energia entre o HOMO e o HOMO-1, sugere um maior grau de acoplamento do SOC para os estados $^1,^3\text{MLCT}$ de menor energia. Para todos os complexos o LUMO é centrado na porção piridina-pirazol da diimina. O LUMO+1 está distribuído sobre anéis benzênicos do ligante PPh_3 , e o LUMO+2 majoritariamente na porção da piridina do ligante diimina.

Tabela 8 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para ambos isômeros dos complexos **1-3** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.

	1		2		3
	Exp	S₀ (1a/1b)	Exp	S₀ (2a/2b)	S₀ (3a/3b)
Cu-P	2,2061(12)	2,2047	2,1968(11)	2,2029	2,1925
		2,2066		2,2047	2,2020
Cu-I	2,6065(7)	2,5214	2,6127(6)	2,5286	2,5566
		2,5269		2,5272	2,5320
Cu-N _{pirazol}	2,069(4)	2,0739	2,062(3)	2,1349	2,1093
		2,0748		2,1338	2,1246
Cu-N _{piridina}	2,121(4)	2,1462	2,116(3)	2,0935	2,1097
		2,1506		2,0997	2,0981
P-Cu-I	118,85(4)	122,60	115,60(4)	121,02	120,30
		120,70		121,10	120,73
N _{pirazol} -Cu-P	122,31(11)	105,66	120,58(9)	102,27	108,46
		107,40		101,63	102,45
N _{piridina} -Cu-P	111,64(11)	102,19	120,43(10)	108,76	120,34
		101,15		107,50	107,32
N _{pirazol} -Cu- N _{piridina}	78,03(18)	77,00	78,32(13)	77,23	77,26
		77,03		77,28	77,12
N _{pirazol} -Cu-I	106,35(12)	118,56	112,52(9)	123,69	118,65
		115,78		123,66	123,22
N _{piridina} -Cu-I	112,78(11)	121,17	102,98(10)	115,34	104,64
		126,02		116,89	117,34
τ_4	0,843	0,824	0,844	0,818	0,847
		0,803		0,817	0,823

Figura 90 – Orbitais de fronteira para os complexos **1-3** obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

Orbital	1b	2a	3a
LUMO+2	 -0,975	 -0,905	 -0,890
LUMO+1	 -1,055	 -1,089	 -0,970
LUMO	 -1,558	 -1,702	 -1,604
HOMO	 -4,860	 -4,911	 -4,954
HOMO-1	 -5,125	 -5,201	 -5,204
HOMO-2	 -5,460	 -5,497	 -5,399

Utilizando a geometria do S_0 otimizada como preparação inicial, o estado T_1 foi otimizado (Tabela 9). Quando comparado estes dois estados eletrônicos, é possível observar um aumento do comprimento das ligações Cu-I e Cu-P e um decréscimo das ligações Cu-N. Esse resultado é condizente com o estado excitado de (M+X)LCT esperado para estes complexos. Ainda, o parâmetro geométrico τ_4 significativamente diminui quando calculado na geometria do T_1 . Isso é concordando com o estado transiente onde o centro de cobre possui uma configuração d^9 no estado excitado. A assimetria eletrônica em orbitais degenerados resulta na conhecida distorção de Jahn-Teller (Y. Zhang et al., 2018b), o que tende a distorcer a geometria ao redor do metal para um quadrado planar ($\tau_4 = 0$). Na literatura é comum se chamar esse processo de pseudo-Jahn-Teller, já que este processo reversível ocorre por um curto período de tempo durante o estado excitado.

Tabela 9 - Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 para ambos isômeros dos complexos **1-3** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
Cu-P	2,3194	2,3264	2,3046	2,336	2,3093	2,3403
Cu-I	2,5759	2,5605	2,5015	2,5379	2,5071	2,5398
Cu-N _{pirazol}	1,9732	1,9837	2,1123	1,9441	2,0888	1,9408
Cu-N _{piridina}	1,9504	1,9556	1,9311	1,9916	1,9291	1,9872
P-Cu-I	96,60	96,36	105,39	96,52	96,60	95,22
N _{pirazol} -Cu-P	138,89	139,79	105,07	101,80	106,73	101,55
N _{piridina} -Cu-P	98,88	98,16	94,79	132,02	94,83	134,91
N _{pirazol} -Cu- N _{piridina}	82,38	82,38	81,84	81,38	81,72	81,26
N _{pirazol} -Cu-I	105,00	105,70	123,21	149,51	121,77	148,85
N _{piridina} -Cu-I	145,88	145,66	140,47	104,00	141,31	104,98
RMSD (S_0)	1,0451	1,3850	0,5320	1,3418	0,5754	1,3818
τ_4	0,529	0,534	0,681	0,557	0,687	0,541

A distorção da geometria entre os estados S_0 e T_1 pode ser correlacionada com a constante não radiativa e com o rendimento quântico para os complexos **1-3**. Para um material onde o mecanismo de TADF majoritariamente desativa o estado excitado, o rendimento quântico de emissão pode (Equação 24) ser aproximado ao rendimento de formação do estado singlete a partir do tripleto, considerando $\Phi_{PF} = \Phi_{ISC} = 1$, dado pela Equação 42 (Baleizão & Berberan Santos, 2008):

$$\Phi_{300K} \approx \Phi_{ISC} = \frac{k_{rISC}}{k_{rISC} + k_{phosp} + k_{nr}^T} \quad \text{Equação (42)}$$

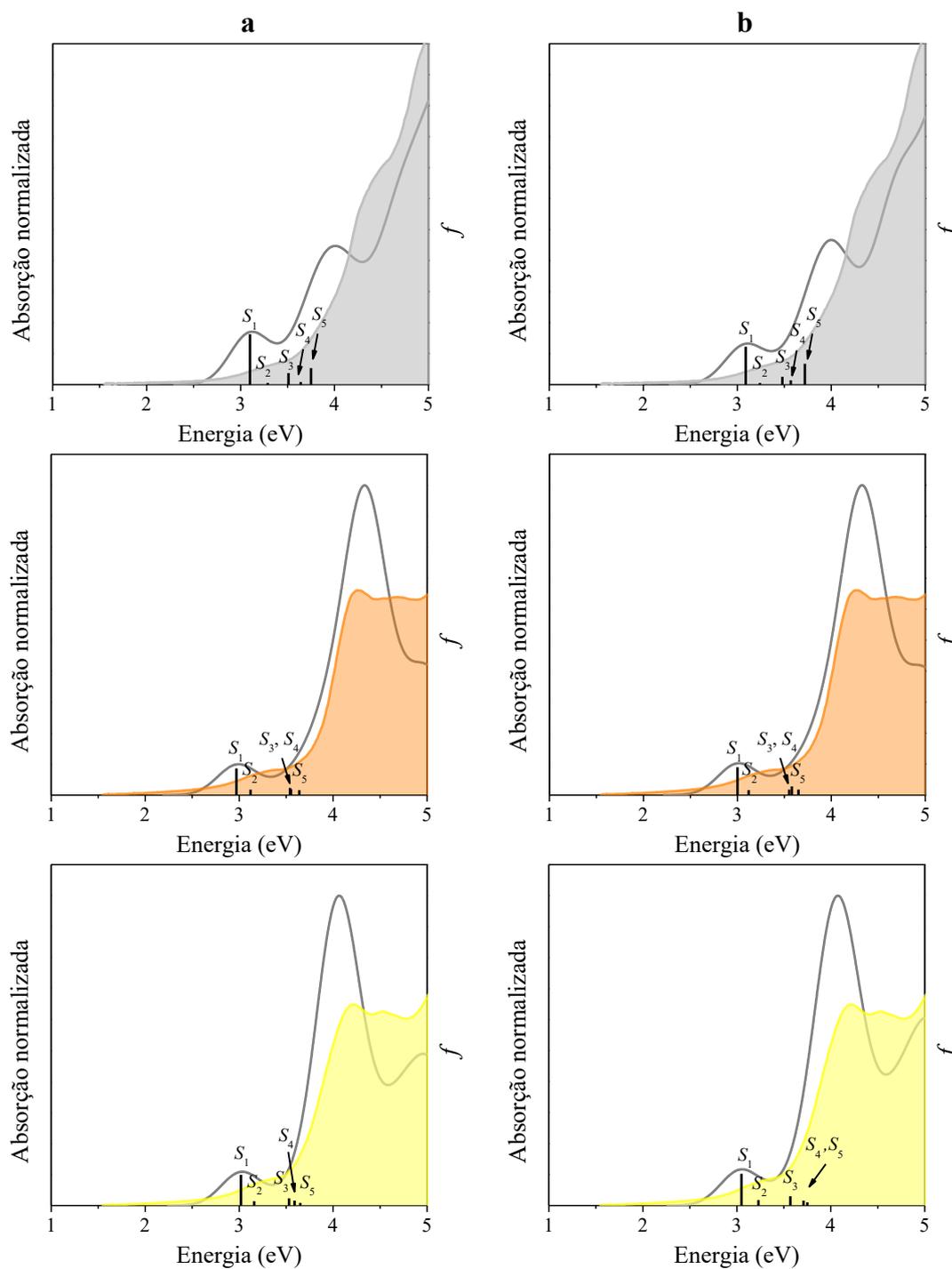
A k_{nr}^T pode ser aproximada a seguinte Equação 43 (Y. Chen et al., 2018; Zou et al., 2014):

$$k_{nr}^T \propto \exp\{-\beta[E(T_m) - E(S_0)]\} \quad \text{Equação (43)}$$

onde β está relacionado com a distorção da geometria entre o estado tripleto e o estado fundamental. Essa distorção pode ser mensurada pelo *root-mean-square deviation* (RMSD) entre a geometria dos estados S_0 e do T_1 (Y. Chen et al., 2018; Shen et al., 2020). O RMSD calculado (Tabela 9) para os complexos **1b**, **2a** e **3a** é de 1,3850, 0,5320 e 0,5754, respectivamente e se correlaciona bem com o rendimento quântico dos complexos.

Tendo como base essas geometrias, a absorção teórica foi modelada, e informações sobre os estados singlete e tripleto excitados foram obtidos, usando os métodos de TD-DFT e SOC-TD-DFT, respectivamente. As Tabelas 42 até 47 do Apêndice contém os dados obtidos para os complexos **1-3**. Inicialmente é possível observar uma boa correlação entre os espectros de absorção experimentais e os obtidos teoricamente com o TD-DFT, apresentados na Figura 91, abaixo. Neste caso, exclusivamente o solvente foi considerado utilizando o método de LR-CPCM.

Figura 91 – Espectros de absorção experimental dos complexos **1-3** em CH_2Cl_2 (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) para ambos isômeros **a** e **b** calculados ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.



Usualmente para os complexos de Cu(I) a dinâmica do estado excitado envolve significativamente os estados S_1 , T_1 e T_2 . A análise destes estados possibilita afirmar que os estados S_1 e T_1 possuem mais de 88% de contribuição da transição HOMO→LUMO, enquanto o T_2 , também energeticamente abaixo do S_1 , é resultante da transição HOMO-1→LUMO com mais de 83% para estes complexos. A análise da diferença de densidade do TD-DFT (Tabelas 42-47) mostra que os orbitais que perdem densidade eletrônica nos estados S_1 e T_1 são referentes a orbitais $3d$ centrados no átomo de cobre(I) e dos átomos de fosforo e iodo coordenados. Já os orbitais onde a densidade eletrônica é aumentada são majoritariamente distribuídos sobre o ligante diimina. Dessa forma, para ambos complexos esses estados são atribuídos a transições do tipo $^1(M+X)LCT$ e $^3(M+X)LCT$ para os estados S_1 e T_1 durante a excitação eletrônica (ou de-excitação), respectivamente. O estado T_2 é também $^3(M+X)LCT$, mas nesse caso é derivado do HOMO-1 onde um orbital d diferente do cobre está envolvido, assim como outro orbital do iodo, o que possui implicações importantes para o SOC entre os estados de menor energia, e assim para o mecanismo de emissão envolvido.

Usando os dados do TD-DFT, a constante teórica k_{PF}^{THEO} foi calculada (Tabela 10) e combinando as energias verticais do S_1 e T_1 teóricas em fase gasosa o $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ (Tabela 11) também foi calculado. Para comparação com os dados experimentais no estado sólido, três considerações foram utilizadas: (1) no estado sólido o empacotamento deve restringir grandes variações na geometria durante o estado excitado, o que já foi demonstrado por medidas de absorção transiente e cálculos multiescala; (2) ambos estados S_1 e T_1 possuem a mesma configuração orbital e então devem responder ao ambiente químico de maneira muito similar; (3) na literatura já foi demonstrado que dados de fase gasosa não possuem grande diferença comparado aos multiescala que simulam o estado sólido (Bäppler et al., 2017; Fan et al., 2019; Gao, Chen, et al., 2018; Gao, Wang, et al., 2018; Grupe et al., 2020; Lv et al., 2019, 2020; Q. Wang et al., 2019).

Tabela 10 – Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo *fitting* da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos **1-3**.

Complexo	$ \langle \psi_i \mu \psi_f \rangle ^2$	k_{PF}^{THEO} (s ⁻¹)	Complexo	k_{PF}^{EXP} (s ⁻¹)
1a	0,49745	$8,60 \times 10^6$	1	$1,88 \times 10^6$
1b	0,37675	$6,04 \times 10^6$		
2a	0,36362	$5,27 \times 10^6$	2	$1,04 \times 10^6$
2b	0,37675	$6,04 \times 10^6$		
3a	0,39702	$6,26 \times 10^6$	3	$3,33 \times 10^6$
3b	0,37292	$5,86 \times 10^6$		

^a Determinada utilizando a Equação 17 e η^2 como 1.

Tabela 11 – Energia teórica e experimental dos estados singleto e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ para os complexos **1-3**.

Teórica	1b	2a	3a
S₁^a (eV)	2,536	2,391	2,459
T₁^b (eV)	2,301	2,185	2,244
$\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ ^b (eV)	0,235	0,206	0,215
Experimental	1	2	3
S₁^c (eV)	$2,593 \pm 0,023$	$2,571 \pm 0,020$	$2,546 \pm 0,014$
T₁^c (eV)	$2,385 \pm 0,015$	$2,398 \pm 0,011$	$2,350 \pm 0,014$
$\Delta E(S_1 - T_1)^d$ (eV)	0,208	0,173	0,196

^a Energia vertical obtida no TD-DFT utilizando a geometria otimizada do S₀; ^b Energia vertical obtida no SOC-TD-DFT utilizando a geometria otimizada do S₀; ^c Dados experimentais obtidos utilizando o *onset* do espectro de emissão a 77 e 298 K; ^d $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtido pela diferença entre as energias experimentais dos estados S₁ e T₁.

Ambos parâmetros se mostram extremamente concordantes com as tendências observadas experimentalmente, porém com valores maiores. Esses valores maiores computados para a k_{PF}^{THEO} , e o $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ comparados com os experimentais, são decorrentes do um erro comum na energia de estados excitados usando o DFT quando estes resultam de transferências de carga (Guido et al., 2013) e por não ter sido considerado a relaxação das geometrias do estado excitado. É possível notar que as constantes de k_{PF}^{THEO} possuem valores muito próximos, o que decorre da transição que

gera o S_1 ser muito parecida para os complexos. Ou seja, majoritariamente envolvendo a mesma configuração orbital com pequena contribuição do grupo fenil ou anisol, para os complexos **2** e **3**, respectivamente. Isso resulta em energia para o estado S_1 próximas e também elementos de matriz do momento de dipolo de transição parecidos, implicando em uma k_{PF}^{THEO} com pequena diferença.

O $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ por outro lado possui uma diferença mais pronunciada entre os complexos. Isso é atribuído principalmente aos grupos fenil e anisol dos ligantes diimina. Para o complexo **2** é possível notar uma contribuição de aceitador nos orbitais π^* do fenil, isso reduz a possibilidade de sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO, devido à distância espacial do fenil e dos átomos de cobre, fosforo e iodo, diminuindo assim o $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$. Para o complexo **3**, uma pequena densidade eletrônica sobre o anel benzênico da diimina também é observada e o $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ calculado é intermediário aos outros dois complexos.

O SOCME entre os primeiros 25 estados singlete e tripletos foram calculados para os complexos **1-3** utilizando a geometria do S_0 (Tabela 12). Como mencionado anteriormente, SOCMEs que envolvem configurações orbitais similares, geralmente possuem pequenos valores e elementos de matriz que envolvem diferentes orbitais d do átomo de cobre possuem valores mais significativos, nesse caso com valores entre 500 – 1200 cm^{-1} . Por exemplo, para o complexo **1**, o estado S_2 envolve o HOMO-1, então valores altos de SOCME são encontrados quando acoplado com o T_1 e T_3 , mas pequenos valores com o T_2 que também envolve o mesmo orbital (comparar Tabela 12 com as Tabelas 42-47 do Apêndice).

Tabela 12 – Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) para ambos isômeros dos complexos **1-3**.

	1a	1b	2a	2b	3a	3b
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_0 \rangle^a$	118,95	126,59	85,08	102,53	69,53	78,58
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_1 \rangle^a$	224,14	160,27	244,80	143,00	206,54	242,82
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_2 \rangle^a$	1054,10	1134,33	1082,47	1111,61	1024,12	1055,44
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_3 \rangle^a$	141,72	166,75	835,22	128,66	790,09	813,40
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_4 \rangle^a$	560,62	609,77	178,88	410,53	192,28	219,58
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_5 \rangle^a$	522,70	501,77	24,69	317,64	33,60	11,43
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_0 \rangle^a$	192,47	189,55	115,61	189,55	109,02	112,83
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_1 \rangle^a$	1219,24	1258,87	1129,37	1258,96	1087,64	1107,76
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_2 \rangle^a$	239,65	91,35	421,75	91,35	351,83	409,04
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_3 \rangle^a$	201,27	205,81	879,67	205,81	839,88	846,35
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_4 \rangle^a$	665,63	673,55	175,80	673,55	188,81	214,65
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_5 \rangle^a$	602,85	541,32	25,90	541,32	34,12	13,84
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_0 \rangle^a$	127,95	87,21	132,12	87,21	116,62	128,47
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_1 \rangle^a$	828,23	833,82	1054,25	833,82	993,65	1042,79
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_2 \rangle^a$	1154,65	1130,05	1049,75	1130,05	1029,83	1031,73
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_3 \rangle^a$	39,79	56,89	314,45	56,89	283,93	306,48
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_4 \rangle^a$	222,78	233,52	143,19	233,52	137,87	157,74
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_5 \rangle^a$	224,48	221,19	19,12	221,19	26,46	8,56
$\Sigma \langle T_{1-3} \mathbf{H}_{\text{soc}} S_{1-5} \rangle$	7901,86	7819,27	7579,31	7359,91	7220,66	7481,62
$\Sigma \langle T_1 \mathbf{H}_{\text{soc}} S_{1-2} \rangle$	1443,38	1419,14	1374,17	1401,96	1294,18	1350,59

^a $\sqrt{\sum_{MS} \langle T_j (MS=0,\pm 1) | \mathbf{H}_{\text{soc}} | S_n \rangle^2}$ na geometria do S_0 .

Três mecanismos de interesse neste trabalho podem ser analisados a partir dos elementos de matriz do SOC, o ISC e o rISC, a fosforescência e a k_{nr}^T , já que as constantes de decaimento para estes processos dependem dos SOCME (Equações 18 e 19). O ISC (e analogamente o rISC) para este tipo de complexo deve ocorrer majoritariamente a partir do S_1 , assim o ISC é proporcional a magnitude do SOC entre o S_1 e os tripletos com

menor energia ou com energia próxima (aqueles com energia maior, porém com um pequeno *gap* para ser acessado termicamente). Desta forma para os complexos **1-3**, o SOCME entre o S_1 e os tripletos T_{1-2} foram considerados para analisar o ISC. Quando comparado os elementos de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_1 \rangle$ e o $\langle T_2 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_1 \rangle$, é possível notar que o segundo é significativamente maior que o primeiro, já que o estado T_2 é gerado por uma transição do tipo MLCT que envolve um orbital *d* diferente do estado S_1 . Para ambos os complexos, a soma dos elementos de matriz entre o S_1 e os tripletos T_{1-2} é próxima a 1300-1400 cm^{-1} . Desta forma, como a k_{TADF} depende tanto dos SOCMEs quanto do $\Delta E(S_1 - T_1)$, é possível inferir que a diferença entre as constantes observadas experimentalmente é devida principalmente aos diferentes $\Delta E(S_1 - T_1)$.

A fosforescência pode ser correlacionada com o a soma dos SOCME entre os estados de menor energia na geometria do tripleto, já que a magnitude do SOC entre esses estados é o que induz a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$. Para esses complexos, foi escolhido um corte para os estados singlete S_1 e S_5 e os estados tripleto T_1 até T_3 . Considerando a regra de Kasha para a dinâmica do estado excitado e a alta diferença de energia para os outros estados de maior energia ($> 5.000 \text{ cm}^{-1}$), essa escolha parece ser bem realística. A soma dos SOCME entre os estados S_{1-5} e os T_{1-3} para estes complexos é similar para os complexos. Como os orbitais de fronteira são muito similares para os complexos, a diferença nos valores de SOCME se deve principalmente à geometria similar ao redor do centro metálico e as variações nas configurações e energia das transições do tipo MLCT (Capano et al., 2015; Nozaki, 2006).

Para discutir o caminho da fosforescência com maior exatidão, a $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$ foi calculada como proposto por Mori e colaboradores (Mori et al., 2014) (Tabela 14). A $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$ se correlaciona muito bem com a observada experimentalmente, entretanto indica para o complexo **3** o maior valor de $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$. Isso decorre do alto deslocamento de Stokes observado experimentalmente para esse complexo e não previsto pelo modelo adotado, o que será discutido no próximo capítulo. O ZFS^{THEO} para os complexos **1-3** (Tabela 14) é superior aos clássicos de $\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})^+$ e concorda muito bem com as constantes de fosforescência observadas experimentalmente.

Tabela 13 - Comparação entre a constante de fosforescência obtida experimentalmente pelo *fitting* da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos **1-3**.

Complexo	$k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}^a}$ (s ⁻¹)	ZFS ^{THEO} (cm ⁻¹)	Complexo	$k_{\text{Phosp}}^{\text{EXP}}$ (s ⁻¹)
1a	$0,80 \times 10^4$	23,9	1	$0,97 \times 10^4$
1b	$0,72 \times 10^4$	46,7		
2a	$1,19 \times 10^4$	55,3	2	$1,26 \times 10^4$
2b	$1,28 \times 10^4$	54,8		
3a	$1,23 \times 10^4$	52,5	3	$0,99 \times 10^4$
3b	$1,48 \times 10^4$	63,0		

^a Determinada utilizando as Equação 20 e 21 e η^2 utilizado como 1.

Por último, a constante não radiativa do tripleto é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_0 \rangle$ (Y. Chen et al., 2018). Desta forma, é possível atribuir o maior rendimento quântico do complexo **3** a dois fatores, o menor valor deste elemento de matriz comparado aos outros dois complexos e a menor variação entre as geometrias do T_1 e S_0 , discutido anteriormente.

5.1.10 Predições Teóricas e Correlações – Comparação entre o caminho da fosforescência dos complexos de Cu(I) versus Ir(III)

Para a maioria dos complexos de Cu(I) atualmente reportados, o átomo de cobre possui uma contribuição muito grande para os orbitais HOMO e HOMO-1, conseqüentemente para os estados MLCT de menor energia. Neste caso, o átomo de cobre usualmente possui a maior constante de SOC e domina o SOC entre esses estados.

Por exemplo, considerando o clássico complexo Cu(phen)(POP)⁺ a constante de fosforescência para este complexo é $2,69 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Toigo et al., 2021), enquanto a prevista teoricamente é de $2,88 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Esse valor de constante de fosforescência é relativamente baixo quando comparado aos amplamente utilizados complexos de Ir(III), como por exemplo o Ir(bt)₂(acac) (**66**). Neste, a constante de fosforescência medida ($9,26 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) é 34 vezes maior (Vázquez et al., 2019), enquanto a prevista teoricamente ($2,69 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) é 93 vezes maior. Essa diferença para os dois complexos é atribuída ao maior grau de acoplamento entre os estados de menor energia para complexo de Ir(III), já que a energia do estado T_1 do complexo de Ir(III) é menor que do complexo de Cu(I). Para analisar o

grau de acoplamento entre os estados de menor energia, é possível comparar o momento de dipolo de transição que induz a transição $T_1 \rightarrow S_0$, sendo que o mesmo considera os SOCMs, de acordo com a Equação 42 (Lv et al., 2017):

$$\begin{aligned} \langle S_0 | \boldsymbol{\mu} | T_1(\alpha) \rangle = & \sum_n \frac{\langle S_n | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | T_1(\alpha) \rangle \langle S_0 | \boldsymbol{\mu} | S_n \rangle}{E(T_1(\alpha)) - E(S_n)} \\ & + \sum_m \frac{\langle T_1(\alpha) | \boldsymbol{\mu} | T_m \rangle \langle T_m | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_0 \rangle}{E(T_m) - E(S_0)} \end{aligned} \quad \text{Equação (44)}$$

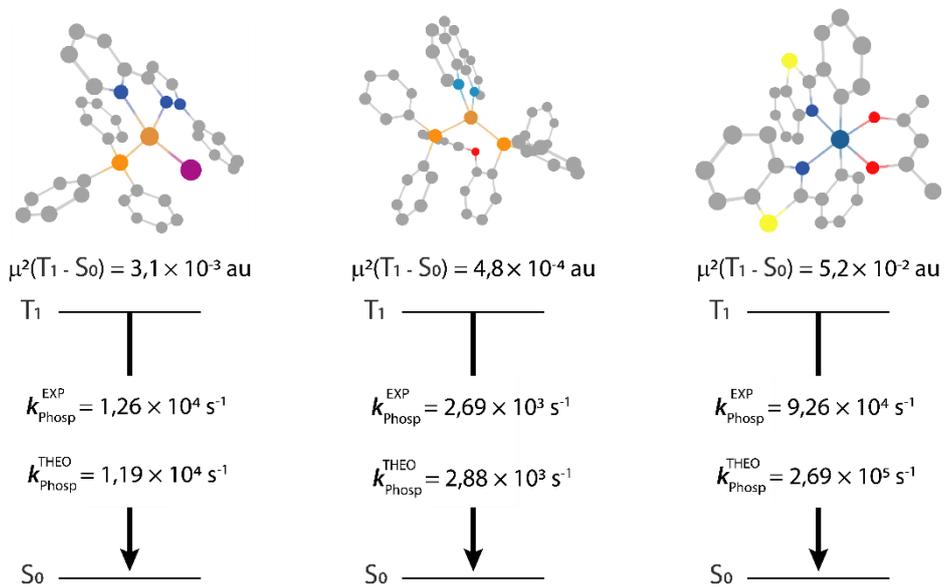
Para o complexo $\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})^+$ o valor calculado para $\sum_{\alpha=0,\pm 1} \langle S_0 | \boldsymbol{\mu} | T_1(\alpha) \rangle^2$ é de $4,8 \times 10^{-4}$ Hartrees, enquanto para o complexo de Ir(III) é de $5,2 \times 10^{-2}$ Hartrees, ou seja, 124 vezes maior. Assim, é possível concluir que o aumento da constante de fosforescência para o complexo de Ir(III) é majoritariamente devido ao SOC entre os estados de menor energia.

Como para os compostos de cobre, usualmente é observado um caminho combinado de TADF e fosforescência, muitos trabalhos buscaram acelerar o caminho do TADF, já que o caminho da fosforescência é dominado pela constante de SOC do átomo de cobre. Entretanto, devido à similaridade em energia e tamanho do átomo de cobre e do átomo de iodo, num complexo contendo iodo como ligante, ele também contribui significativamente para os orbitais HOMO e HOMO-1, e assim para os estados $^{1,3}\text{MLCT}$ de menor energia. Conseqüentemente, um aumento significativo dos SOCMs, bem como da constante de fosforescência pode ser observado nestes complexos devido a pronunciada constante de SOC do átomo de iodo.

Para o complexo **2** deste trabalho, a constante k_{Phosp} medida é 4 vezes maior que para o complexo clássico de cobre e apenas 7 vezes menor que o $\text{Ir}(\text{bt})_2(\text{acac})$. Resultados similares foram encontrados para o constante teórica, sendo está apenas 22 vezes menor que do complexos de Ir(III) e 4 vezes maior que para o $\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})^+$. O valor de momento de dipolo de transição para o complexo **2a** é de $3,1 \times 10^{-3}$ Hartrees, ou seja, 17 vezes menor que o complexo de Ir(III) e 7 maior que o complexo clássico de Cu(I). Os dados obtidos estão resumidos na Figura 92.

Neste sentido, a inclusão da unidade cobre-iodo pode ser uma opção simples e fácil para o design de novos compostos. Ela se mostra viável e eficiente para resolver uma das maiores desvantagens dos complexos de cobre(I): obter emissores com menor tempo de vida de fosforescência.

Figura 92 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia contendo as constantes de decaimento experimental e teórica da fosforescência e $\sum_{\alpha=0,\pm 1} \langle S_0 | \mu | T_1(\alpha) \rangle^2$ para a transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$.

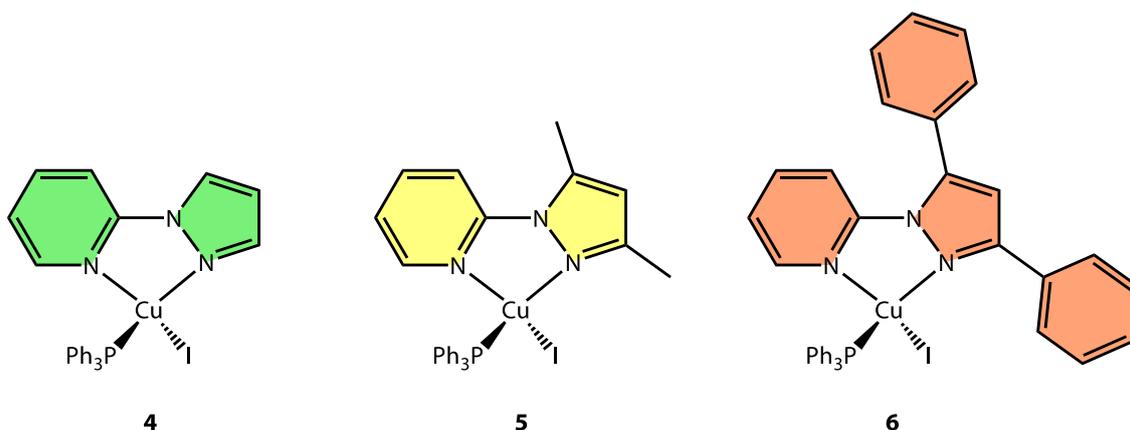


5.2 EFEITO DA ISOMERIA ÓPTICA NAS PROPRIEDADES DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(I) CONTENDO A UNIDADE CuI E LIGANTES DIIMINAS

5.2.1 Síntese dos complexos 4-6

Os complexos de **4-6** foram preparados de forma análoga aos complexos **1-3** descritos acima, com um excelente rendimento com uma reação simples e com poucas etapas. O Esquema 8 resume as etapas da síntese dos complexos **4-6**, apresentados na Figura 93.

Figura 93 – Estrutura dos complexos **4**, **5** e **6** sintetizados e investigados neste estudo.



Após a remoção do solvente, os complexos são obtidos como um pó de coloração amarela. Este foi recristalizado em clorofórmio (tentativas em diclorometano não resultaram na cristalização dos mesmos) e caracterizados por diversas técnicas estruturais e espectroscópicas, conforme descrito nas próximas sessões.

5.2.2 Espectroscopia na região do IR dos complexos 4-6

Analogamente aos complexos **1-3**, a espectroscopia na região do IR foi utilizada como técnica preliminar na caracterização de compostos. Os espectros obtidos para os complexos **4-6** são apresentados nas Figuras 53, 57 e 61, junto com o espectro dos ligantes diimina e da trifenilfosfina, permitindo assim inferir a coordenação dos dois últimos.

Para todos os complexos como resumido na Tabela 14, são observados na região entre 3100 – 2900 cm⁻¹ as bandas referentes aos estiramentos simétricos das ligações C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}. Observado a absorção nesta região dos três complexos, o

complexo **5** que possui ligações C-H_{alifáticos} a região de absorção ocorre entre é estendida por uma faixa maior de absorção até 2917 cm⁻¹ devido aos substituintes metila do ligante diimina. Na região de 1600 – 1400 cm⁻¹, os estiramentos das ligações C=C e C=N são observados, característicos dos ligantes diimina e dos anéis benzênicos das trifenilfosfina, assim como mencionado para os complexos **1-3**. Nesta região todos os complexos possuem um perfil muito similar entre 1600 – 1400 cm⁻¹, devido à similaridade do ambiente químico dos grupos C=C e C=N presentes nos ligantes diimina e na trifenilfosfina, que absorvem nessa região. Na região de *fingerprint* próximo a 800 – 700 cm⁻¹ as deformações angulares das ligações C-H_{aromáticos} são observadas. Para o complexo **6**, assim como para os complexos **2** e **3**, absorções mais alargadas são observadas nesta região, devido ao substituinte fenila na diimina.

Considerando os ligantes diiminas com simetria local pertencente ao grupo de ponto C_s, em geral, todas as atribuições de estiramento mencionadas acima referentes a esse ligante ocorrem no plano e possuem simetria A', enquanto as de deformação angular possuem simetria A". Para os anéis benzênicos da trifenilfosfina, a atribuição é a mesma citada para os complexos **1-3**.

Tabela 14 – Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos **4-6**.

Atribuição da absorção	4	5	6
$\nu(\text{C-H}_{\text{alifáticos}} \text{ e } \text{C-H}_{\text{aromáticos}})$	3146-2984	3127-2917	3071-2971
$\nu(\text{C=N e C=C})$	1601-1391	1596-1414	1596-1407
$\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$	787-693	765-692	767-691

5.2.3 Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e ³¹P dos complexos **4-6**

Os espectros de NMR dos núcleos de ¹H, ¹³C e ³¹P foram obtidos para os complexos **4-6** e apresentados na seção experimental, assim como os respectivos deslocamentos químicos, integração e constantes de acoplamento.

Para os espectros de ¹H alguns sinais característicos podem ser atribuídos: o sinal com maior deslocamento químico para todos os complexos, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono vizinho ao nitrogênio da unidade piridina. Entretanto, para o complexo

4 esse sinal aparece na mesma região de outro hidrogênio, já que diferentemente dos complexos **5** e **6**, o sinal deste é um multipeto (ao invés de um dupeto) com integração igual a 2. Na região dos hidrogênios aromáticos em menor deslocamento químico, todos os complexos apresentam um simpleto com integração igual a 1, correspondente ao hidrogênio do carbono 4 do grupo pirazol. Para o complexo **5** dois simpletos em 2,62 e 2,24 ppm e integração igual a três correspondem aos hidrogênios dos grupos metila do ligante diimina. Para o complexo **6** um aumento significativo de sinais na região dos hidrogênios aromáticos é observado, devido aos substituintes fenila do ligante diimina. Todos os complexos apresentam sinais característicos da trifenilfosfina, próximo a 7,50 ppm e na proporção 6:3:6. Uma tentativa de atribuição para os três complexos está apresentada nas Figuras 94-96. Para o complexo **6**, devido ao maior número de hidrogênios aromáticos e a alta sobreposição de sinais, apenas alguns sinais foram atribuídos.

Figura 94 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **4** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

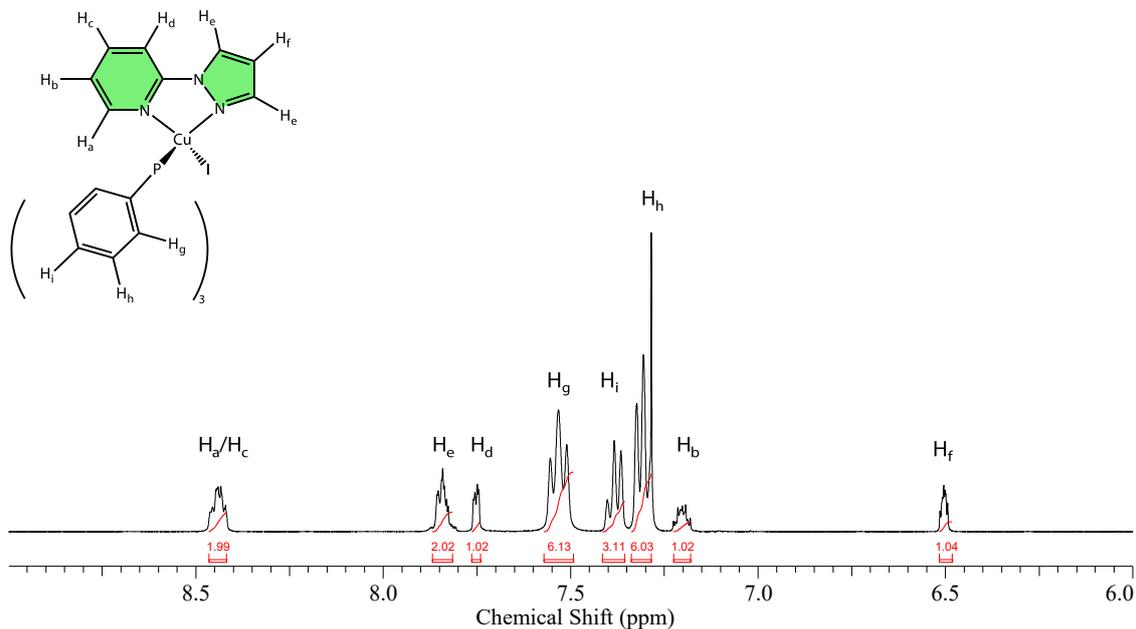


Figura 95 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **5** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

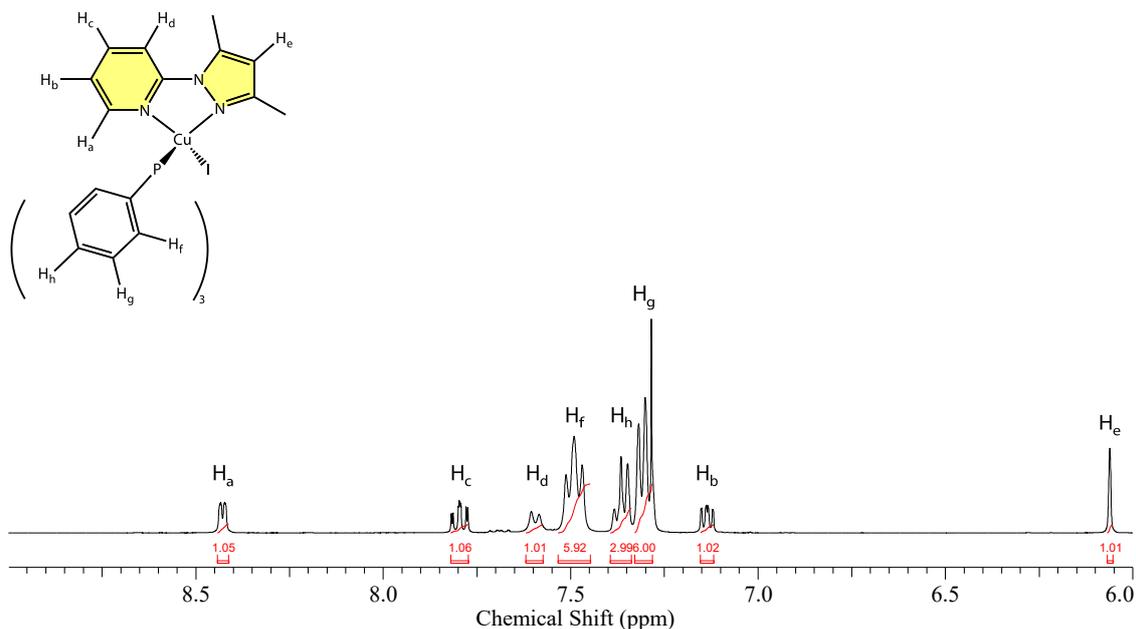
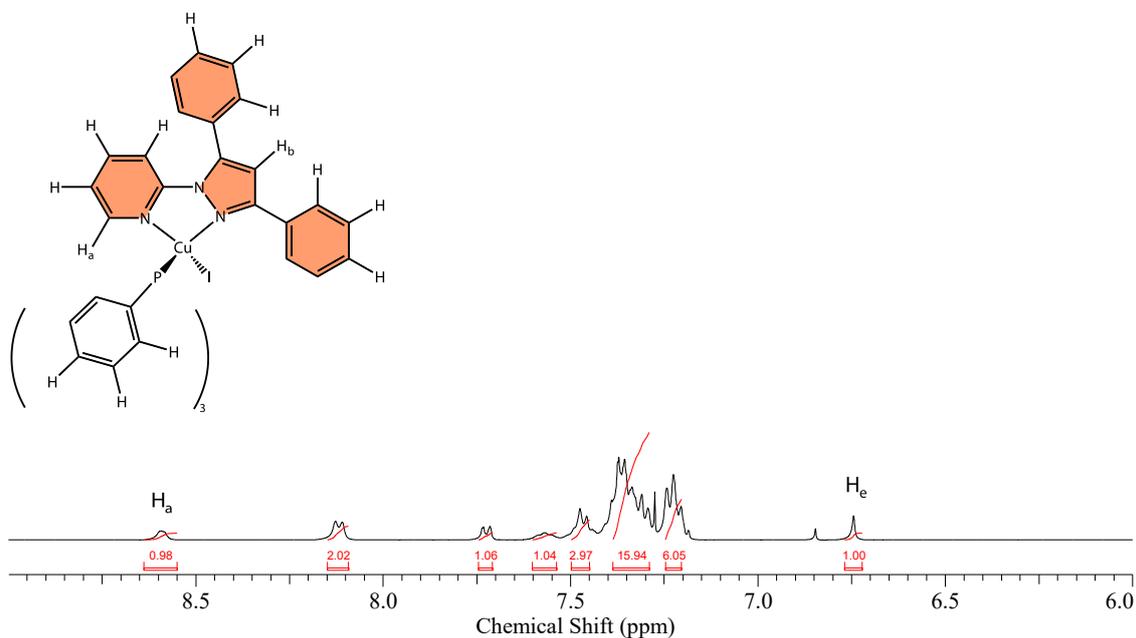


Figura 96 – Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **6** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.



Nos espectros de NMR de ^{13}C destes complexos, os sinais característicos da trifenilfosfina também foram observados na região entre 128 a 133 ppm. Ainda, assim como nos complexos **1-3**, o sinal referente ao carbono 2 da piridina e o carbono ligado ao átomo de fósforo da trifenilfosfina não foram observados no NMR dos complexos **4-6**.

Os demais sinais de ^{13}C que apenas foram contados e correspondem ao número de ambientes químicos distintos para os átomos de carbonos.

Os espectros de NMR de ^{31}P coletados para os complexos **4-6** evidenciam a existência de apenas um ambiente químico de fósforo. Para estes complexos, o deslocamento químico de fósforo se encontra na região de -4 e -5 ppm, também superiores ao da trifenilfosfina livre (-8 ppm CDCl_3 , 400 MHz), indicando a coordenação deste ligante e a estrutura mononuclear. É possível observar que os deslocamentos químicos obtidos são muito próximos para os complexos **4-6**, coerente com a modificação na diimina, assim como para os complexos **1-3**.

5.2.4 Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 4-6

A análise elementar de CHN para os complexos **4-6** foi realizada com o mesmo intuito mencionado para os complexos **1-3** e realizada utilizando os mesmos procedimentos. A Tabela 15 apresenta a fórmula molecular, massa molar e as porcentagens de C, H e N (calculada/encontrada) para os complexos sintetizados.

Tabela 15 - 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
4	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CuIN}_3\text{P}$	597,91	52,23/52,70	3,71/3,64	7,03/7,25
5	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CuIN}_3\text{P}$	625,96	53,73/53,57	4,19/4,13	6,71/6,62
6	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CuIN}_3\text{P}$	750,10	60,85/60,74	4,03/4,20	5,60/5,83
Composições químicas propostas					
4	[CuI(L ₄)(PPh ₃)]				
5	[CuI(L ₅)(PPh ₃)]				
6	[CuI(L ₆)(PPh ₃)]				

Os resultados obtidos demonstram alta concordância entre o percentual elementar calculado e o obtido experimentalmente, com um erro aceitável para esta análise (< 0,4%). Assim, podemos inferir homogeneidade da espécie mononuclear conforme proposto para os complexos **4-6** e utilizar a massa molecular da Tabela 15 para cálculos e pesagens nas demais análises.

A condutividade dos complexos **4-6** medida em solução de diclorometano foi de 5,64, 8,94 e 4,85 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Assim como mencionado para os complexos **1-3**, esses valores de condutividade em diclorometano indicam a presença de espécies neutras em solução, levando a conclusão que todos complexos em solução se encontram de acordo com a composição proposta na Tabela 15.

5.2.5 Difractometria de raios X dos complexos 4-6

Para o complexo **5** desta série de complexos foram obtidos monocristais adequados para a análise de difratometria de raios X. Para o complexo **4** e **6**, monocristais adequados não foram formados nas condições testadas. A representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **5** está apresentada na Figura 97 e os comprimentos de ligação e ângulos ao redor dos centros metálicos estão apresentados na Tabela 16.

O complexo **5** cristalizou em um grupo especial $P2_1$ com duas moléculas do complexo por cela unitária. As duas moléculas encontradas são isômeros ópticos do complexo **5**, nomeados de **5a** e **5b**. Em ambos complexos **5a** e **5b**, o átomo de cobre(I) se encontra coordenado aos dois átomos de nitrogênio do ligante diimina, ao átomo de fosforo da trifenilfosfina e ao átomo de iodo, com uma geometria tetraédrica distorcida. O comprimento médio da ligação Cu-N nesses complexos se encontra entre 2,044 e 2,120 Å, o da ligação Cu-P está próximo a 2,19 Å, e o da ligação Cu-I entre 2,64 e 2,67 Å, ambos concordantes com os de outros complexos similares publicados na literatura (X.-L. Chen et al., 2013; Hou et al., 2013; Safin et al., 2015; Wu et al., 2014).

A distorção do tetraedro foi analisada utilizando o parâmetro estrutural τ_4 , obtendo-se para os complexos **5a** e **5b** o valor de 0,786 e 0,746, respectivamente, o que também é próximo de uma geometria tetraédrica ($\tau_4 = 1$). Comparado ao complexo **1**, estruturalmente similar, observam-se comprimentos de ligação próximos ao redor do metal, mas o complexo **5** apresentou um tetraedro mais distorcido. Essa maior distorção do complexo **5a** e **5b** é atribuída a maior distância entre o grupo metila da diimina e o centro de cobre de $\approx 3,41$ Å, enquanto no complexo **1** este valor é $\approx 3,27$ Å. Essa maior distância da metila devido à disposição dos átomos do ligante no complexo **5**, possibilita maiores distorções ao redor do centro metálico, resultando em uma geometria tetraédrica mais distorcida. O efeito da distorção nas propriedades fotofísicas será discutido na sequência. Para os complexos **4** e **6**, os quais não foram obtidos monocristais adequados, o parâmetro τ_4 obtido utilizando as geometrias otimizadas por DFT, indicam que a

distorção da geometria tetraédrica segue a ordem $6 \approx 5 > 4$. Ou seja, o composto **4** com maior valor de τ_4 . Entretanto, como pode ser observado na Tabela 16, para o composto **6**, o aumento da densidade eletrônica sobre o pirazol aumenta em $\approx 0,2 \text{ \AA}$ a ligação Cu- N_{pirazol} e os ângulos ao redor do metal são muito mais próximos de um sistema piramidal trigonal distorcido ($\theta_{1-3} \approx 120^\circ$ e $\theta_{4-6} \approx 90^\circ$) do que de um tetraedro distorcido ($\theta_{1-6} \approx 109,5^\circ$). Desta forma o parâmetro τ_4 do complexo **6** não é comparável aos demais e algumas tendências das propriedades físico-químicas desse complexo, difere significativamente dos outros dois complexos. Para o complexo **4** e **5**, o menor valor de τ_4 para o complexo **5** é atribuído ao grupo metil que exerce impedimento estérico próximo ao centro metálico, distorcendo a geometria.

Figura 97 – Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **5**. Os elipsoides térmicos são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios e moléculas do solvente foram omitidos para maior clareza.

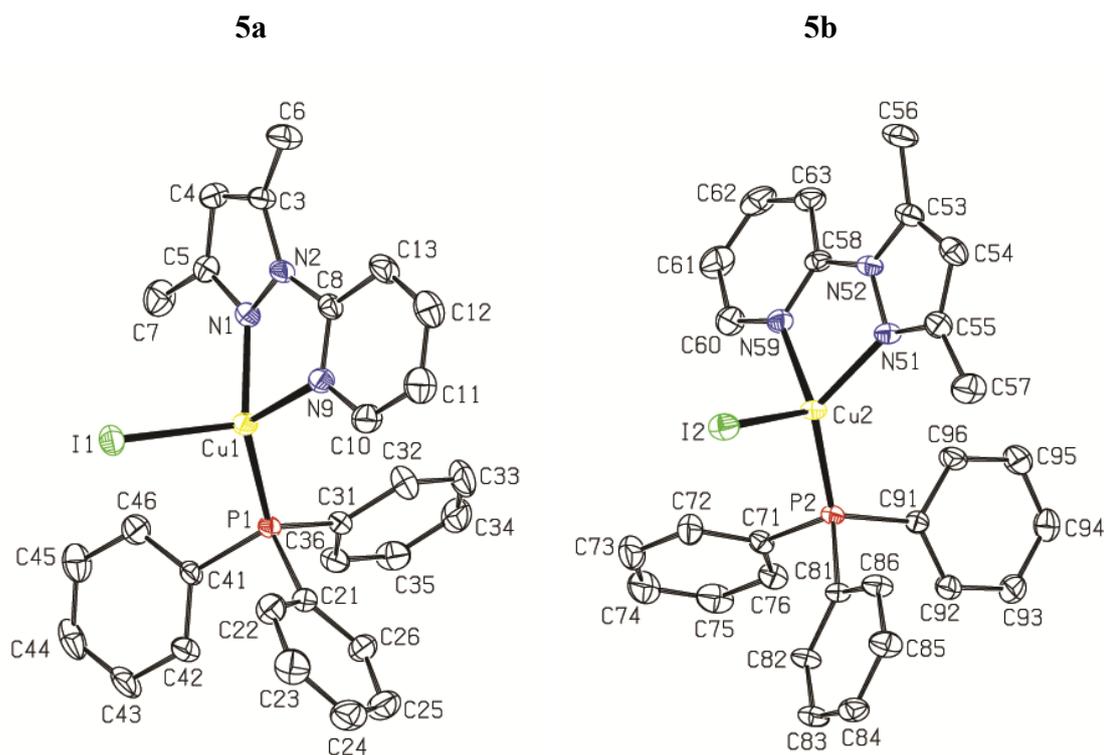


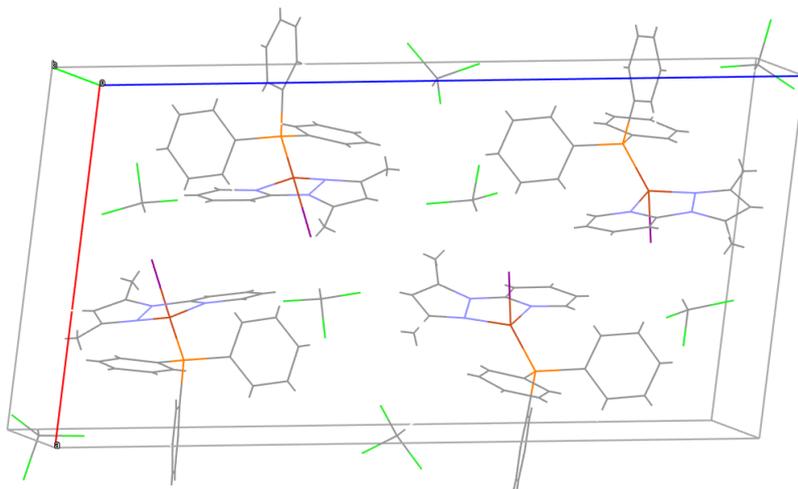
Tabela 16 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **5**.

Ligação	Comprimento (Å) ou ângulo (°)
Cu(1)-N(1)	2,044(3)
Cu(1)-N(9)	2,114(3)
Cu(1)-P(1)	2,1913(12)
Cu(1)-I(1)	2,6721(12)
Cu(2)-N(51)	2,049(3)
Cu(2)-N(59)	2,120(3)
Cu(2)-N(59)	2,120(3)
Cu(2)-P(2)	2,1961(12)
Cu(2)-I(2)	2,6429(12)
N(1)-Cu(1)-N(9)	77,85(12)
N(1)-Cu(1)-P(1)	134,27(9)
N(9)-Cu(1)-P(1)	120,51(9)
N(1)-Cu(1)-I(1)	103,73(9)
N(9)-Cu(1)-I(1)	109,53(9)
P(1)-Cu(1)-I(1)	107,20(5)
N(51)-Cu(2)-N(59)	77,63(12)
N(51)-Cu(2)-P(2)	128,20(9)
N(59)-Cu(2)-P(2)	121,03(9)
N(51)-Cu(2)-I(2)	108,07(9)
N(59)-Cu(2)-I(2)	109,34(9)
P(2)-Cu(2)-I(2)	108,82(5)

Por último, a análise da cela unitária do composto **5** indica apenas interações fracas entre as moléculas dos diferentes isômeros **5a** e **5b**, conforme apresentado na Figura 98. Para este a menor distância entre os centroides das piridinas é de $\approx 4,68$ Å. Ou

seja, uma distância razoavelmente alta para uma interação do tipo π - π *stacking* (Janiak, 2000).

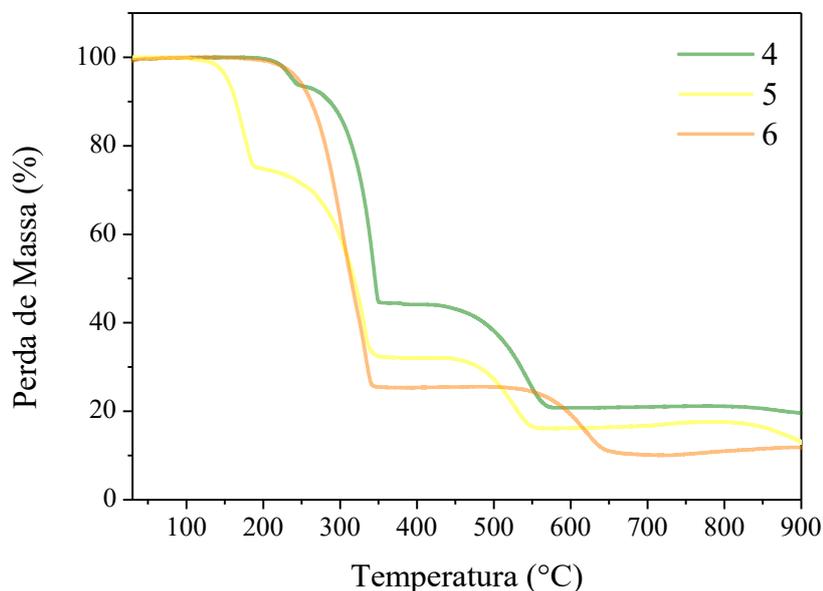
Figura 98 - Representação da cela unitária do complexo **5**.



5.2.6 Análise Termogravimétrica dos complexos 4-6

A análise termogravimétrica foi conduzida para se obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos **4-6**. O termograma obtido está apresentado na Figura 99. De acordo com o termograma obtido é possível inferir que o composto **5** é estável até 149 °C e a perda de massa inicial de aproximadamente 26% para o complexo **5**, o que pode ser correlacionado a perda do ligante diimina. Por outro lado, os compostos **4** e **6** possuem uma T_{inicial} maior de 215 e de 221 °C, respectivamente. Essa maior T_{inicial} dos compostos **4** e **6** pode indicar diferentes formas de interação na estrutura do sólido do complexo **5** quando comparado a estes. Para estes dois últimos mesmo possuindo estruturas distintas, começam a degradar em temperaturas próximas, o que pode indicar interações do tipo π - π *stacking*, possivelmente facilitadas nestes compostos devido a inexistência de grupo laterais no composto **4**, assim como o complexo reportado por (M. Yang, Chen, et al., 2019b) e devido aos grupos fenila adicionais no composto **6**. Os valores de T_{inicial} para estes complexos indicam que os mesmos podem ser utilizados na fabricação de OLEDs com técnicas que envolvam tratamento térmico até pelo menos 149 °C.

Figura 99 - Termograma para os complexos **4-6** usando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sobre atmosfera de nitrogênio.



5.2.7 Voltametria Cíclica dos complexos 4-6

Esta série de complexos também foi analisada utilizando a técnica de CV para extrair parâmetros eletroquímicos e que permitem determinar as energias dos orbitais de fronteira. O voltamograma obtido para os complexos **4-6** em diclorometano está apresentado na Figura 100 e os dados sumarizados na Tabela 17.

Tabela 17 – Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos **4-6**.

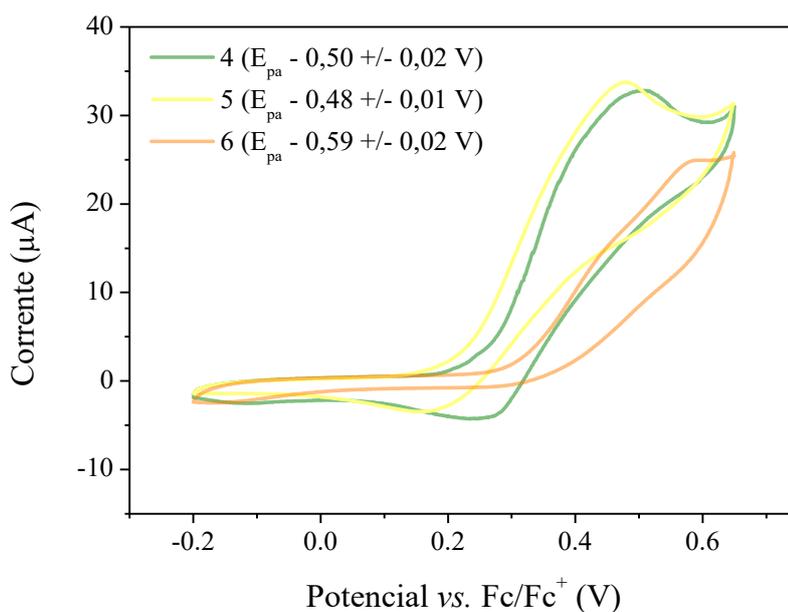
Complexo	E_{pa}^a (V)	E_{HOMO}^b (V)	E_{LUMO}^c (V)	$E_{bandgap}^d$ (eV)	$T_{inicial}$ ($^{\circ}\text{C}$)
4	$0,50 \pm 0,02$	-5,38	-2,43	2,95	149
5	$0,48 \pm 0,01$	-5,36	-2,37	2,99	215
6	$0,59 \pm 0,02$	-5,46	-2,63	2,83	221

^a Determinado utilizando o pico do potencial; ^b Calculado utilizando a Equação 36; ^c Calculado utilizando a Equação 37; ^d Obtido usando o *onset* do espectro de absorção em solução.

O processo anódico observado para estes complexos, análogo aquele dos complexos **1-3**, é atribuído ao par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. O *onset* do potencial de oxidação foi utilizado para determinar a energia do HOMO para os complexos **4-6** (Tabela 17) e a energia do LUMO

obtida utilizando *bandgap* óptico, extraído das análises de UV/Vis no mesmo solvente. Pode ser observado um aumento da energia do HOMO do composto **4** para o **5**, concordante com o parâmetro geométrica τ_4 obtido para esses complexos. Como o complexo **6** possui uma geometria diferente, está correlação não é possível com esse composto. A energia do HOMO obtida experimentalmente também é coerente com as obtidas por DFT para os complexos **4** a **6**, onde as energias calculadas (considerando a média dos isômeros **a** e **b**) foram de -4,89, -4,88 e 5,07 eV, respectivamente. As previsões teóricas também confirmam a contribuição do átomo de cobre para o HOMO.

Figura 100 – Voltamograma cíclico para os complexos **4-6**. Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O par Fc/Fc⁺ foi utilizado como padrão interno.

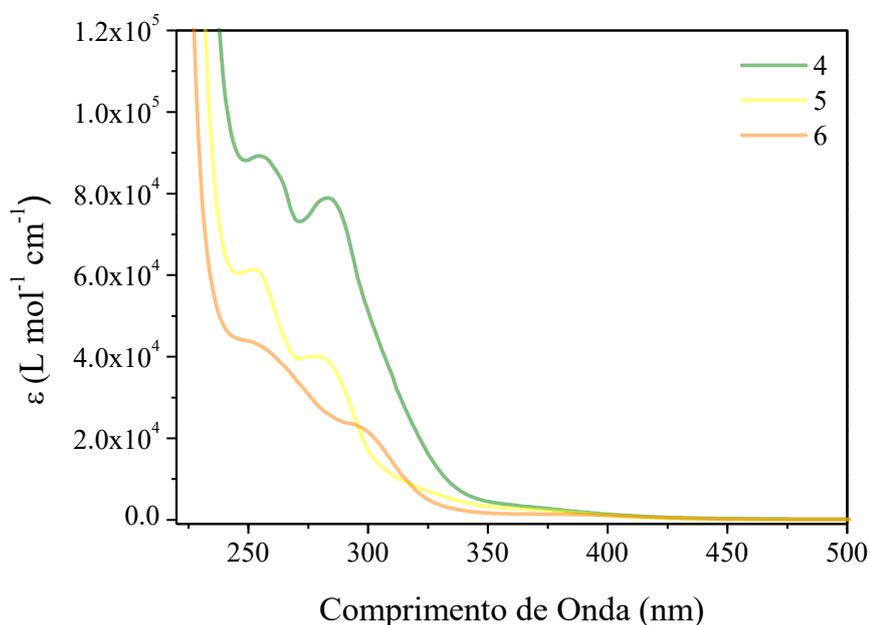


Quando comparado os complexos **1-3** com os complexos **4-6**, podemos observar menores valores de E_{pa} e conseqüentemente E_{HOMO} menos negativas para estes últimos. Esse comportamento é atribuído a unidade pirazol dos complexos **4-6** ser mais substituída do que nos complexos **1-3**, o que aumenta a densidade eletrônica sobre o átomo de cobre e facilita o processo de oxidação do mesmo. Ainda, como mencionado anteriormente a distância entre o centro de cobre e o substituinte da diimina é maior para os complexos **4-6**, o que facilita o rearranjo da geometria quando formado o centro de Cu(II).

5.2.8 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 4-6

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada para iniciar as caracterizações do estado excitado dos complexos 4-6. Os espectros de absorção dos complexos 4-6 foram monitorados na região de entre 200 e 800 nm em diclorometano, à temperatura ambiente e estão apresentados na Figura 101.

Figura 101 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos 4-6 em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



O perfil de absorção dos complexos 4-6 é bastante similar, assim como dos complexos 1-3 abordados anteriormente. Na região de maior energia todos apresentam duas intensas bandas de absorção abaixo de 320 nm, o que é atribuído a transições IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O perfil de absorção nessa região é muito similar ao dos ligantes diimina, ambos já previamente descritos na literatura, mas com um coeficiente de absorção molar maior (X.-L. Chen et al., 2013). Isso se deve principalmente a sobreposição com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da trifenilfosfina que ocorrem na mesma região, resultando em bandas mais alargadas e com maior intensidade. Uma banda de absorção menos intensa e sem resolução vibracional é observada entre 350 e 450 nm para esses complexos e atribuída as transições $^1\text{MLCT } d(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{diimina})$, assim como para os complexos 1-3. Os valores de força de oscilador calculados para essa banda foram 0,0819, 0,0757 e 0,0259

e se correlacionam muito bem com os obtidos pelos cálculos de DFT confirmando a atribuição realizada.

Quando se compara o complexo **6** com os demais, o valor do coeficiente de absorção molar da MLCT é significativamente menor para o mesmo (Tabela 18), devido a distinta geometria ao redor do metal e coerente com os outros complexos de geometria piramidal trigonal (Gneuß, Leitl, Finger, Rau, et al., 2015; Gneuß, Leitl, Finger, Yersin, et al., 2015b).

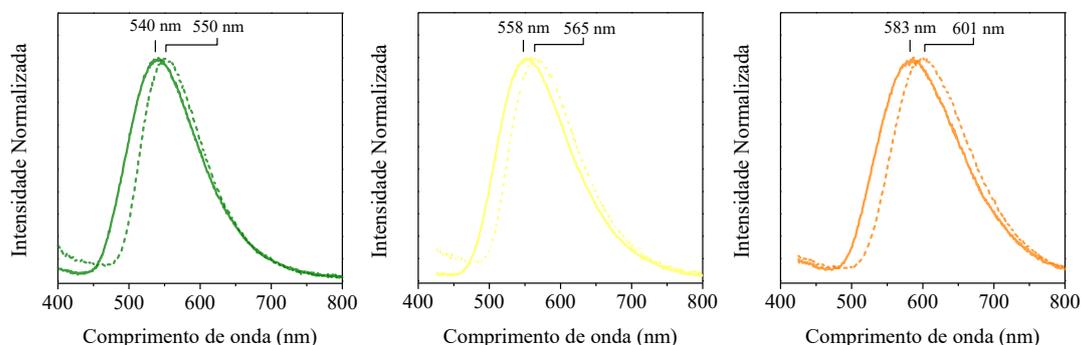
5.2.9 Espectroscopia de Luminescência para os complexos 4-6 - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência

A investigação das propriedades luminescentes dos complexos **4-6** em função da temperatura, de 77 até 298 K também foi realizada utilizando as amostras em pó, devido ao mecanismo de *self-trapping* mencionado anteriormente. A excitação das amostras no máximo da banda de MLCT para cada um dos complexos resultou em uma intensa emissão na região espectral do verde - laranja com comprimento de onda de emissão máximo em $\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 540, 561$ e 583 nm e $\lambda_{m\acute{a}x, 77K} = 550, 586,$ e 601 nm para os complexos **4-6**, respectivamente (Figura 102). Todos os compostos apresentam um pico de emissão com um perfil largo e sem estruturação para ambas temperaturas de 298 e 77 K, o que se correlaciona com o estado excitado tendo uma configuração de MLCT. De 77 para 298 K um deslocamento do máximo para a região de maior energia é observado, indicando uma dependência térmica do estado emissor.

Os rendimentos quânticos no estado sólido foram obtidos, também para as temperaturas de 77 e 298 K. Os rendimentos quânticos medidos em pó foram de 84,4%, 74,6%, e 45,5% para os complexos **4-6**, respectivamente, na temperatura de 298 K. Resfriando as amostras para 77 K, um aumento do mesmo foi observado para 100,0%, 83,4%, e 50,0% para os complexos **4-6**, respectivamente.

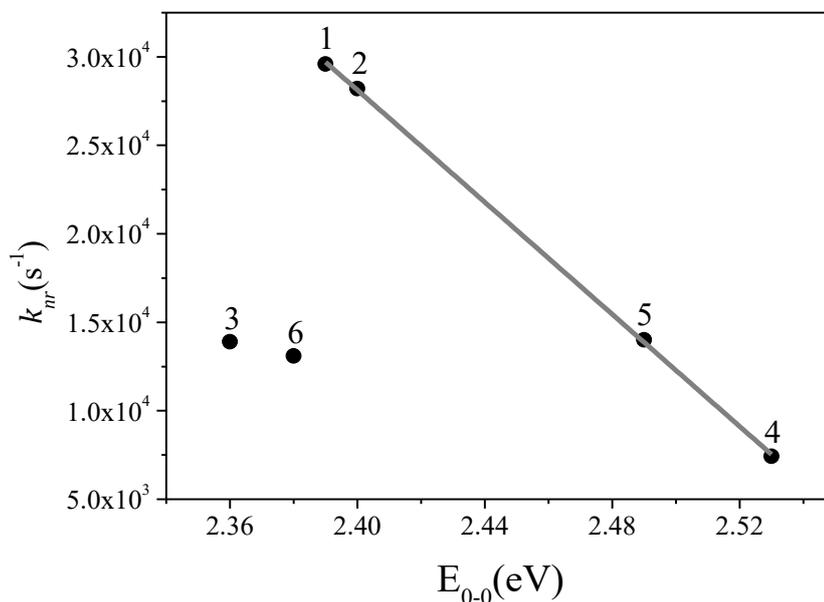
Diferentemente dos complexos **1-3**, para os compostos **4-6** substituintes mais volumosos no ligante diimina, não resultaram em um maior o rendimento quântico. Quando comparada a magnitude da k_{nr} é possível observar uma tendência linear para os complexos **1, 2, 4** e **5** consistente com a *energy gap law*. Ou seja, a constante não radiativa aumenta com o decréscimo da energia do tripleto (E_{0-0} , Figura 103) (Gneuß, Leitl, Finger, Rau, et al., 2015; Marian, 2012; S. Shi et al., 2019).

Figura 102 – Espectros de emissão em pó dos complexos **4-6** nas temperaturas de 77 (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excitação no máximo da banda de menor energia.



O resultado do *energy gap law* mostra que o complexo **4**, por exemplo, mesmo com menor rigidez possui um maior rendimento quântico devido a maior energia do T_1 e maior supressão da k_{nr} . Os complexos **3** e **6** não seguem essa tendência. O complexo **3** com o grupo metóxi possui um acréscimo significativo do rendimento quântico, mesmo com o decréscimo da energia do T_1 , o que pode ser atribuído a um empacotamento mais restritivo e/ou interações que evitem distorções da geometria no estado sólido (G. Li et al., 2017), o que é corroborado pelo TGA desse composto. Já o complexo **6** difere dos demais por ter uma geometria distinta ao redor do centro metálico no estado fundamental. Para esse complexo também é observado nas previsões teóricas abaixo, a formação de uma interação do tipo π - π *stacking* intramolecular no estado tripleto, o que não foi observado para os demais complexos. O aumento do $\Phi_{77\text{ K}}$ é atribuído ao decréscimo da constante não radiativa em baixa temperatura. A foto-estabilidade dos complexos **4-6**, assim como dos discutidos anteriormente, indicou que os compostos são estáveis quando expostos a radiação UV.

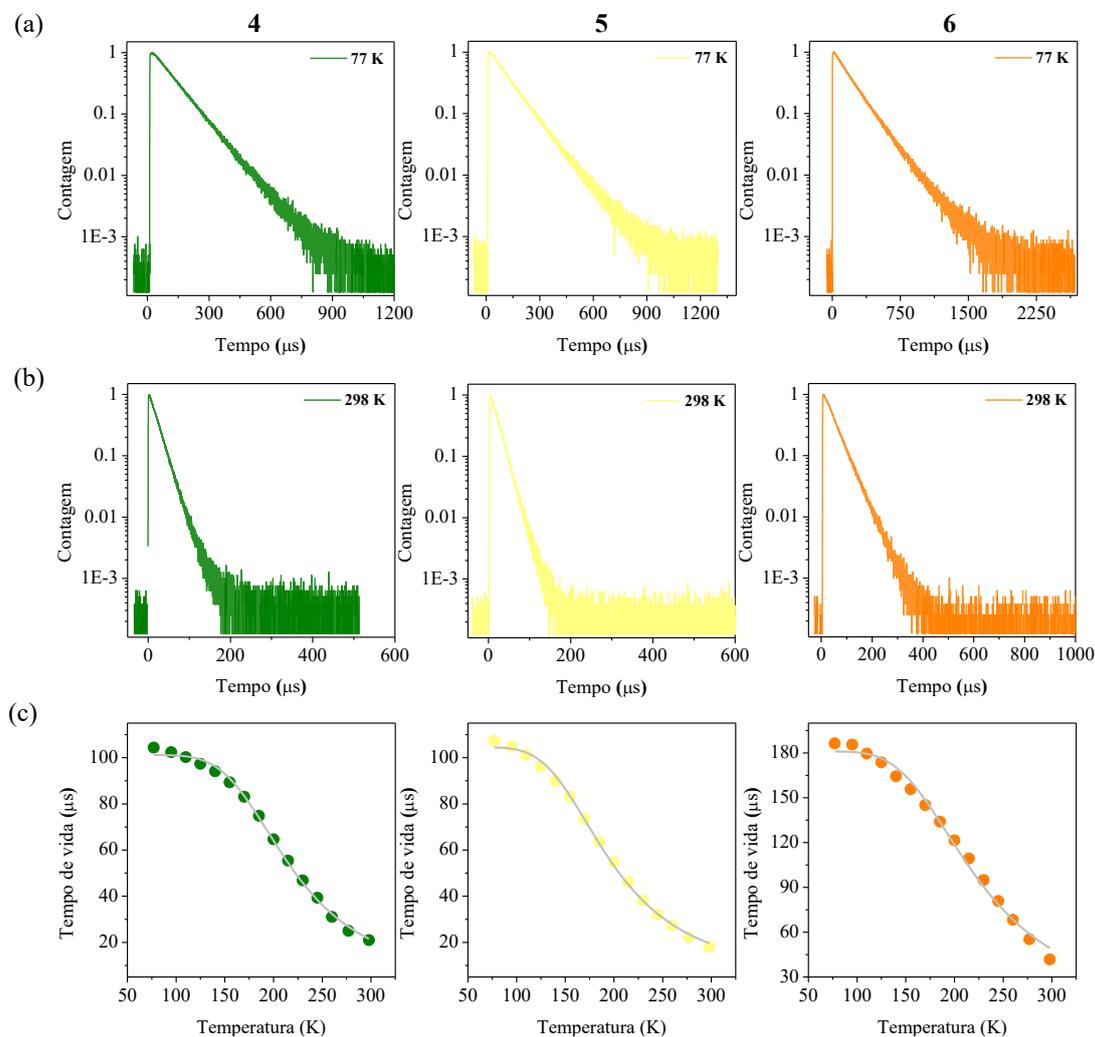
Figura 103 - *Plot* da tendência de *energy gap law* a temperatura ambiente. A linha cinza é um *fitting* linear feito entre os pontos para os complexos **1,2,4 e 5**.



As curvas de TCSPC foram utilizadas para se obter o tempo de vida no estado excitado dos complexos **4-6** em pó, com variação da temperatura de 77 até 298 K (Figura 104). O tempo de vida destes complexos significativamente é afetado pela temperatura, onde valores dos decaimentos mono exponenciais entre 100-200 μs a 77 K e valores entre a 20-40 μs foram obtidos a temperatura ambiente. Como para todos os complexos, um ajuste monoexponencial foi utilizado, isso indica que a isomeria óptica não gera grandes diferenças nas propriedades fotofísicas dos complexos, o que será abordado com mais detalhes na seção teórica. O *plot* de tempo de vida *versus* temperatura apresenta um perfil de sigmoide, conforme mostrado na Figura 104.

Utilizando os dados de rendimento quântico e tempo de vida, a k_r foi determinada. Como pode ser observado na Tabela 18, ela apresenta um aumento de 4-5 vezes de 77 para 298 K, o que combinado ao deslocamento de para maior energia quando se aumenta a temperatura, confirma ocorrência do mecanismo de TADF, assim como para os complexos **1-3**. Utilizando a equação de Boltzmann, a qual descreve os dados experimentais de tempo de vida em função da temperatura os parâmetros k_{PF} , k_{Phosp} e o $\Delta E(S_1 - T_1)$ foram determinando e estão apresentados na Tabela 18.

Figura 104 - Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 4-6. (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 27.



Para o complexo 4, a diferença de energia $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtida foi de 786 cm^{-1} e os tempos de vida foram $\tau_{PF} = 202 \text{ ns}$ e $\tau_{Phosp} = 101 \text{ μs}$, e uma k_{TADF} de $3,77 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Ainda, para o complexo 4, o decaimento unicamente pelo mecanismo de TADF possui um tempo de vida de $26,5 \text{ μs}$, e o *plot* da intensidade fracional obtida para este complexo, apresentado na Figura 105, mostra que a temperatura ambiente o TADF contribui com 87% da desativação radiativa e a fosforescência com 13%.

Tabela 18 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos **4-6** em solução e pó.

		4	5	6
298 K	λ_{abs} (nm) / ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	370 / 3823	363 / 3404	393 / 1362
	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K}$ (nm)	540	558	583
	$\tau_{298 K}^a$ (μ s)	21,0	18,11	41,72
	$\Phi_{298 K}^b$ (%)	84,4	74,6	45,5
	k_r^c (s ⁻¹)	$4,02 \times 10^4$	$4,12 \times 10^4$	$1,09 \times 10^4$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	$7,43 \times 10^3$	$1,40 \times 10^4$	$1,31 \times 10^4$
77 K	$\lambda_{m\acute{a}x, 77K}$ (nm)	550	565	601
	$\tau_{77 K}^a$ (μ s)	104,36	107,35	186,46
	$\Phi_{77 K}^b$ (%)	100,0	83,4	50,0
	k_r^c (s ⁻¹)	$9,58 \times 10^3$	$7,77 \times 10^3$	$2,68 \times 10^3$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	0	$1,54 \times 10^3$	$2,68 \times 10^3$
	k_{PF}^e (s ⁻¹)	$4,93 \times 10^6$	$2,78 \times 10^6$	$1,25 \times 10^6$
	k_{Phosp}^e (s ⁻¹)	$0,99 \times 10^4$	$0,96 \times 10^4$	$0,55 \times 10^4$
	$\Delta E(S_1 - T_1)^e$ (cm ⁻¹)	786	639	689
	k_{TADF}^f (s ⁻¹)	$3,77 \times 10^4$	$4,56 \times 10^4$	$1,85 \times 10^4$

^a A incerteza no tempo de vida foi mensurada em $\pm 0,2 \mu$ s; ^b A incerteza no Φ foi mensurada em $\pm 0,2\%$;

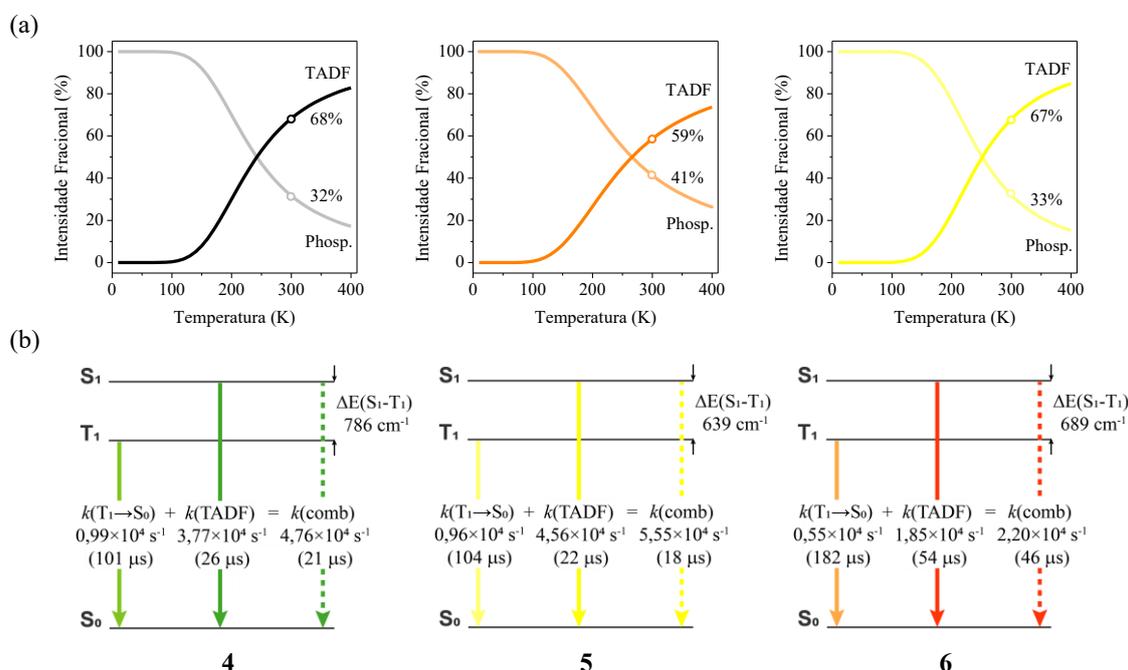
^c $k_r = \frac{\Phi}{\tau}$; ^d $k_{nr} = \frac{(1-\Phi)}{\tau}$; ^e Valores obtidos com o *fit* da Equação de Boltzmann 27; ^f $k_{TADF} = \frac{1}{\tau(298 K)} -$

k_{Phosp} .

Para os complexos **5** e **6**, características de emissão similares são observadas. A energia de separação $\Delta E(S_1 - T_1)$ para estes foi de 639 e 689 cm⁻¹, respectivamente. O τ_{PF} para o complexo **5** de 360 ns e para o complexo **6** de 800 ns, concordando com o coeficiente de absorção molar obtido na espectroscopia na região do UV-Vis e a maior força de oscilador para a transição $S_1 \rightarrow S_0$ na ordem **4** > **5** > **6**. Esse resultado também

foi confirmado na seção de previsões teóricas. Para estes dois últimos complexos, uma menor constante de TADF foi obtida, mesmo com um menor $\Delta E(S_1 - T_1)$ comparado ao complexo **4**, o que é atribuído a menor taxa de decaimento da transição $S_1 \rightarrow S_0$ após o rISC. O complexo **6**, mesmo com uma f e uma k_{PF} menores, apresentou um $\Delta E(S_1 - T_1)$ maior que o complexo **5**, o que decorre da sua distinta geometria. A intensidade fracional dos complexos **5** e **6** também foi simulada e para a contribuição do caminho de fosforescência aumentou para aproximadamente 19% e 18%, respectivamente. O aumento da contribuição da intensidade fracional da fosforescência, mesmo com um menor $\Delta E(S_1 - T_1)$, pode ser atribuído aos ciclos de ISC e rISC, populando novamente o T_1 e permitindo maior desativação pelo mecanismo de fosforescência, já que a k_{PF} não é muito alta para desativar rapidamente o estado excitado nestes dois compostos. As Equações 23 e 24 demonstram essa possibilidade de acordo com a taxa de desativação do estado tripleto (Haase et al., 2018).

Figura 105 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos **4-6** em pó.



A k_{Phosp} obtida para os complexos **4** e **5** são muito próximas e decresce quase pela metade para o complexo **6**. Para os complexos **4-5** assim, como para os complexos

1-3, não se deve esperar grandes variações dos SOCME para os estados de menor energia. No entanto, a menor k_{Phosp} observada para o complexo **6**, decorre da sua menor energia do T_1 e da pequena força de oscilador dos estados singletos acoplados com o T_1 (indicado pelos menores valores de coeficientes de absorção molar), o que será discutido na seção teórica.

Quando comparado os complexos **4-6** com os complexos **1-3**, podemos observar algumas tendências. A primeira é que estes complexos possuem tempos de vida muito próximos, em exceção ao complexo **6**, devido à similaridade dos ligantes diimina. Os valores da k_{PF} , da k_{TADF} e do $\Delta E(S_1 - T_1)$ possuem uma maior variação para esses complexos, já que o ligante diimina pode modular o momento de dipolo de transição e conseqüentemente estes parâmetros. Em geral quanto maior a energia do estado tripleto, maior o rendimento quântico para estes complexos, devido a redução da k_{nr} . A comparação entre esses complexos mostra que a redução dos graus de liberdades ao redor do centro metálico afeta o rendimento quântico dos complexos, mas é necessária uma curta distância entre o grupo lateral que possa exercer impedimento estérico e o centro metálico, como para os complexos **1-3**. É possível observar que a presença de grupos doadores nos complexos com a unidade CuI, tende a estabilizar o S_1 , como pode ser observado comparando os complexos **2 e 3**, e os complexos **4 - 6**. Por último, a existência de isômeros ópticos não mostrou influência sobre as propriedades fotofísicas medidas dos complexos **4-6**, já que para todos os compostos em toda faixa de temperatura onde os tempos de vida do estado excitado foram medidos, apenas decaimentos monoexponenciais foram observados.

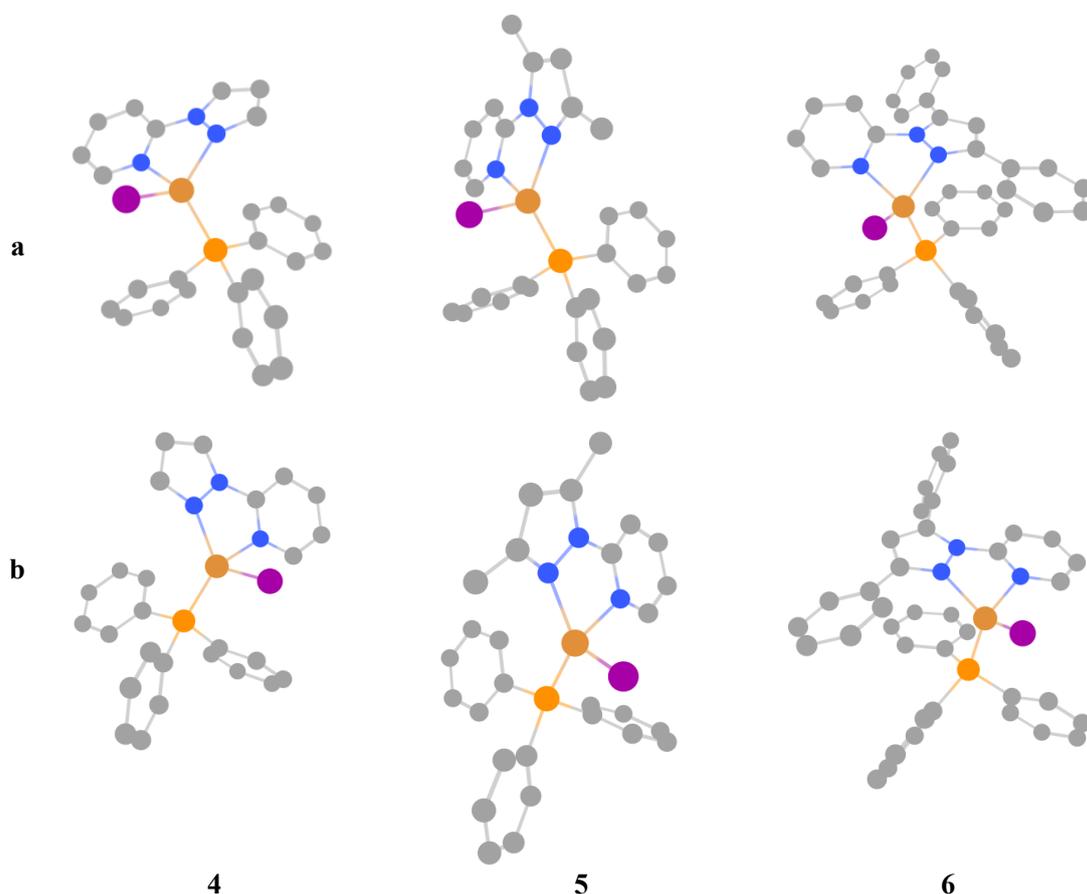
5.2.10 Predições Teóricas e Correlações para os complexos 4-6

Os cálculos de DFT foram realizados inicialmente para se obter a estrutura otimizada do estado fundamental dentro do mesmo nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e incluindo correções relativísticas ao nível ZORA. Como mencionado anteriormente para os complexos **1-3**, os compostos discutidos nesse trabalho são quirais, então ambos isômeros ópticos foram otimizadas, chamados de isômero **a** (Figura 106 parte superior) aquele com o grupo pirazol para a direita da molécula quando o ligante diimina se encontra no plano da página, e de **b** (Figura 106 na parte inferior) aquele com o mesmo grupo para esquerda. No caso dos complexos **4-6**, como na estrutura cristalina do

complexo **5** são encontrados ambos isômeros, as propriedades fotofísicas serão comparadas com os resultados calculados dos isômeros **a** e **b**.

Para o complexo **5**, a geometria otimizada foi comparada com a obtida pela difratometria de raios X para validação do método teórico. Dentre um conjunto de comprimentos e ângulos de ligação diferentes escolhido, o erro máximo encontrado foi de 4% e de 8%, respectivamente, mostrando que o método escolhido descreve bem o sistema estudado. A Tabela 19 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação ao redor do centro metálico e o parâmetro geométrico τ_4 , para ambos complexos.

Figura 106 – Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros dos complexos **4-6** obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).



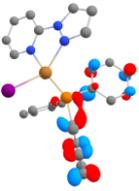
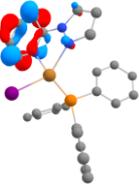
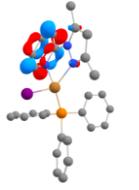
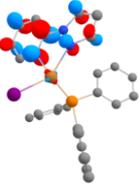
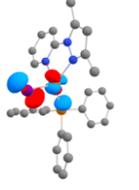
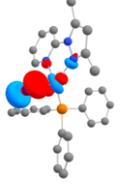
Inicialmente, analisando os orbitais de fronteira para estes complexos (Figura 107), é possível observar que para ambos complexos o HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 é constituído majoritariamente de um orbital *d* do átomo de cobre e um orbital *p* do átomo de iodo, assim como dos complexos **1-3**. A diferença de energia entre o HOMO e o HOMO-1, sugere um maior grau de acoplamento para os estados $^{1,3}\text{MLCT}$ de menor

energia na ordem $6 > 5 > 4$. Para todos os complexos o LUMO é centrado na porção piridina-pirazol da diimina. O LUMO+1 está distribuído majoritariamente na porção da piridina do ligante diimina, e o LUMO+2 sobre anéis benzênicos do ligante PPh₃.

Tabela 19 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S₀ para ambos isômeros dos complexos **4-6** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.

	4	5	6	
	S₀ (4a/4b)	Exp	S₀ (5a/5b)	S₀ (6a/6b)
Cu-P	2,1931	2,1913(12)	2,1826	2,1716
	2,1838	2,1961(12)	2,1828	2,1706
Cu-I	2,5344	2,6721(12)	2,5636	2,5847
	2,5567	2,6429(12)	2,5658	2,5795
Cu-N _{diazol}	2,1013	2,044(3)	2,0435	2,1842
	2,0584	2,049(3)	2,0468	2,1809
Cu-N _{py}	2,1197	2,114(3)	2,1479	2,0879
	2,1467	2,120(3)	2,1485	2,0898
P-Cu-I	114,46	107,20(5)	113,83	118,84
	114,08	108,82(5)	113,76	120,12
N _{diazol} -Cu-P	112,06	134,27(9)	131,03	122,20
	112,78	128,20(9)	131,47	121,63
N _{py} -Cu-P	116,09	120,51(9)	110,81	129,03
	117,60	121,03(9)	111,85	127,49
N _{diazol} -Cu-N _{py}	76,82	77,85(12)	76,73	75,95
	76,98	77,63(12)	76,77	76,07
N _{diazol} -Cu-I	125,46	103,73(9)	106,23	101,12
	115,73	108,07(9)	105,44	101,28
N _{py} -Cu-I	105,68	109,53(9)	112,20	99,97
	100,20	109,34(9)	111,53	100,25
τ_4	0,840	0,786	0,822	0,769
	0,841	0,746	0,814	0,786

Figura 107 - Orbitais de fronteira para os complexos **4-6** obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

Orbital	4a	5a	6a
LUMO+2	 -0,845	 -0,845	 -0,883
LUMO+1	 -1,400	 -1,183	 -1,200
LUMO	 -1,717	 -1,569	 -1,620
HOMO	 -4,876	 -4,882	 -5,076
HOMO-1	 -5,134	 -5,072	 -5,187
HOMO-2	 -5,378	 -5,210	 -5,344

Utilizando a geometria do S_0 otimizada como preparação inicial, o estado T_1 dos complexos **4-6** também foi otimizado (Tabela 20). Avaliando a estrutura otimizada do T_1 é possível observar um aumento do comprimento das ligações Cu-I e Cu-P e um decréscimo das ligações Cu-N, condizente com o estado excitado (M+X)LCT esperado para estes complexos. O parâmetro geométrico τ_4 significativamente diminui quando calculado na geometria do T_1 devido ao processo de pseudo-Jahn-Teller. Quando observadas as variações no τ_4 , é possível perceber que o complexo **4** possui a maior variação e o complexo **6** a menor. A menor variação para o complexo **6**, decorre da presença de um grupo volumoso próximo ao centro metálico, o que reduz as distorções deste. Por outro lado, o complexo **4** não possui a mesma rigidez ao redor do centro metálico, e uma geometria mais próxima de um quadrado planar é observada para o estado T_1 .

Tabela 20 - Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 para ambos isômeros dos complexos **4-6** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

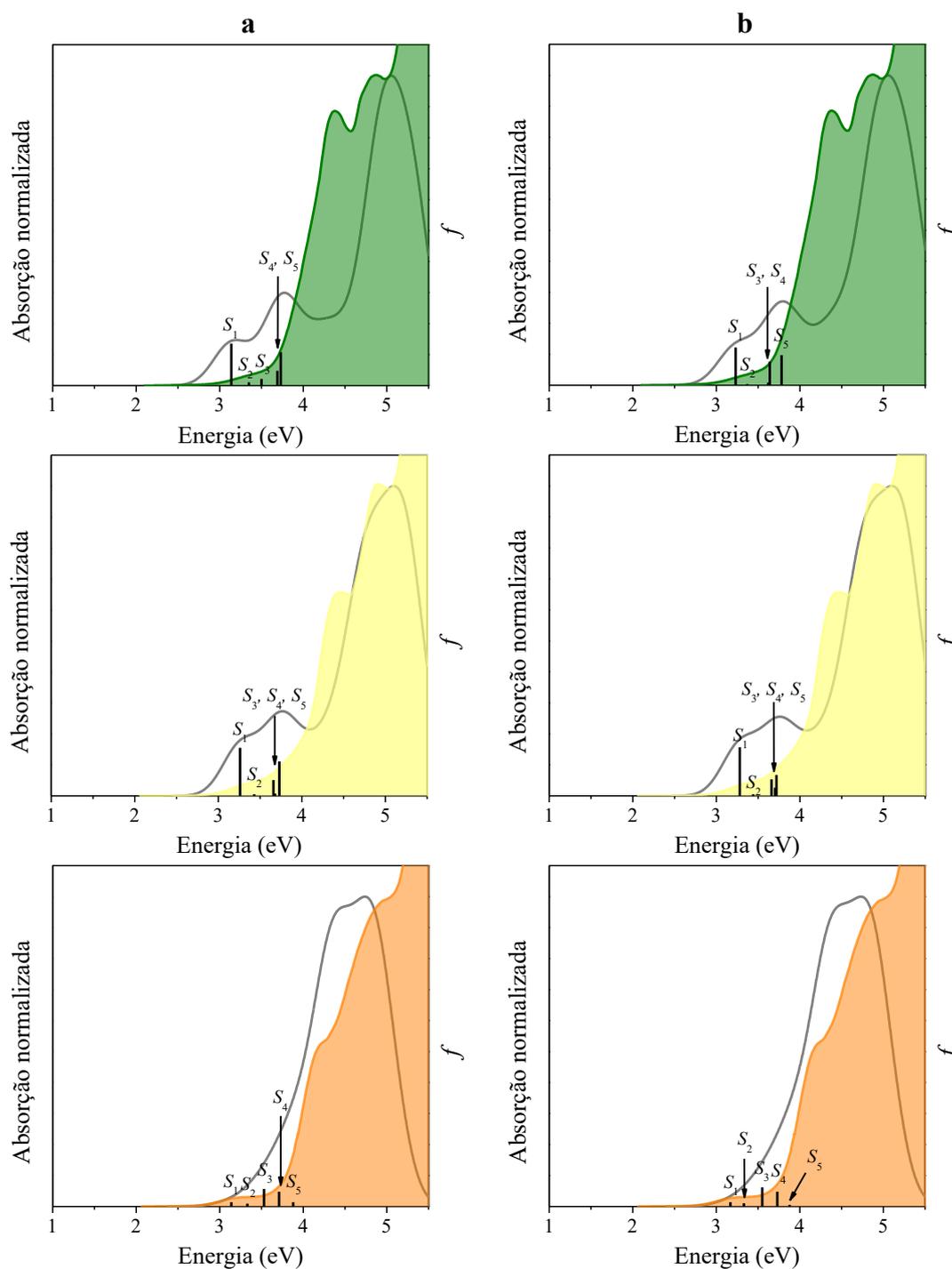
	4		5		6	
	a	b	a	b	a	b
Cu-P	2,3159	2,3163	2,3233	2,3215	2,3218	2,3295
Cu-I	2,5783	2,5778	2,5599	2,5614	2,5403	2,5447
Cu-N _{py}	1,9525	1,9528	1,9404	1,9430	1,9691	1,9887
Cu-N _{diazol}	1,9635	1,9626	1,9657	1,9647	1,9242	1,9299
P-Cu-I	93,77	94,16	95,58	95,80	97,80	100,02
N _{diazol} -Cu-P	98,87	99,13	143,46	143,60	104,02	102,88
N _{py} -Cu-P	153,56	152,94	99,87	100,18	129,54	129,99
N _{diazol} -Cu-N _{py}	81,57	81,59	81,40	84,43	82,38	81,26
N _{diazol} -Cu-I	148,83	148,02	104,09	103,58	144,35	147,37
N _{py} -Cu-I	99,18	99,27	144,80	144,57	109,91	101,28
RMSD (S_0)	0,9554	1,0515	0,6873	0,7511	1,3517	1,8322
τ_4	0,408	0,419	0,508	0,509	0,611	0,586

É possível observar que o complexo **6** possui a menor variação ao redor do centro metálico, porém o maior RMSD, que indica maior distorção da molécula como um todo. Isso se deve a formação de uma interação do tipo π - π *stacking* entre os grupos fenil da trifenilfosfina e a unidade pirazol na geometria do estado T₁. Essa grande variação, associada a baixa energia do T₁, reflete diretamente no rendimento quântico medido para o complexo, que é o menor da série, mesmo este tendo um ligante volumoso, que deveria reduzir k_{nr} .

Considerando as estruturas otimizadas para os estados S₀ e T₁ de ambos complexos **4-6**, é possível observar que os comprimentos e ângulos ao redor do metal são muito próximos nos isômeros **a** e **b**. Esse resultado indica que ambos isômeros devem possuir propriedades fotofísicas muito similares.

Utilizando as geometrias otimizadas, a absorção teórica foi modelada, e informações dos métodos de TD-DFT e SOC-TD-DFT estão disponíveis nas Tabelas 48 até 55 do Apêndice. Inicialmente é possível observar uma boa correlação entre os espectros de absorção experimentais e os obtidos teoricamente com o TD-DFT, apresentados na Figura 108. Neste caso, exclusivamente o solvente foi considerado utilizando o método de LR-CPCM. A análise dos estados S₁, T₁ e T₂ permite afirmar que os estados S₁ e T₁ possuem mais de 82% de contribuição da transição HOMO→LUMO, enquanto o T₂, também energeticamente abaixo do S₁, é resultante da transição HOMO-1→LUMO com mais de 74% para estes complexos. Novamente, a maior diferença é para o complexo **6**, onde os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 possuem uma menor diferença de energia na geometria adotada e então um o estado T₂ vira um estado misto de transições entre os dois últimos e o LUMO. A análise da diferença de densidade do TD-DFT confirma que os estados de menor energia são todos do tipo ¹(M+X)LCT e ³(M+X)LCT (Tabela 48 - 55).

Figura 108 – Espectros de absorção experimental dos complexos **4-6** em CH_2Cl_2 (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) para ambos isômeros **a** e **b** calculados ao nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e correções relativísticas do tipo ZORA e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.



A constante teórica $k_{\text{PF}}^{\text{THEO}}$ e o $\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO}}$ foram obtidos para os complexos **4-6** (Tabela 21 e 22). Ambos parâmetros se mostram concordantes com as tendências observadas experimentalmente, porém com valores maiores, como mencionado anteriormente. É possível notar a $k_{\text{PF}}^{\text{THEO}}$ decresce significativamente para o composto **6**, o que se deve ao menor momento de dipolo de transição do S_1 para esse composto. Para os isômeros do complexo **5**, as constantes de decaimento são muito próximas, o que concorda com o decaimento monoexponencial observado experimentalmente, mesmo com a presença dos dois isômeros. No entanto, é possível observar que o composto **4b** possui um momento de dipolo de transição menor do que o esperado, principalmente comparado ao composto **4a**. Este resultado implica diretamente em constantes de fluorescência com maior diferença para este composto. O composto **6** também apresentou uma diferença entre as constantes teóricas, porém uma diferença menor comparada ao composto **4**. Neste caso, isso pode decorrer de uma descrição menos exata da geometria real para esses isômeros, onde pequenas variações na geometria podem afetar significativamente o elemento de matriz do momento de dipolo de transição, ou que estes compostos cristalizem como apenas um isômero, já que tal diferença poderia resultar em decaimentos biexponenciais à temperatura ambiente.

Tabela 21 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos **4-6**.

Complexo	$ \langle \psi_i \boldsymbol{\mu} \psi_f \rangle ^2$	$k_{\text{PF}}^{\text{THEO}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Complexo	$k_{\text{PF}}^{\text{EXP}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
4a	0,40204	$5,68 \times 10^6$	4	$4,93 \times 10^6$
4b	0,19882	$3,01 \times 10^6$		
5a	0,23840	$4,06 \times 10^6$	5	$2,78 \times 10^6$
5b	0,21004	$3,63 \times 10^6$		
6a	0,04578	$8,42 \times 10^5$	6	$1,25 \times 10^6$
6b	0,03644	$6,69 \times 10^5$		

^a Determinada utilizando a Equação 17 e η^2 como 1.

O $\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO}}$ para os complexos desvia da tendência experimental para o composto **6**, sugerindo um menor *gap* em relação ao observado experimentalmente. Esse desvio é atribuído a distorção da geometria para o complexo durante o estado excitado.

Ainda é possível observar que a previsão teórica é de energias dos estados S_1 e T_1 maiores para o complexo **5** e **6**, o que será discutida abaixo.

Tabela 22 - Energia teórica e experimental dos estados singlete e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ para os complexos **4-6**.

Teórico	4	5	6
S_1^a (eV)	2,399	2,529	2,588
T_1^b (eV)	2,239	2,371	2,523
$\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO b}$ (eV)	0,160	0,158	0,065
Experimental	4	5	6
S_1^c (eV)	2,701 \pm 0,012	2,609 \pm 0,003	2,511 \pm 0,006
T_1^c (eV)	2,539 \pm 0,008	2,485 \pm 0,006	2,382 \pm 0,005
$\Delta E(S_1 - T_1)^d$ (eV)	0,162	0,123	0,129

^a Energia vertical obtida no TD-DFT; ^b Energia vertical obtida no SOC-TD-DFT; ^c Dados experimentais obtidos utilizando o *onset* do espectro de emissão a 77 e 298 K; ^d $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtido pela diferença entre as energias experimentais dos estados S_1 e T_1 .

O SOCME entre os primeiros 25 estados singlete e tripletos foram calculados para os complexos **4-6** utilizando a geometria do S_0 . Inicialmente, para o complexo **4** e **5** na geometria do S_0 , a tendência observada nos elementos de matriz é muito similar aos complexos **1-3**. Para estes complexos, principalmente o complexo **5** devido a diimina utilizada e a geometria adotada, a diferença de energia entre os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 reduziu. Como consequência, os primeiros estados singlete e tripleto envolvem as transições destes para o LUMO com menor diferença de energia. O resultado é um conjunto de elementos de matriz com valores maiores. Para o complexo **6**, devido a necessidade de se considerar a interação do tipo π - π stacking, mas como o estado tripleto distorce muito, o que é incoerente com o estado sólido, uma visão mais realística foi considerada otimizando as estruturas **6c** e **6d**, onde o complexo **6** no estado fundamental possui a mesma interação π - π stacking observada no estado T_1 . Os dados referentes a esses dois confômeros/isômeros estão disponíveis no Apêndice. Para estes dois a diferença de energia entre o HOMO e orbitais ocupados abaixo é maior e consequentemente a energia dos estados de MLCT também é maior, resultado em SOCMEs com menor valor, comparado aos complexos **4** e **5**.

Tabela 23 - Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e correções relativísticas do tipo ZORA para ambos isômeros dos complexos **4-6**.

	4a	4b	5a	5b	6c	6d
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	198,40	303,28	240,93	253,07	115,69	70,13
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	374,03	507,67	532,65	558,39	329,45	143,20
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	1289,30	1485,69	1309,10	1346,16	1083,07	1036,18
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	82,85	119,28	990,27	1025,55	144,45	82,67
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	837,91	1019,19	145,31	90,24	941,59	897,50
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	608,32	408,94	32,88	31,34	123,38	153,33
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	237,82	319,21	315,45	327,70	127,91	119,65
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	1427,57	1559,36	1572,80	1598,13	1153,06	1167,97
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	551,49	772,96	495,51	543,92	646,34	8,01
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	187,87	216,70	1230,61	1264,66	261,94	175,33
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	1040,62	1217,69	219,95	154,17	1179,62	999,02
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	767,25	490,20	96,56	93,81	103,61	191,92
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	129,88	288,77	206,41	210,14	147,34	94,53
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	127,17	1329,74	1068,03	1102,89	255,55	131,40
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	133,61	1443,40	1550,41	1556,73	230,35	158,27
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	105,75	46,65	575,45	608,67	108,14	47,16
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	923,55	574,75	182,54	149,94	173,40	307,62
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	1165,89	298,32	68,52	66,74	1225,45	1179,78
$\Sigma \langle T_{1-3} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_{1-5} \rangle$	9623,17	11490,5	10070,6	10191,3	7959,40	6679,35
$\Sigma \langle T_{1-2} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle$	1801,60	2067,03	2105,45	2156,52	1482,51	1311,17

^a $\sqrt{\sum_{MS} \langle T_j (MS=0, \pm 1) | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_n \rangle^2}$ na geometria do S_0 .

Analogamente aos complexos **1-3**, o ISC e o rISC, para este tipo de complexo deve ocorrer majoritariamente entre o S_1 e T_{1-2} , e a soma dos SOCME entre estes foi considerada para analisar estes processos. Para ambos complexos **4** e **5** a soma dos elementos de matriz entre o S_1 e os tripletos T_{1-2} é próxima a 2000 cm^{-1} , e para o complexo

6 aproximadamente 30% menor. Desta forma, é possível inferir que a diferença entre as constantes de k_{TADF} observadas experimentalmente é devida principalmente aos diferentes $\Delta E(S_1 - T_1)$ para o complexo **4** e **5**. Entretanto a menor k_{TADF} do complexo **6** comparado ao complexo **5** com um $\Delta E(S_1 - T_1)$ muito próximo, se deve ao menor SOC entre os estados envolvidos.

A fosforescência foi correlacionada com o SOC entre os estados singlete S_1 até S_5 e os estados tripleto T_1 até T_3 . A soma dos SOCMEs entre os estados S_{1-5} e os T_{1-3} para esses complexos se correlaciona muito bem com a constante de fosforescência experimental, onde os complexos **4** e **5** possuem valores muito próximos para $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_{1-5} \rangle$ e de $k_{\text{Phosp}}^{\text{EXP}}$, enquanto valores menores são encontrados para o complexo **6**.

A $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$ calculada (Tabela 26) para estes complexos segue a ordem **4** \approx **5** $>$ **6** e segue excepcionalmente a mesma ordem observada experimentalmente. Neste caso podemos observar que as constantes de decaimento da fosforescência são muito próximas para os isômeros do complexo **5**, o que concorda muito bem com o decaimento monoexponencial a 77 K obtido experimentalmente. O tempo de vida previsto considerando $\tau \approx k_{\text{Phosp}}^{-1}$ é de 37,5 e 37,9 μs , o que estaria dentro do erro desse tipo de medida.

Tabela 24 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo fitting da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos **4-6**.

Complexo	$k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}^a}$ (s ⁻¹)	ZFS ^{THEO} (cm ⁻¹)	Complexo	$k_{\text{Phosp}}^{\text{EXP}}$ (s ⁻¹)
4a	$1,49 \times 10^4$	59,4	4	$0,99 \times 10^4$
4b	$3,62 \times 10^4$	110,9		
5a	$2,65 \times 10^4$	50,4	5	$0,96 \times 10^4$
5b	$2,64 \times 10^4$	54,2		
6a	$1,38 \times 10^4$	28,8	6	$0,55 \times 10^4$
6b	$0,33 \times 10^4$	38,4		

^a Determinada utilizando as Equação 20 e 21 e η^2 utilizado como 1.

5.2.10 Predições Teóricas e Correlações – Efeito da geometria e dos grupos doadores sobre a emissão dos complexos de CuI

Considerando os resultados obtidos é possível discutir o efeito da geometria tetraédrica sobre as propriedades fotofísicas dos complexos de cobre(I). Inicialmente, é possível observar que quanto mais tetraédrico o complexo, como os complexos **3** e **4**, maior o coeficiente de absorção molar e maior o elemento de matriz do momento de dipolo de transição. Isso é facilmente explicado quando consideramos um complexo pertencente ao grupo de ponto T_d e outro pertencente ao grupo de ponto D_{4h} . No grupo de ponto D_{4h} a paridade das funções de onda na MLCT, quando utilizando o operador de momento de dipolo de transição, resulta em valores menores (zero para um sistema perfeitamente D_{4h}) para o elemento de matriz do mesmo. Por outro lado, a inexistência de paridade nas funções de onda no complexo pertencente ao T_d resulta em maiores valores para o mesmo elemento de matriz. Desta forma, mesmo que os complexos abordados nesse trabalho não sejam tetraedros ou quadrado planares perfeitos, a analogia explica muito bem a tendência observada. Ainda, como discutido anteriormente, alterar o momento de dipolo de transição se correlaciona direto com a k_{PF} e o $\Delta E(S_1 - T_1)$ e desta forma com a k_{TADF} e, em geral, os complexos que apresentaram a maior k_{TADF} foram os complexos com o menor coeficiente de absorção molar.

Na sequência, é possível comentar sobre o efeito da geometria nos elementos de matriz do SOC. A geometria dos complexos parece não promover significativas diferenças para o $\Sigma\langle T_{1-2} | \mathbf{H}_{SOC} | S_1 \rangle$ e conseqüentemente o ISC ou rISC deve possuir maior dependência com o $\Delta E(S_1 - T_1)$. Para o $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{SOC} | S_{1-5} \rangle$ a geometria tem maior influência, mas ela se sobrepõe a diferença de energia entre os estados de MLCT, o que dificulta a análise. É possível afirmar que quanto mais tetraédrico maior o grau de acoplamento entre os estados de menor energia. Essa tendência pode ser observada comparando os complexos **1** e **4**, onde ambos possuem os estados de menor energia com configurações e energias muito similares. Porém, o complexo **4**, de acordo com o parâmetro τ_4 , está mais próximo de um tetraedro perfeito e o valor de $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{SOC} | S_{1-5} \rangle$ é maior. A k_{Phosp} , em geral, mostra-se coerente com os valores de SOCME entre os estados de menor energia, mas depende também de outros fatores.

Em relação ao efeito dos grupos doadores nos ligantes, os complexos com a unidade CuI teoricamente mostraram a mesma tendência dos complexos tetraédricos de difosfina. Em geral, nos complexos tetraédricos de difosfina se observa que grupos

doadores deslocam as MLCT para maior energia. Por exemplo é possível comparar a energia teórica para o S_1 do complexo **2** com o **3** e do **4** com o **5**. Os valores concordam com *bandgap* experimental dos complexos. Entretanto, quando utilizado uma unidade de PPh_3 e o iodeto como ligante, experimentalmente os complexos com grupos doadores apresentam uma emissão com menor energia. Se calcularmos o deslocamento de Stokes para estes compostos, obtém-se um valor de 3065 e 3549 cm^{-1} para os complexos **2** e **3**, respectivamente, e de 1282 e 2266 cm^{-1} para os complexos **4** e **5**, respectivamente. Assim, podemos observar que nos complexos com grupos mais doadores uma maior reorganização do estado excitado ocorre e podemos atribuir isso a menor rigidez imposta pelo iodeto e PPh_3 comparado a difosfinas. Ainda, as difosfinas devido ao seu caráter π -acceptor reduz a energia do HOMO dos complexos $Cu(NN)(PP)$ e resulta em emissões próximo do azul para complexos contendo os ligantes **L1-L6**, o que não se reproduziu para o complexo contendo a unidade CuI e apenas uma fosfina monodentada.

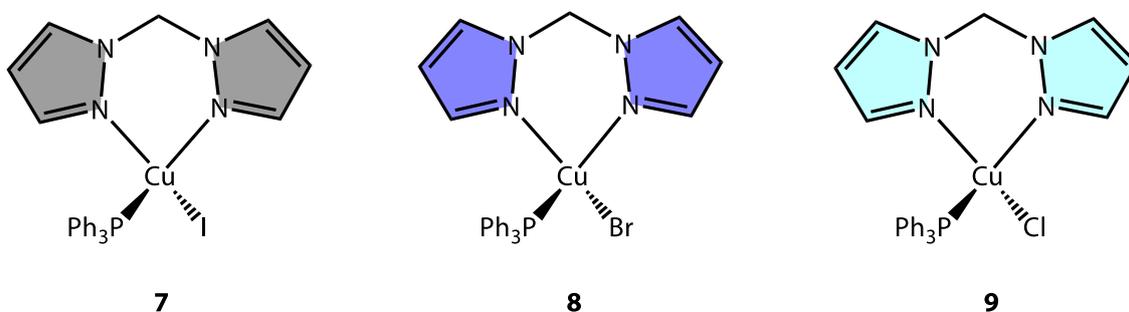
Desta forma, a obtenção de complexos com emissão no azul baseados na unidade CuI deve ser feita a partir de ligantes pouco conjugados e sem grupos adicionais, o que será abordado na sequência. É importante ressaltar que essa abordagem para complexos $Cu(NN)(PP)$ não é muito utilizada, já que desloca a MLCT para o violeta ou UV e em testes realizados durante a pesquisa desse doutorado, os ligantes como o utilizado abaixo, ou não emitiram com difosfinas ou possuíram rendimento quântica extremamente baixo.

5.3 COMPLEXOS COM EMISSÃO NO AZUL CONTENDO A UNIDADE CuI E DIIMINAS DERIVADAS DO PIRAZOL

5.3.1 Síntese dos complexos 7-9

Para a síntese dos complexos **7-9** foi utilizando o ligante **L7**, preparado através de uma rota sintética com poucas etapas e sem processos de alto custo, o que é essencial atualmente na obtenção de complexos de cobre com emissão no azul. Os complexos de Cu(I) foram preparados de forma análoga aos anteriores, diferindo apenas no solvente utilizado, que neste caso foi éter etílico e utilizando como sal de cobre(I) o brometo de cobre(I) e o cloreto de cobre(I) para os compostos **8** e **9**, respectivamente. A utilização de éter nesse caso facilita o processo de purificação do complexo, já que ele precipita como um pó amorfo branco. O precipitado foi filtrado e lavado com algumas porções de éter, recristalizado em acetona ou diclorometano e caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, conforme descrito nas próximas sessões. O Esquema 9 resume as etapas de síntese dos complexos **7-9**, apresentados na Figura 109.

Figura 109 – Estrutura dos complexos **7**, **8** e **9** sintetizados e investigados neste estudo.



Ambos complexos se mostraram estáveis ao ar por meses, mesmo com haletos menos macios, como o caso do composto **8** e **9**. Isso indica que uma fosfina coordenada é o suficiente para manter a estabilidade frente a oxidação causada pelo oxigênio nestes compostos no estado sólido. Em relação a solubilidade e estabilidade em solução, o composto **8** e o **9** começam a oxidar depois de um certo período de tempo (estimado em maior que 15 minutos) em diclorometano ou em clorofórmio, mas são estáveis em solventes mais polares como acetona ou THF.

5.3.2 Espectroscopia na região do IR dos complexos 7-9

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como técnica preliminar de caracterização destes complexos, assim como os demais compostos desse trabalho. Os espectros obtidos para os complexos 7-9 são apresentados nas Figuras 65, 69, 73, junto com o espectro do L7 e da trifenilfosfina, permitindo assim inferir a coordenação dos dois últimos.

Para todos os complexos como resumido na Tabela 25, as regiões de absorção características na região do infravermelho são muito próximas com pequenas diferenças na intensidade. Este resultado é coerente considerando que estas são referentes a parte orgânica da molécula, que é a mesma para todos os complexos. Assim, são observados na região de $3139 - 2946 \text{ cm}^{-1}$ as bandas referentes aos estiramentos simétricos das ligações C-H_{alifáticos} e C-H_{aromáticos}. Na região de $1587 - 1397 \text{ cm}^{-1}$, os estiramentos das ligações C=C e C=N são observados, característicos da diimina e dos anéis benzênicos das trifenilfosfina. Neste caso, o ligante diimina também possui simetria “ C_{2v} ”, e os estiramentos que envolvem os anéis aromáticos e as ligações C_{alifáticos}-N possuem simetria A_1 ou B_1 , enquanto as C-H_{alifáticos} possuem simetria A_2 ou B_2 . A trifenilfosfina pode ser tratada de forma análoga aos complexos 1-6.

Na região próximo entre $784 - 691 \text{ cm}^{-1}$ a deformação angular das ligações C-H_{aromáticos}, podem ser observadas. Essas absorções possuem simetria A_2 ou B_2 para ambos ligantes.

Tabela 25 - Principais absorções na região do IR e respectivas atribuições para os complexos 7-9.

Atribuição da absorção	7	8	9
$\nu(\text{C-H}_{\text{alifáticos}} \text{ e } \text{C-H}_{\text{aromáticos}})$	3139 - 2960	3134 - 2947	3137 - 2946
$\nu(\text{C=N e C=C})$	1587 - 1398	1584 - 1397	1583 - 1398
$\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$	776 - 693	784 - 694	753 - 691

5.3.3 Espectroscopia na ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P dos complexos 7-9

Os espectros de NMR dos núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{31}P foram obtidos para os complexos 7-9 e estão apresentados na seção experimental. Para o complexo 7 o NMR foi obtido em CDCl_3 , assim como os complexos 1-6. Por outro lado, para os complexos 8 e 9 não foi possível realizar a análise de NMR no mesmo solvente, já que o complexo parece começar a oxidar em CDCl_3 gerando espécies paramagnéticas (possivelmente o íon Cu^{2+}) e então acetona- d_6 foi utilizada.

Para o espectro de NMR de ^1H do complexo 7, devido a sua simplicidade os sinais podem ser atribuídos: o sinal com maior deslocamento químico para todos os complexos em aproximadamente 7,64 ppm e integração igual a dois, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono vizinho ao nitrogênio da unidade pirazol. O simpleto em 6,29 ppm e integração igual a dois corresponde aos hidrogênios da ponte metileno do ligante. Esse sinal difere de um metileno comum que possui um δ entre 1 – 2 ppm, por estar entre duas unidades aromáticas e então sofrer influência da anisotropia diamagnética. O sinal com menor deslocamento químico em 6,17 ppm e integração igual a dois corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono 4 da unidade pirazol. O último sinal que corresponde ao hidrogênio do carbono 5 do pirazol aparece sobreposto com os sinais da trifenilfosfina, que aparecem na proporção 8:3:6. A Figura 110 apresenta a atribuição dos sinais. O espectro de NMR de ^{13}C deste complexo, apresenta os sinais característicos da trifenilfosfina e da diimina foram observados, em exceção ao sinal do carbono quaternário ligado ao átomo de fosforo da trifenilfosfina, assim como para os complexos 1-6. O valor encontrado para sinal do deslocamento químico de fosforo deste complexo foi de -7,18 ppm. Esse deslocamento químico mais negativo do fosforo no complexo 7, comparado aos complexos 1-6 é decorrente da diferença entre caráter π -acceptor das unidades piridina e pirazol da diimina.

Para os complexos 8 e 9, o espectro de NMR de ^1H coletado em acetona- d_6 é muito similar ao do composto 7 (Figura 111 e 112). Entretanto, a baixa solubilidade destes dois complexos impossibilitou a análise de NMR de ^{13}C .

Os espectros de NMR de ^{31}P foram coletados para os complexos 7 – 9 e foi observado apenas um sinal com deslocamento químico de fosforo na região de entre -5 e -8 ppm. A presença de apenas um sinal alargado nessa região indica apenas uma trifenilfosfina coordenada e confirma o complexo mononuclear $\text{CuI}(\text{diimina})\text{PPh}_3$, assim

como para outros complexos reportados na literatura (J.-L. Chen et al., 2013, 2014; Wu, Tong, Wang, Wang, et al., 2016).

Figura 110 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **7** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

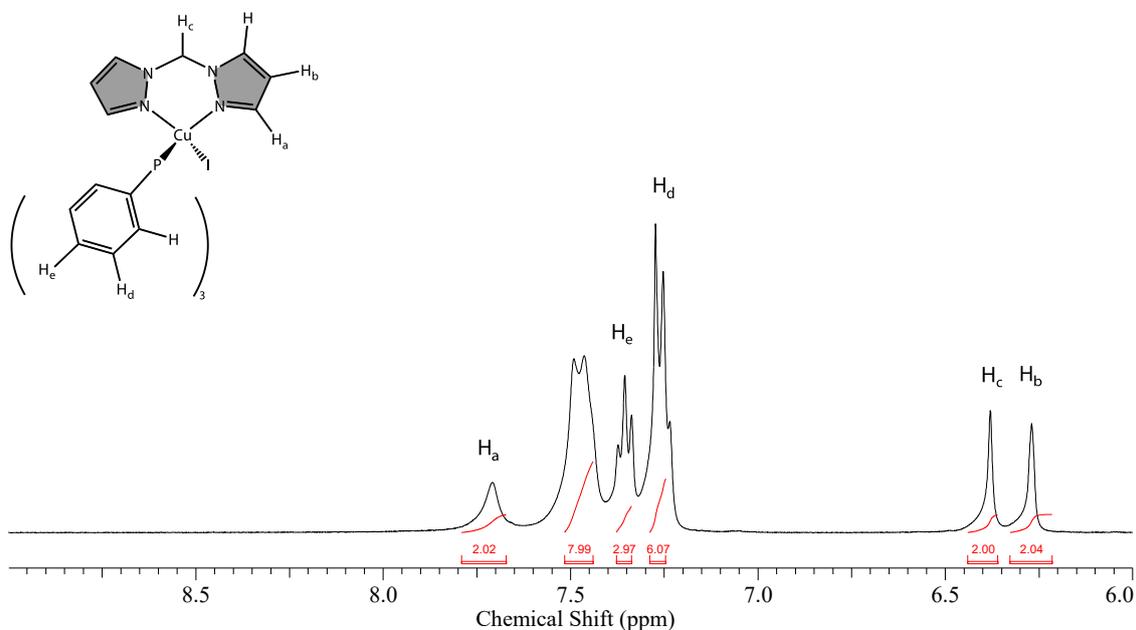


Figura 111 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **8** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

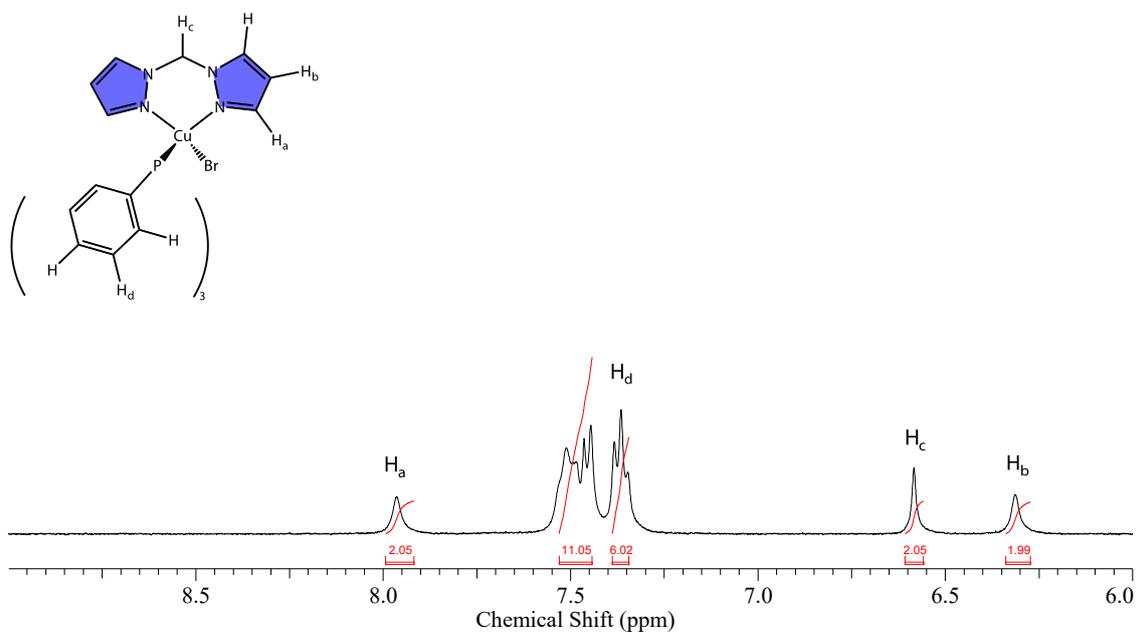
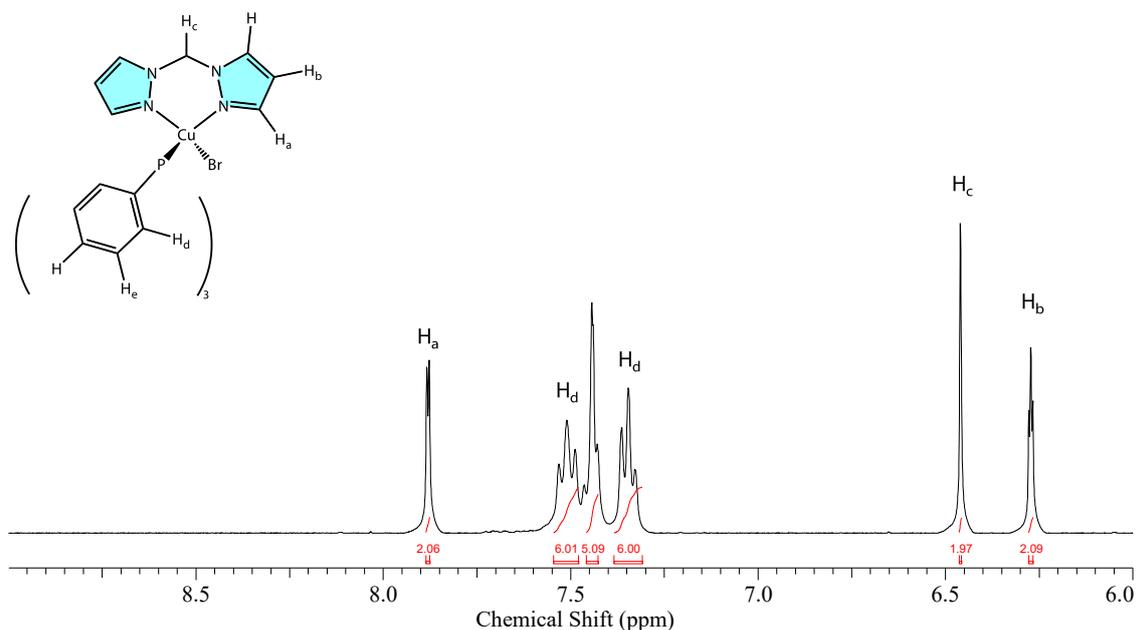


Figura 112 - Ampliação para a região dos hidrogênios aromáticos no espectro de ^1H NMR do complexo **9** e tentativa de atribuição dos sinais de acordo com a figura inserida.

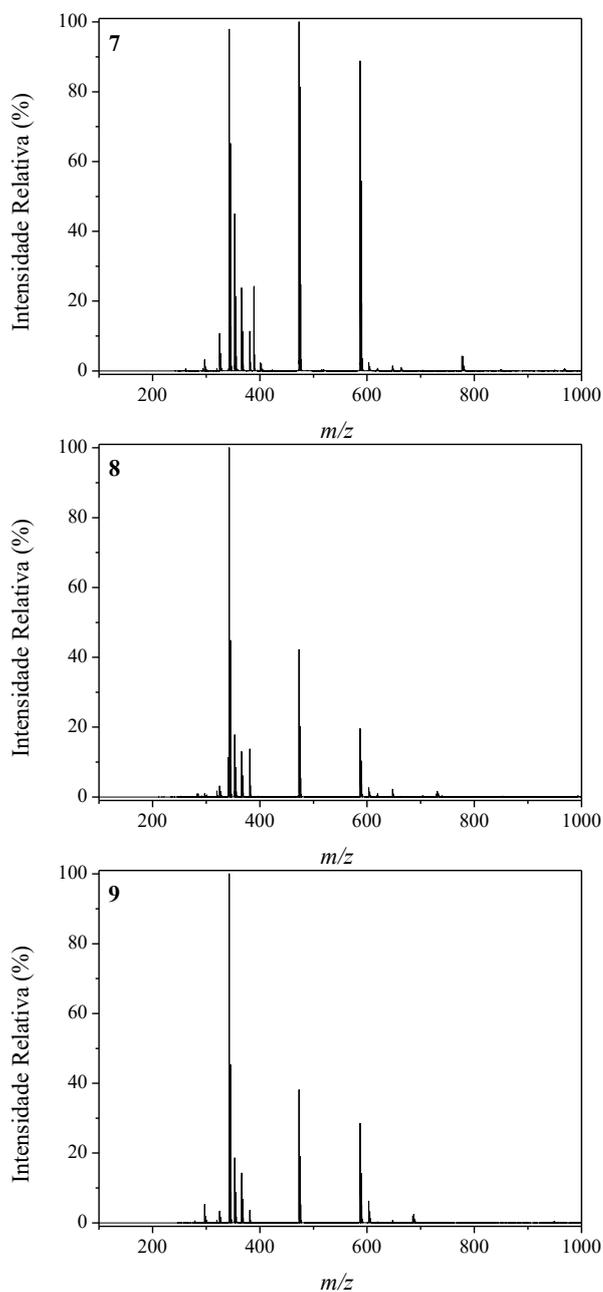


5.3.4 Espectrometria de massas via ionização por *electrospray* dos complexos 7-9

A espectrometria de massas via ionização *electrospray* foi empregada com o propósito de se obter mais informações sobre os complexos em solução e possivelmente verificar a possibilidade de desproporcionamento dos complexos em solventes polares. Desta forma, a partir da formação e ionização de um aerossol contendo o composto a ser analisado, foi possível obter informações acerca das espécies carregadas existentes em solução, sendo estas separadas de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). Os gráficos de abundância relativa *versus* m/z para os complexos **7-9** estão contidos na Figura 113.

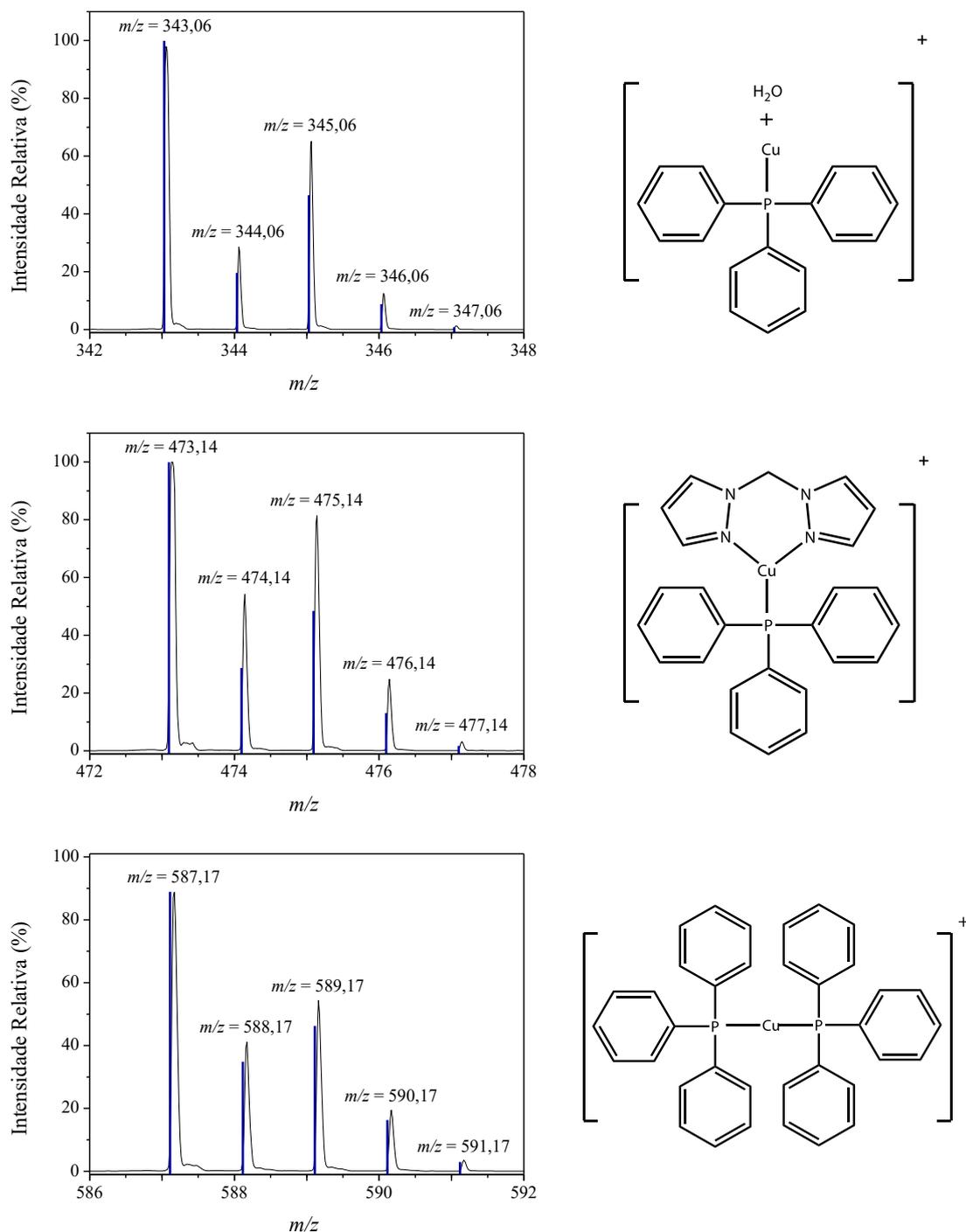
Inicialmente é possível observar um baixo perfil de fragmentação, mesmo nas condições empregadas na espectrometria de massas, indicando assim uma alta estabilidade dos complexos em solução. Para todos os complexos o perfil de fragmentação é o mesmo, onde três espécies predominantes são encontradas, porém com intensidades relativas diferentes para os três complexos. Nenhum desses fragmentos corresponde ao complexo protonado ou com algum íon de carga positiva, como Na^+ .

Figura 113 - Abundância relativa *versus* m/z no modo positivo dos complexos 7-9 em solução de acetonitrila 500 nmol L⁻¹.



Os três fragmentos foram identificados como espécies de carga +1, com perda de ligantes ou algum tipo de substituição de ligante em solução. Para estes a Figura 114 contém os espectros de massas e as simulações de distribuição isotópica e sua estrutura proposta correspondente para o complexo 1.

Figura 114 - Abundância relativa *versus* m/z experimental e simulada para m/z 343, 473, e 587 do complexo **1**. O erro para os calculado para os fragmentos utilizando a Equação 35 é de 79, 78 e 101 ppm⁴.



⁴ O erro aceito para técnicas de baixa resolução é de até 50 ppm o que indica uma calibração ruim do equipamento. Porém, devido ao caráter investigativo dessa análise no escopo desse trabalho, decidimos não realizar a mesma novamente.

Para m/z 346,06 é observado a espécie trifenilfosfina-Cu(I) mais uma molécula de água. Alguns fragmentos próximos com baixa intensidade são correspondentes a mesma unidade trifenilfosfina-cobre(I) com CO ou com acetonitrila. Em m/z 473,14 é encontrado para os três complexos a unidade trifenilfosfina-Cu(I) e a diimina, o que corrobora com a existência dos complexos mononucleares no estado sólido e em solução, perdendo o haleto nas condições do ESI-MS. Em m/z 587,17 é encontrado a unidade bis(trifenilfosfina)-Cu(I), e indica a tendência a se formar o complexo $\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3$ em solventes polares o que já foi verificado para muitos complexos de Cu(I) contendo trifenilfosfina (Keller, Brunner, et al., 2018, p. 3; Luo et al., 2017; M. Yang, Chen, et al., 2019b; Y. Zhang et al., 2018a).

Compara a abundância relativa *versus* m/z para os complexos 7-9 é possível verificar a menor tendência dos complexos 8 e 9 em formar a espécie bis(trifenilfosfina)-Cu(I) em solvente polar, o que concorda com a alta estabilidade em acetona mencionada anteriormente. Entretanto, para todos os complexos, não é indicado a utilização de solventes polares nas análises ou preparação de filmes finos, devido a possibilidade de desproporcionamento.

5.3.5 Análise elementar de C, H e N e condutividade dos complexos 7-9

Com o intuito de aferir informações acerca da massa molar dos complexos e relacionar com as fórmulas moleculares propostas, a análise elementar de CHN foi realizada. A Tabela 26 apresenta a fórmula molecular, massa molar e as porcentagens de C, H e N (calculada/encontrada) para os complexos sintetizados.

Para todos os complexos é possível observar uma alta concordância entre o percentual elementar calculado e o obtido experimentalmente, com um erro aceitável para esta análise (< 0,4%). Assim, podemos inferir homogeneidade da espécie mononuclear conforme proposto para os complexos 7-9 e utilizar a massa molecular da Tabela 26 para cálculos e pesagens nas demais análises.

A condutividade dos complexos 7-9 medida em solução de diclorometano foi de 2,38, 6,10 e 4,13 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado indica que em diclorometano as espécies neutras se mantêm em solução de acordo com a composição proposta na Tabela 26.

Tabela 26 - 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
1	C ₂₅ H ₂₃ CuIN ₄ P	600,91	49,48/49,46	3,69/3,64	7,99/7,70
2	C ₂₅ H ₂₃ CuBrN ₄ P	553,91	54,21/53,94	4,19/4,00	10,11/9,96
3	C ₂₅ H ₂₃ CuClN ₄ P	509,46	62,76/62,61	4,85/4,62	11,71/11,47
Composições químicas propostas					
1	[CuI(L ₇)(PPh ₃)]				
2	[CuBr(L ₇)(PPh ₃)]				
3	[CuCl(L ₇)(PPh ₃)]				

5.3.6 Difractometria de raios X dos complexos 7-9

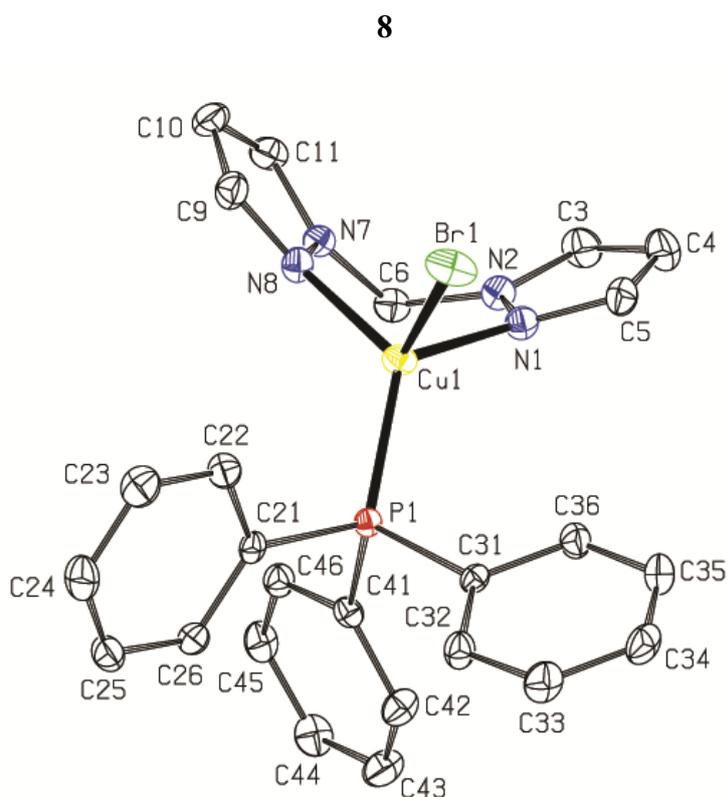
Para o complexo **8** dessa série de compostos foram obtidos monocristais adequados para a análise de difratometria de raios X. Para os complexos **7** e **9**, monocristais adequados não foram formados nas diversas condições testadas. A representação ORTEP da estrutura molecular do complexo está apresentada na Figura 115 e os comprimentos de ligação e ângulos ao redor do centro metálicos estão apresentados na Tabela 27.

O complexo **8** cristalizou em um grupo especial P_1 com duas moléculas do complexo por cela unitária. Para esse complexo o átomo de cobre(I) se encontra em uma geometria tetraédrica distorcida coordenado aos dois átomos de nitrogênio do ligante diimina, ao átomo de fosforo da trifenilfosfina e ao átomo de bromo. O comprimento da ligação Cu-N nesse complexo é de 2,057 e 2,081 Å, o da ligação Cu-P de 2,186 Å, e o da ligação Cu-Br é de 2,443 Å, ambos concordantes com os de outros complexos similares publicados na literatura (J.-L. Chen et al., 2013, 2014; He et al., 2012; Tsuge et al., 2016b; Vinogradova et al., 2014; Wu, Tong, Wang, Wang, et al., 2016; Wu, Tong, Wang, Zhang, Zhang, Zhu, et al., 2016; M. Yang, Chen, et al., 2019b) e aos complexos **1** - **6**.

O parâmetro τ_4 para este complexo foi de 0,816, próximo de uma geometria tetraédrica. Para os complexos **7** e **9**, os quais as estruturas de raio X não foram obtidas, o parâmetro geométrico τ_4 foi calculado usando a geometria otimizada por DFT do estado

fundamental, resultando em um valor maior para o complexo **7** e um valor muito próximo para o complexo **9**. Um valor mais próximo de $\tau_4 = 1$ para o complexo **7** era esperado, devido ao maior volume do ligante iodeto, reduzindo, assim, possíveis distorções da geometria.

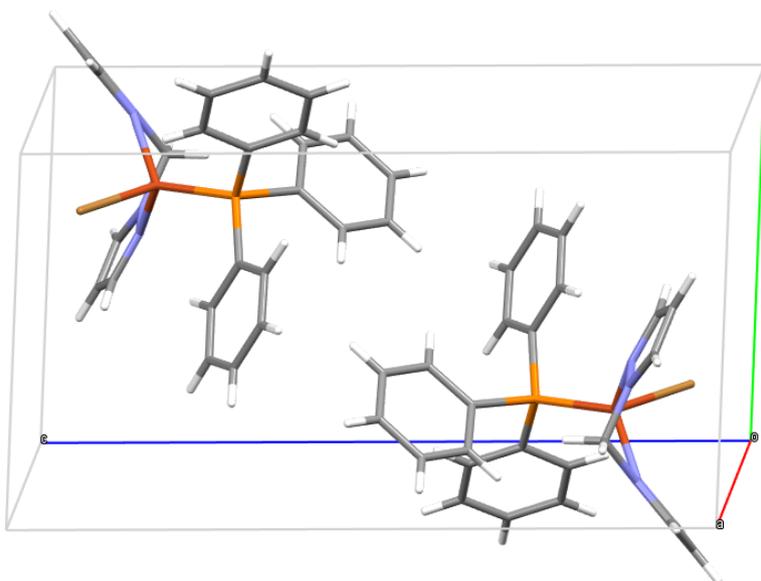
Figura 115 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **8**. Os elipsoides térmicos são mostrados com 40% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.



Analisando o empacotamento das moléculas do complexo **8**, apresentado na Figura 116, podemos observar apenas interações fracas, diferentemente dos demais complexos abordados anteriormente. Não apresentar interações entre as unidades do complexo no cristal é uma característica importante para evitar reduções drásticas do rendimento quântico de emissão em filmes (Ravaro et al., 2018; M. Yang, Chen, et al., 2019).

Tabela 27 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **8**.

Ligação	Comprimento (Å) ou ângulo (°)
Cu(1)-N(8)	2.0568(16)
Cu(1)-N(1)	2.0811(17)
Cu(1)-P(1)	2.1862(6)
Cu(1)-Br(1)	2.4427(4)
N(8)-Cu(1)-N(1)	91.52(7)
N(8)-Cu(1)-P(1)	124.62(5)
N(1)-Cu(1)-P(1)	120.31(5)
N(8)-Cu(1)-Br(1)	107.32(5)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	102.08(5)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	108.108(18)
N(7)-C(6)-N(2)	111.51(16)
τ_4	0,816

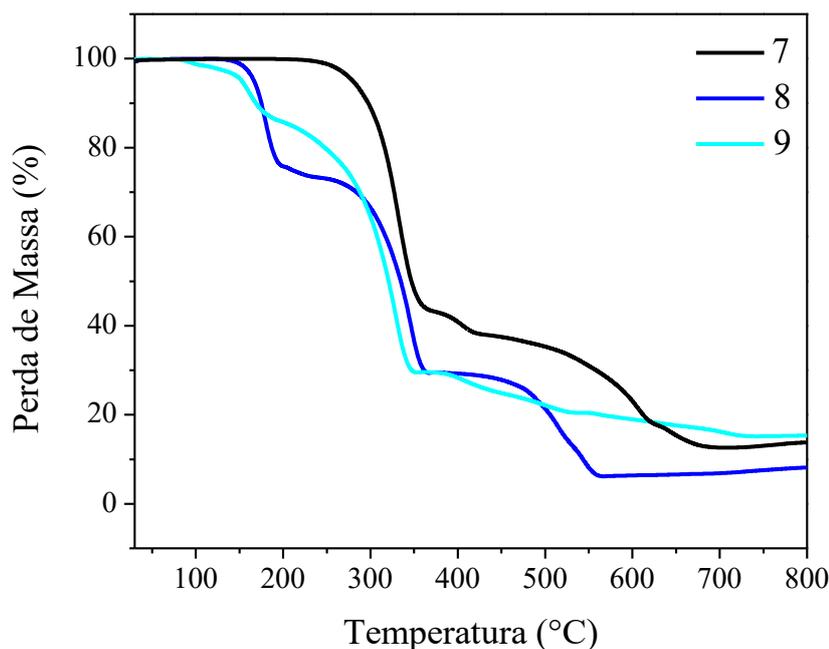
Figura 116 - Representação da célula unitária do complexo **8**.

5.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA) dos complexos 7-9

A análise termogravimétrica também foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica dos compostos. Os resultados obtidos são apresentados no termograma da Figura 117 e sumarizados juntamente aos dados da voltametria cíclica na Tabela 29.

Utilizando o termograma obtido é possível observar que a T_{inicial} do complexo **7** é a maior para os compostos estudados neste trabalho, 262 °C. No entanto para os compostos **8** e **9**, menores valores de T_{inicial} foram observados, de 160 e 94 °C, respectivamente. Para os complexos, **8** e **9**, a queda inicial de aproximadamente 20% e 7%, respectivamente, parece estar ligada ao haleto (Wu, Tong, Wang, Wang, et al., 2016; Wu, Tong, Wang, Zhang, Zhang, Zhu, et al., 2016), o que concorda com a análise de ESI-MS, onde se observa que essa é a ligação com maior tendência a ser quebrada. Já para o complexo **7**, a perda de massa inicial próxima a 50% pode ser atribuída a perda do ligante PPh_3 (J.-L. Chen et al., 2010c). Desta forma, podemos observar uma estabilidade relativa da ligação Cu-X na ordem $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, coerente com a estabilidade do aduto de Pearson (Miessler et al., 2014).

Figura 117 - Termograma para os complexos 7-9 usando uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sobre atmosfera de nitrogênio.



Considerando os valores de T_{inicial} para estes complexos, é possível indicar os complexos **7** e **8** como promissores na fabricação de OLEDs com técnicas que envolvam tratamento térmico até pelo menos 170 °C, principalmente o composto **7**, cujo valor acima de 250 °C é extremamente atrativo para produção de um OLED onde o emissor é evaporado.

5.3.8 Voltametria Cíclica dos complexos 7-9

A voltametria cíclica foi utilizada para extrair alguns parâmetros eletroquímicos dos complexos e assim determinar as energias dos orbitais de fronteira dos complexos **7-9**. O voltamograma obtido para estes compostos em diclorometano está apresentado na Figura 118 e os dados sumarizados nas Tabela 28 e 29.

Diferentemente dos complexos **1-6**, os compostos **7-9** não apresentaram um sinal irreversível para o par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. De acordo com os parâmetros de reversibilidade apresentados na Tabela 28 e definidos da seção experimental, o processo é quase-reversível para estes complexos. A reversibilidade neste caso, pode ser decorrente do ligante **L7**, com menor rigidez devido à ponte metileno, o que possibilita o rearranjo de geometria entre as espécies $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ (Devkule et al., 2017; Favarin et al., 2017; Femoni et al., 2012; Y. Zhang et al., 2018b).

O potencial de oxidação foi utilizado para determinar a energia do HOMO para os complexos **7-9** (Tabela 29) e a energia do LUMO obtida utilizando *bandgap* óptico extraído das análises de UV/Vis no mesmo solvente. Pode ser observado do complexo **7** para o complexo **9**, um significativo aumento da E_{HOMO} , o que pode ser atribuído a: (1) a geometria mais tetraédrica na ordem **7** > **8** > **9**; (2) a maior facilidade de rearranjo ao redor do centro metálico da geometria com os haletos menos volumoso, reduzindo o potencial de oxidação e conseqüentemente resultando em uma E_{HOMO} menos negativa; (3) a maior estabilização dos orbitais do cobre pelos ligantes de acordo com o maior caráter de macio do haleto. A E_{HOMO} obtida experimentalmente não apresentou a mesma tendência da calculada por DFT, onde as energias calculadas foram de -4,94 eV para o complexo **7**, -5,06 eV para o complexo **8** e -5,09 eV para o complexo **9**. Neste caso, diferentemente dos outros complexos, diferentes átomos que também contribuem para o HOMO estão envolvidos, o Iodo, Bromo e Cloro. Assim, como a energia potencial desses átomos decresce na ordem $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, a E_{HOMO} calculada segue essa ordem, diferindo da mesma determinada pelo processo redox que envolve majoritariamente o centro de cobre.

Tabela 28 – Critérios de reversibilidade avaliados para os complexos 7-9.

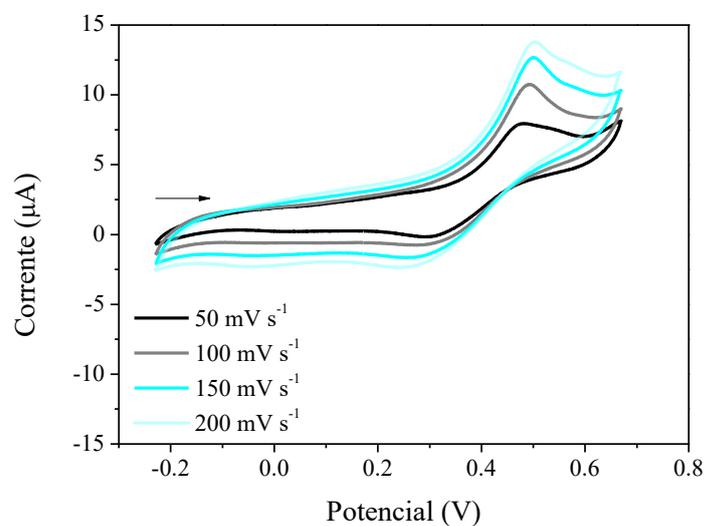
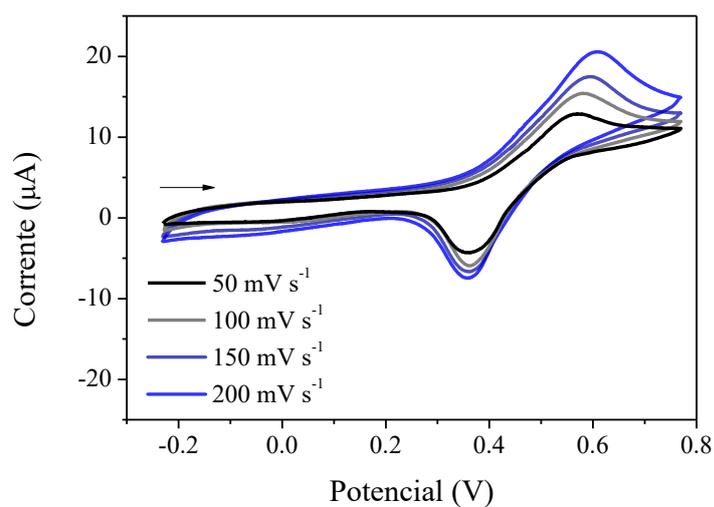
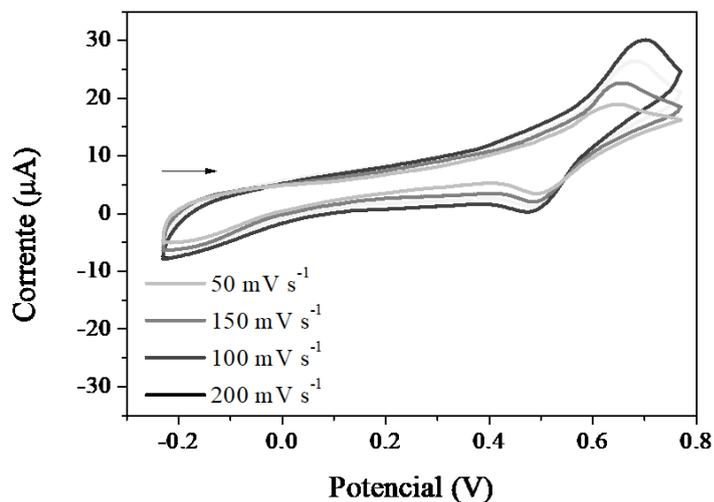
Parâmetro	7	8	9
E_{pa} (100 mV s ⁻¹)	0,66	0,58	0,49
E_{pc} (100 mV s ⁻¹)	0,48	0,36	0,27
$E_{1/2}$ (100 mV s ⁻¹)	0,57	0,47	0,38
$\Delta E E_{pc} - E_{pa} $ (50 mV s ⁻¹)	0,16	0,21	0,19
$\Delta E E_{pc} - E_{pa} $ (100 mV s ⁻¹)	0,17	0,22	0,22
$\Delta E E_{pc} - E_{pa} $ (150 mV s ⁻¹)	0,21	0,23	0,23
$\Delta E E_{pc} - E_{pa} $ (200 mV s ⁻¹)	0,23	0,25	0,25
i_{pa}/i_{pc} (50 mV s ⁻¹)	0,83	0,54	1,26
i_{pa}/i_{pc} (100 mV s ⁻¹)	1,06	0,63	1,82
i_{pa}/i_{pc} (150 mV s ⁻¹)	1,16	0,69	2,01
i_{pa}/i_{pc} (200 mV s ⁻¹)	1,02	0,74	1,89

Tabela 29 - Propriedades eletroquímicas e térmicas dos complexos 7-9.

Complexo	E_{pa} ^a (V)	E_{HOMO} ^b (V)	E_{LUMO} ^c (V)	$E_{bandgap}$ ^d (eV)	$T_{inicial}$ (°C)
7	0,66 ± 0,05	-5,71	-1,95	3,76	262
8	0,58 ± 0,02	-5,59	-1,69	3,90	160
9	0,49 ± 0,01	-5,56	-1,60	3,96	94

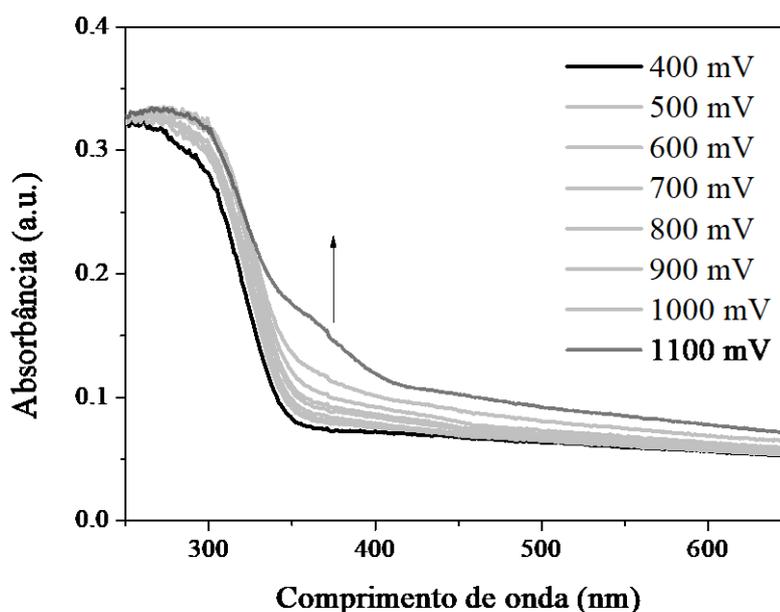
^aDeterminado utilizando o pico do potencial; ^b Calculado utilizando a Equação 36; ^c Calculado utilizando a Equação 37; ^d Obtido usando o *onset* do espectro de absorção em solução.

Figura 118 - Voltamograma cíclico para os complexos **7-9**. Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O par Fc/Fc⁺ foi utilizado como padrão interno.



A técnica de espectroeletróquímica novamente foi aplicada na tentativa de obter mais informações sobre o processo redox dos complexos 7-9, já que diferentemente dos demais estes apresentaram processos redox quase-reversível. A variação na banda de MLCT no espectro de absorção na região do UV-Vis quando uma eletrolise com potencial controlado foi realizada está apresentada na Figura 119 para o complexo 7. Como pode ser observado, apenas um aumento da intensidade da banda é observado o que impossibilita extrair informações da análise, assim como observado para o complexo 1. A banda de menor energia que aparece entre 350 e 400 nm deve estar ligada a transferência de carga do complexo de Cu(II) formado.

Figura 119 - Espectroeletróquímica para o complexo 7. Condições: Eletrodo de trabalho – Mini tela de ouro; Eletrodo de referência - Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $\approx 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



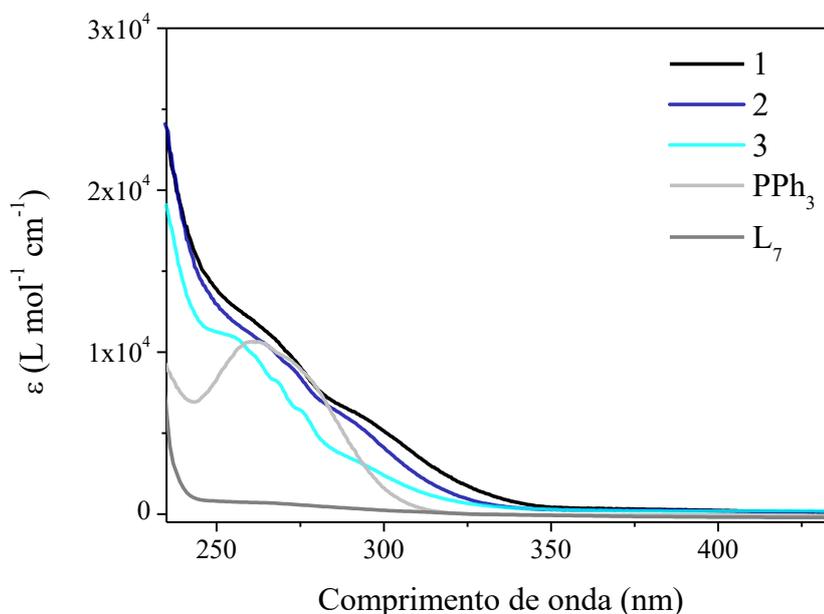
5.3.9 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis dos complexos 7-9

Os espectros de absorção dos complexos 7-9 e dos ligantes PPh₃ e L7 foram monitorados na região de 250 e 800 nm em diclorometano, à temperatura ambiente e apresentado na Figura 120.

O perfil de absorção dos três complexos é bastante similar. Em maior energia todos apresentam uma banda de absorção abaixo de 290 nm, o que é atribuído a transições

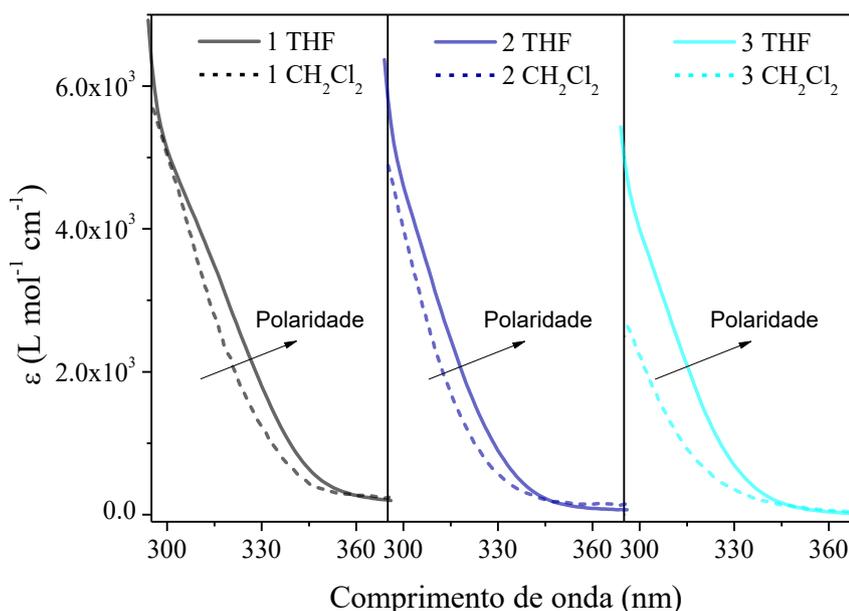
IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ da trifenilfosfina e $n \rightarrow \pi^*$ do ligante **L7**, de acordo com a comparação do espectro de absorção do ligante. Uma banda de absorção menos intensa e sem resolução vibracional é observada entre 290 e 360 nm para esses complexos, atribuída à transição permitida por spin $^1\text{MLCT } d\pi(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$. A atribuição envolvendo os orbitais π^* do ligante PPh_3 se deve ao $\lambda_{\text{abs}}(\text{L}_7) = 263 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs}}(\text{PPh}_3) = 272 \text{ nm}$, corroborada pelos cálculos de DFT onde os primeiros estados de MLCT obtidos são do tipo $d\pi(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$ e por outros trabalhos da literatura (Czerwieniec et al., 2011; Hashimoto et al., 2011; Hsu et al., 2011a; Leidl et al., 2013; Schinabeck, Leidl, et al., 2018a). Os valores obtidos de f experimentalmente foram 0,0288, 0,0120 e 0,0109 e se correlacionam muito bem com os obtidos pelos cálculos de DFT. Complexos similares já publicados na literatura contendo a unidade CuX ($X = \text{I}, \text{Br}$ e Cl) apresentaram resultados similares (J.-L. Chen et al., 2013; Guo et al., 2020; He et al., 2017; X. Hong et al., 2016; Jia et al., 2019; L.-P. Liu et al., 2019; L.-P. Liu, Li, et al., 2018; Ohara et al., 2014, 2015; Wu et al., 2014; Wu, Tong, Wang, Zhang, Zhang, Zhu, et al., 2016).

Figura 120 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para os complexos **7-9** (parte superior) e para os ligantes PPh_3 e **L7** (parte inferior) em solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de diclorometano.



Para os complexos **7-9** foi possível obter o espectro de absorção em metil-tetraidrofurano. A Figura 121 compara a região da MLCT dos complexos **7-9** em CH_2Cl_2 e Me-THF, onde é possível observar um deslocamento batocrômico da banda com o aumento da polaridade do solvente, condizente com a atribuição de um estado de CT.

Figura 121 – Efeito da polaridade do solvente sobre a banda de MLCT dos complexos **7-9**.

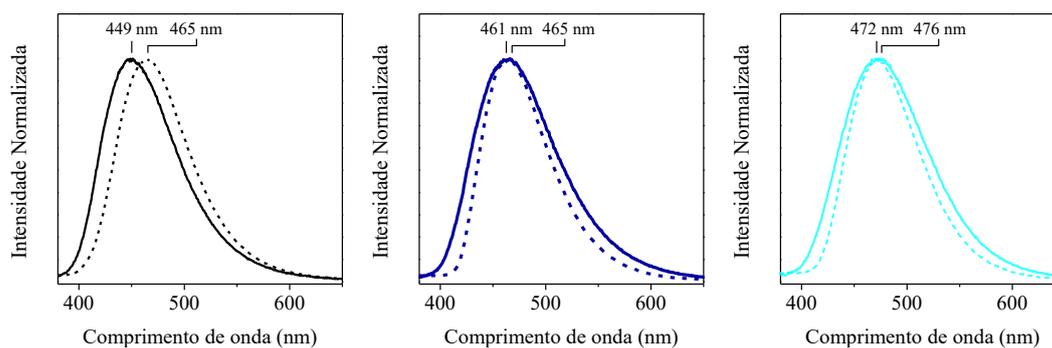


5.3.10 Espectroscopia de luminescência dos complexos **7-9** - determinação dos mecanismos de TADF e Fosforescência

A investigação das propriedades luminescentes dos complexos **7-9** foi realizada inicialmente em pó e em função da temperatura, de 77 até 298 K. Inicialmente, quando as amostras são excitadas no máximo da banda de MLCT para cada um dos complexos, uma intensa emissão na região espectral do azul foi observada, com comprimento de onda de emissão máximo em $\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 449, 461$ e 472 nm, e $\lambda_{m\acute{a}x, 77K} = 465, 470,$ e 481 nm para os complexos **7-9**, respectivamente. O pico de emissão para estes complexos também apresentou um perfil de emissão alargado e sem estruturação para ambas temperaturas de 298 e 77 K, atribuído a um estado excitado tendo uma configuração de MLCT. De 77 para 298 K um deslocamento do máximo para a região de maior energia é

observado, indicando assim como para os demais compostos, uma emissão que contém contribuição do mecanismo de TADF.

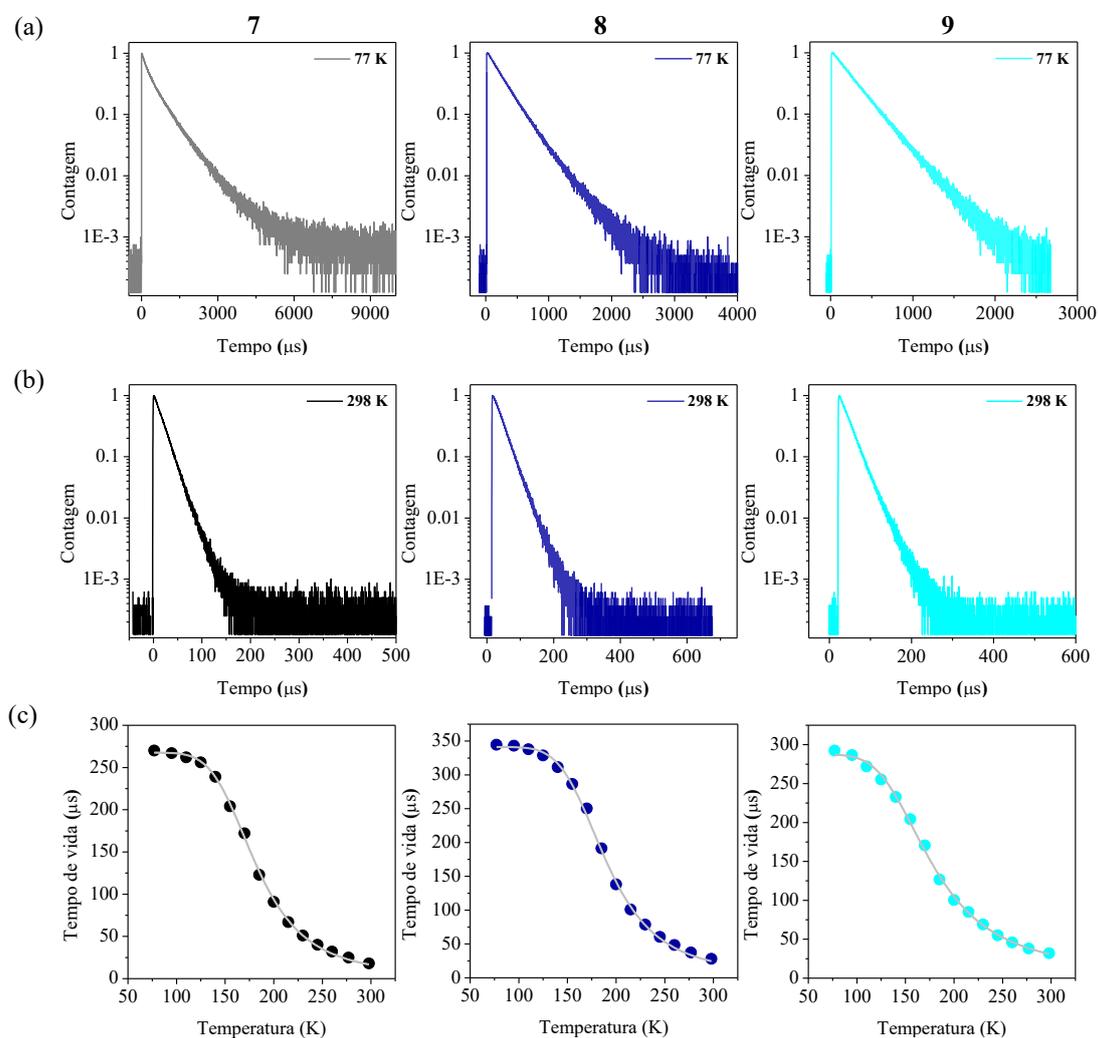
Figura 122 - Espectros de emissão em pó dos complexos **7-9** nas temperaturas de 77 K (linhas tracejadas) e 298 K (linha cheia), com excitação no máximo da banda de menor energia. A inserção de cada gráfico apresenta uma foto da emissão do pó a 298 K quando excitado por uma lâmpada UV com comprimento de onda de aproximadamente 365 nm.



Os rendimentos quânticos no estado sólido obtidos em pó, foram de 95%, 100%, e 63% para os complexos **7-9**, respectivamente, na temperatura de 298 K. Resfriando as amostras para 77 K, um aumento do mesmo foi observado para 100%, 100%, e 98% para os complexos **7-9**, respectivamente. Este resultado mostra que para os haletos mais volumosos, maior o rendimento quântico, o que é atribuído a restrições de distorção da geometria do estado excitado, reduzindo a taxa de decaimento não radiativo. O aumento observado ao reduzir a temperatura é atribuído ao congelamento dos modos vibracionais, reduzindo a constante não radiativa do estado excitado. A análise de foto-estabilidade, expondo as amostras sob luz UV por 24 horas não apresentou variações do rendimento quântico, indicando estabilidade dos mesmos.

As curvas de TCSPC foram coletadas como para os demais complexos, com variação da temperatura de 77 até 298 K, em intervalos de aproximadamente 15 K. O tempo de vida destes complexos significativamente é afetado pela temperatura como para os outros já discutidos, e ajustes mono exponenciais foram utilizados para todas as curvas dos complexos **8 e 9**, com um τ próximo a 300 μ s a 77 K e valores próximo a 20-30 μ s a temperatura ambiente.

Figura 123 - Curvas de decaimento monoexponencial a 77 (a) e 298 K (a) para os complexos 7-9. (c) Dependência do tempo de vida com a temperatura com o ajuste utilizando a Equação 22.



Para o complexo 7, decaimentos biexponenciais foram obtidos entre 77 e 155 K, e mono exponenciais de 170 K até temperatura ambiente. Os seus tempos de vida e a percentual de contribuição dos ajustes exponenciais na faixa mencionado estão apresentados na Tabela 30. O processo com maior tempo de vida é atribuído a um processo de aniquilação tripleto-tripletto e requer outras análises para maior compreensão, as quais estão em andamento.

Tabela 30 – Tempos de vida e suas amplitudes relativas para o complexo **7** entre 77 e 155K.

Temperatura (K)	τ_1 (μ s)	A_1 (%)	τ_2 (μ s)	A_2 (%)	R^2
77	270,91	49,51	761,57	50,49	0,9989
95	267,49	78,70	709,19	21,30	0,9999
110	262,12	76,93	623,20	23,07	0,9992
125	256,86	79,39	531,98	20,61	0,9993
140	239,59	77,09	377,31	22,91	0,9999
155	203,99	94,07	263,17	5,93	0,9990

Utilizando os dados de rendimento quântico e tempo de vida (apenas o menor tempo de vida no caso do complexo **7** a 77 K), a k_r foi determinada, apresentando um aumento de 6 até 14 vezes quando se variou a temperatura de 77 para 298 K. Assim como para os demais complexos, o aumento da k_r combinado ao deslocamento de para maior energia quando se aumenta a temperatura, confirma a ocorrência do mecanismo de TADF. Considerando esse mecanismo, a Equação 27 perfeitamente descreve os dados experimentais de tempo de vida em função da temperatura para todos os complexos e permite então a determinação dos parâmetros citados acima, que estão apresentados na Tabela 31.

O *plot* de tempo de vida *versus* temperatura apresenta um perfil sigmoidal, conforme mostrado na Figura 124. Neste caso para o complexo **7**, ambos tempos de vida foram plotados até 155 K, o que permite na sequencia determinar o $\Delta E(S_1 - T_1)$ e o $\Delta E(S_1 - T_2)$. Uma análise com o tempo de vida médio foi também feita, mas o perfil sigmoidal não foi observado, de modo que não foi considerada. Para este complexo, a diferença de energia $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtida foi de 884 cm^{-1} e os tempos de vida foram $\tau_{PF} = 83 \text{ ns}$ e $\tau_{Phosp}(T_1) = 267 \mu\text{s}$. A taxa de decaimento de TADF pode ser obtida utilizando a expressão da $k_{combined} = k_{TADF} + k_{Phosp}$, onde este complexo o mecanismo de TADF possui um tempo de vida de $19,9 \mu\text{s}$. A fração da intensidade dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura simulada utilizando as Equações 40 e 41, mostra que a temperatura ambiente o TADF contribui com 99% da desativação radiativa e a fosforescência com 1%.

Tabela 31 – Dados obtidos no estudo da fotofísica dos complexos **7-9** em solução e pó.

		7	8	9
298 K	λ_{abs} (nm) / ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	316 / 1468	313 / 1078	305 / 794
	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K}$ (nm)	449	461	472
	$\tau_{298 K}^a$ (μ s)	18,5	28,1	32,2
	$\Phi_{298 K}^b$ (%)	95,5	100,0	63,6
	k_r^c (s ⁻¹)	$5,16 \times 10^4$	$3,56 \times 10^4$	$1,97 \times 10^4$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	$2,43 \times 10^3$	0	$1,13 \times 10^4$
77 K	$\lambda_{m\acute{a}x, 77K}$ (nm)	465	470	481
	$\tau_{77 K}^a$ (μ s)	270,9	344,5	292,3
	$\Phi_{77 K}^b$ (%)	100,0	100,0	98,2
	k_r^c (s ⁻¹)	$3,69 \times 10^3$	$2,90 \times 10^3$	$3,36 \times 10^3$
	k_{nr}^d (s ⁻¹)	0	0	$6,15 \times 10^1$
	k_{PF}^e (s ⁻¹)	$1,20 \times 10^7$	$1,06 \times 10^7$	$2,12 \times 10^6$
	k_{Phosp}^e (s ⁻¹)	$3,74 \times 10^3$	$2,93 \times 10^3$	$3,48 \times 10^3$
	$\Delta E(S_1 - T_1)^e$ (cm ⁻¹)	884	940	661
	k_{TADF}^f (s ⁻¹)	$5,03 \times 10^4$	$3,26 \times 10^4$	$2,76 \times 10^4$

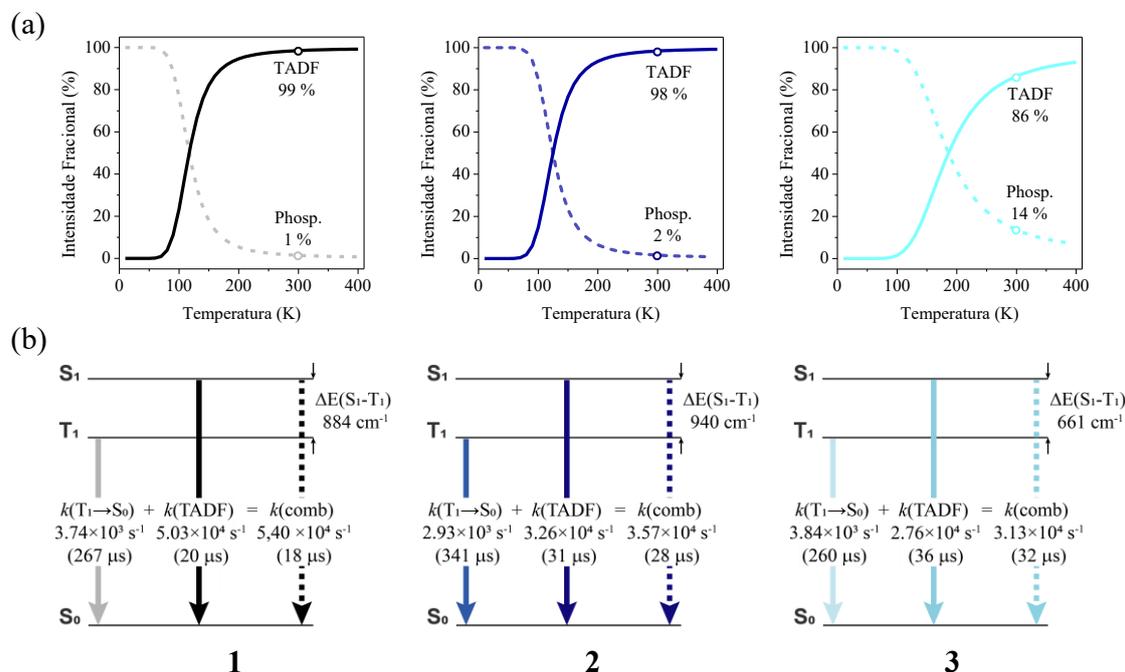
^a A incerteza no tempo de vida foi mensurada em $\pm 0,5 \mu$ s; ^b A incerteza no Φ foi mensurada em $\pm 0,4\%$;

^c $k_r = \frac{\Phi}{\tau}$; ^d $k_{nr} = \frac{(1-\Phi)}{\tau}$; ^e Valores obtidos com o *fit* da Equação de Boltzmann 27; ^f $k_{TADF} = \frac{1}{\tau(298 K)} -$

k_{Phosp} .

Para os complexos **8** e **9**, a energia de separação $\Delta E(S_1 - T_1)$ para estes foi de 940 e 661 cm⁻¹, respectivamente. O τ_{PF} comparado ao complexo **7**, foi maior ambos os complexos **8** ($\tau_{PF} = 94$ ns) e **9** ($\tau_{PF} = 472$ ns). Esse resultado concorda com o coeficiente de absorção molar obtido na espectroscopia na região do UV-Vis e com a maior força de oscilador para a transição $S_1 \rightarrow S_0$ na ordem **7** > **8** > **9**.

Figura 124 - (a) Intensidade fracional de emissão (resultado simulado) dos mecanismos de TADF e de fosforescência em função da temperatura. Os pontos caracterizam as propriedades dos compostos a temperatura ambiente. (b) Esquema dos níveis de energia com as constantes de decaimento radiativo relacionadas para os complexos 7-9 em pó.



As constantes de decaimento k_{Phosp} obtidas para os complexos 8 e 9 são menores do que para o complexo 7. Esse resultado concorda com a menor energia do tripleto, considerando a emissão a 77 K, e também com o menor SOC esperado entre os estados de menor energia quando átomos mais leves estão envolvidos. Entretanto, o complexo 8 apresentou uma menor k_{Phosp} do que o complexo 9, o que geralmente decorre de algum fator geométrico ou orbital que afete o operador de momento angular orbital ou de algum outro elemento envolvido na constante de decaimento para a transição $T_1 \rightarrow S_0$, e será discutido na sessão teórica.

A constante de k_{TADF} para os complexos 8 e 9 foram menores que do complexo 7. Para o complexo 8 isso é atribuído ao maior $\Delta E(S_1 - T_1)$. Já para o complexo 9, um menor $\Delta E(S_1 - T_1)$ foi observado. Entretanto, a constante de k_{TADF} também depende da probabilidade da transição $S_1 \rightarrow S_0$, que para este complexo é muito menor que para os demais, justificando assim a menor k_{TADF} . A intensidade fracional dos complexos 8 e 9 também foi simulada e para estes o caminho de fosforescência também possui uma pequena contribuição a temperatura ambiente, de 2% para o complexo 8 e uma

contribuição mais significativa para o complexo **9**, de 14%. A maior contribuição da fosforescência para o complexo **9** é consequência direta da menor k_{TADF} , resultando em um estado excitado com maior duração e concomitante competição do caminho da fosforescência (Baranov et al., 2020; Hofbeck et al., 2015; Ohara et al., 2014; J. Zhang et al., 2016).

Como forma de investigar o decaimento biexponencial para o complexo **7**, os espectros resolvidos no tempo foram obtidos pela técnica de limite de tempo – iCCD. Neste caso, o espectro de emissão do composto é obtido em frações de nanossegundos até segundos e permite acompanhar toda a dinâmica do estado excitado. A Figura 125 apresenta as curvas de intensidade integrada obtidas em diferentes temperaturas (cada ponto representa um espectro de emissão coletado em um determinado tempo de atraso) para o complexo **7** em pó.

Os decaimentos obtidos mostram uma emissão constante desde alguns nanossegundos até a faixa de milissegundos. Usualmente a faixa de nanossegundos (10^{-9} – 10^{-7} s) está associada a emissão da PF, porém esse processo é usualmente inexistente em complexos de Cu(I). Desta forma, a emissão antes da faixa de μs decorre do processo de emissão de algumas moléculas que decaem pelo mecanismo de TADF, mas com um tempo de vida muito curto, devido a geometria favorável para o processo de rISC. Avaliando os espectros obtidos em função do tempo de atraso para a temperatura ambiente é possível observar de 1,5 ns até 224 μs uma emissão com $\lambda_{\text{max}} = 448$ nm ($\tau_{448 \text{ nm}} = 15$ μs) associado a emissão pelo mecanismo de TADF. Entre 224 até 251 μs um deslocamento batocrômico do máximo de emissão é observado e estabiliza em $\lambda_{\text{max}} = 461$ nm ($\tau_{461 \text{ nm}} = 387$ μs). A emissão nesse comprimento de onda possui intensidade muito baixa e é atribuída ao mecanismo de fosforescência. A relação do TADF para fosforescência para essa técnica é de 257:1, ou seja, menos de 1% de contribuição da fosforescência, assim como determinado na Figura 124. Para comprovar que o processo em $\lambda_{\text{max}} = 448$ nm decorre do mecanismo de TADF e não do mecanismo de TTA, já que o espectro de emissão nos dois mecanismos é igual, o pico de emissão foi avaliado em função da potência de excitação (Figura 126). Quando variado a potência de excitação de 0,15 até 77 mJ a intensidade do pico aumenta linearmente com um coeficiente angular de 0,9870. Como pode ser observado nas Equações 24 e 31, o TADF depende linearmente com a concentração de espécies excitadas, enquanto o TTA quadraticamente. Assim, um coeficiente angular ≈ 1 comprova o mecanismo de TADF.

Figura 125 – Decaimentos resolvidos no tempo para o complexo 7. Espectros resolvidos no tempo para o complexo 7 a RT (b) e a 80 K (c).

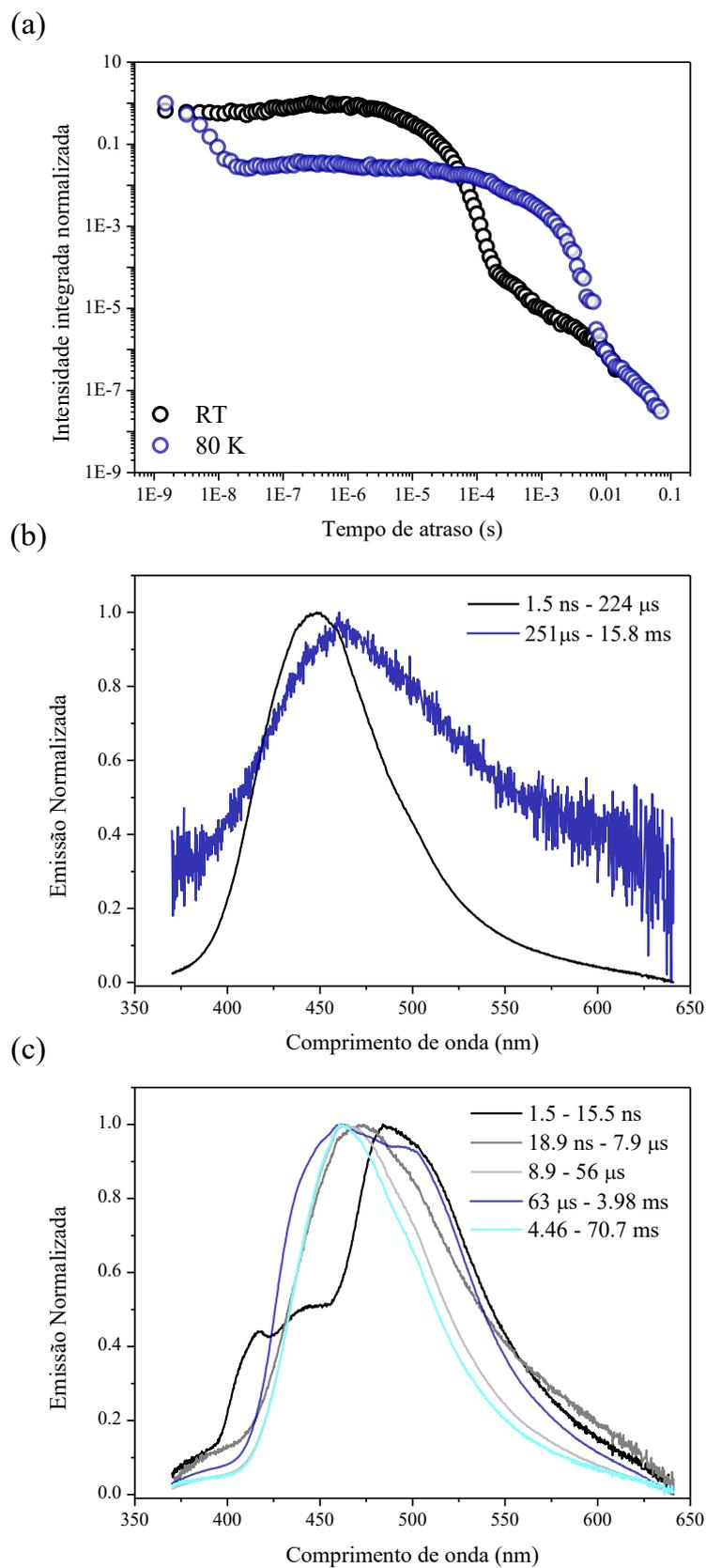
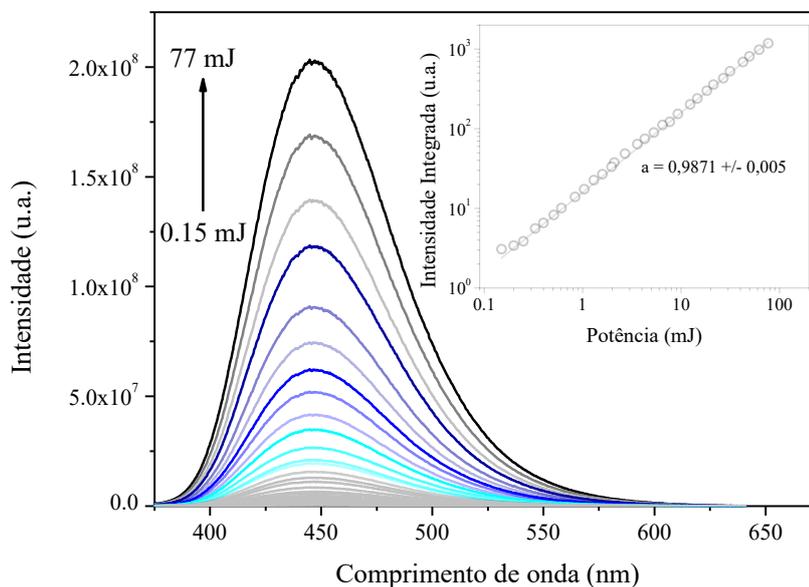


Figura 126 – Espectros de emissão coletados em função da potência de excitação do laser. A inserção mostra a curva da intensidade integrada versus a potência do laser.

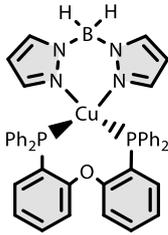
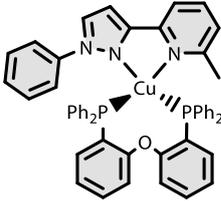
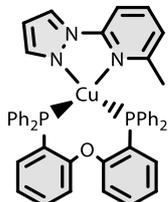
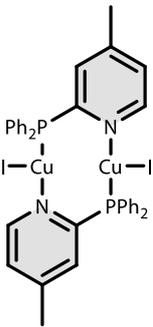
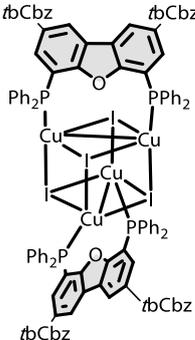
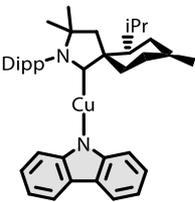


Avaliando os espectros obtidos em função do tempo de atraso para 80K é possível observar de 1,5 ns até 15,5 ns uma emissão com $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm e dois ombros em maior energia com $\lambda_{\text{em}} = 417$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 448$ nm, ambos atribuídos a emissão de estados não relaxados. Entre 18,9 e 7,9 μs a fosforescência é observada em $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm. A menor energia para o pico de fosforescência medida a baixa temperatura decorre da redução da energia térmica do meio. De 8,9 até 56 μs é observado uma redução na resolução vibracional do pico em $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm, atribuído ao decréscimo da emissão relacionada a modos vibracionais de maior energia. Após, interessantemente o pico de emissão é alargado para menor e maior energia. Esse processo é atribuído a emissão do mecanismo de TTA que contribui para maior energia e da fosforescência durante a faixa de 63 μs até 3,98 ms. A curva de decaimento a 80 K é descrita por um perfil biexponencial com $\tau_1 = 140$ μs ($A_1 = 63\%$) e $\tau_2 = 978$ μs ($A_1 = 37\%$), similar ao obtido pela técnica de TCSPC. Avaliar esse processo em função da potência do laser de excitação é extremamente complicado, já que ambos estão muito sobrepostos. De 4,46 até 70,7 ms apenas a fosforescência é observada novamente. Assim, o decaimento biexponencial observado para o composto **7** a baixa temperatura é atribuído ao mecanismo de TTA e ao mecanismo de fosforescência combinados.

Quando comparadas as propriedades fotofísicas dos complexos **7-9** em função do haleto podemos observar que: (1) um deslocamento batocrômico do máximo de emissão é observado quando menor o haleto coordenado, atribuído a maior possibilidade de rearranjo da geometria no estado excitado devido ao menor impedimento estérico causado pelo ligante, diminuindo a energia da MLCT (Artem'ev et al., 2020; Jia et al., 2019; Ohara et al., 2014; Tsuge et al., 2016; L. Wang et al., 2019b); (2) o rendimento quântico depende do haleto coordenado, onde os haletos mais volumosos apresentem rendimento quântico próximo de 100% a RT, pelo mesmo motivo citado acima; (3) o menor tempo de vida de emissão a RT foi obtido para o complexo com iodo, atribuído ao processo de TADF e de fosforescência mais rápidos para esse complexo; (4) o decaimento da fosforescência não varia linearmente em relação ao Z do haleto, o que indica outros fatores envolvidos no processo; (5) o mecanismo de TADF desses complexos se mostrou dependente tanto do $\Delta E(S_1 - T_1)$ quanto da probabilidade da transição $S_1 \rightarrow S_0$; (6) o complexo **8** possui a emissão mais centrada na região do azul com um tempo de vida intermediário ao demais e um rendimento quântico de 100%, além de ser o mais estável em solução; (7) o complexo **7** possui uma emissão no azul profundo com o menor tempo de vida nesta série, um rendimento próximo da unidade e a maior estabilidade térmica; (8) o composto com cloro apresentou o menor $\Delta E(S_1 - T_1)$ porém as demais propriedades não são tão atrativas na perspectiva de futuras aplicações como os demais complexos.

Os complexos **7-9** apresentaram propriedades fotofísicas interessantes no contexto de emissores para OLEDs, já que são compostos com emissão no azul, com alto rendimento quântico e tempo de vida relativamente curto. Quando comparado a outros complexos com emissão no azul, podemos observar propriedades superiores ou comparáveis. Por exemplo, comparando os complexos **7** e **8**, que são os mais atrativos, aos complexos com o ligante POP e diiminas contendo pirazol, apresentados na Tabela 32, podemos observar que os complexos deste trabalho possuem uma emissão com maior pureza de cor, maior rendimento quântico e tempo de vida similar. Comparado a complexos binucleares, também observamos um maior rendimento quântico, com tempo de vida próximo.

Tabela 32 – Estrutura e propriedades fotofísicas de complexos de Cu(I) com emissão na região do azul.

	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 436 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 20 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 45 \%$ $\tau_{PF} = 10 \text{ ns}$ $\tau_{Phosp} = 610 \mu\text{s}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 1300 \text{ cm}^{-1}$		$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 497 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 4,1 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 42 \%$ $\tau_{PF} = 400 \text{ ns}$ $\tau_{Phosp} = 350 \mu\text{s}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 645 \text{ cm}^{-1}$
	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 492 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 22,8 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 75 \%$ $\tau_{PF} = 21 \text{ ns}$ $\tau_{Phosp} = 346 \mu\text{s}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 1371 \text{ cm}^{-1}$		$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 484 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 7,3 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 76 \%$ $\tau_{PF} = \text{n\~{a}o medido}$ $\tau_{Phosp} \approx 51 \mu\text{s}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 1100 \text{ cm}^{-1}$
	$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 480 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 10,2 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 65 \%$ $\tau_{PF} = 7 \text{ ns}$ $\tau_{Phosp} = 1 \text{ ms}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 807 \text{ cm}^{-1}$		$\lambda_{m\acute{a}x, 298K} = 474 \text{ nm}$ $\tau_{298 K} = 2,8 \mu\text{s}$ $\Phi_{298 K} = 100 \%$ $\tau_{PF} = 150 \text{ ns}$ $\tau_{Phosp} = 64 \mu\text{s}$ $\Delta E_{(S_1-T_1)} = 508 \text{ cm}^{-1}$

Comparando agora com os dois complexos que geraram os dois melhores dispositivos azuis baseados em complexos de cobre (Tabela 32, complexos da parte inferior) podemos observar também propriedades muito similares. Neste caso, é importante ressaltar que as propriedades dos complexos apresentados na Tabela 32 foram medidas em filme, o que usualmente resulta em tempos de vida significativamente menores, por exemplo, para o complexo Cu(phen)(POP)+ o tempo de vida em filme de 10 wt% em PMMA é 2,1 μs (Farias et al., 2020), enquanto em pó o tempo de vida do mesmo complexo é 28,9 μs (Toigo et al., 2021). Essas comparações demonstram que os

complexos **7** e **8** são extremamente atrativos para aplicação em dispositivos OLEDs e possivelmente aplicações comerciais, já que quando comparado com os demais complexos mencionados, o processo de síntese do ligante e do complexo é muito mais simplificado, com menor número de etapas e menor custo associado.

5.3.11 Predições Teóricas e Correlações

Os cálculos de DFT para estes complexos foram realizados inicialmente para se obter a estrutura otimizada do estado fundamental (Figura 127) dentro do nível de teoria PBE0/def2-TZVP(-f) e incluindo correções relativísticas ao nível ZORA. Para o complexo **8**, a geometria otimizada foi comparada com a obtida pela difratometria de raios X, como forma de validar a utilização do método teórico escolhido. Dentre um conjunto de comprimentos e ângulos de ligação diferentes escolhido, o erro máximo encontrado foi de 4,8% e de 9%, respectivamente, demonstrando assim, uma boa correlação. A Tabela 33 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação ao redor do centro metálico para ambos complexos. O parâmetro geométrico τ_4 foi calculado para as geometrias otimizadas, onde os valores encontrados foram de 0,877, 0,838 e 0,841 para os complexos **7-9**, respectivamente. O valor teórico do parâmetro geométrico τ_4 para o complexo **8** é muito próximo do valor experimental encontrado de 0,816.

Figura 127 – Geometria otimizada do estado fundamental dos complexos **7-9** obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

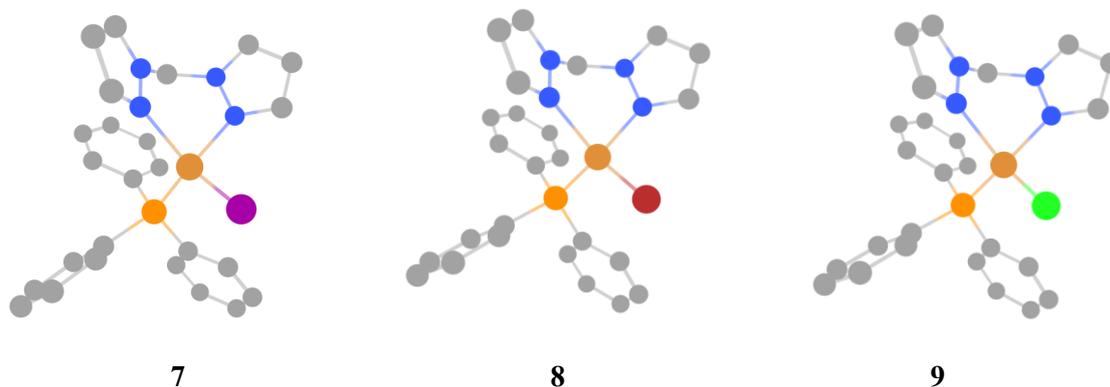
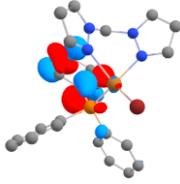
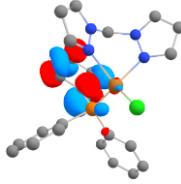
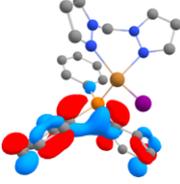
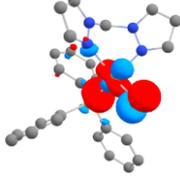
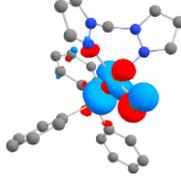
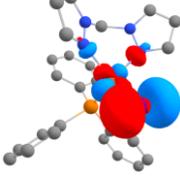
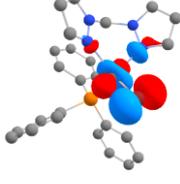
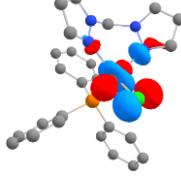
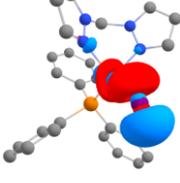
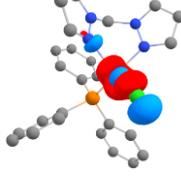


Tabela 33 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para os complexos **7-9** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), comparados aos resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X.

	7	8		9
	S₀	Exp	S₀	S₀
Cu-P	2,1985	2,1862	2,1888	2,1819
Cu-X	2,5555	2,4427	2,3766	2,2456
Cu-N(1)	2,0991	2,0811	2,0828	2,0867
Cu-N(8)	2,1243	2,0568	2,1611	2,1590
P-Cu-X	119,25	108,108	118,71	118,65
N-Cu-P	117,15	124,62	123,17	122,70
N-Cu-P	110,18	107,32	105,02	105,71
N(1)-Cu-N(8)	88,30	91,52	87,79	87,66
N(1)-Cu-X	106,99	102,08	105,22	105,19
N(8)-Cu-X	110,71	120,31	112,64	112,73
τ_4	0,877	0,816	0,838	0,841

Analisando os orbitais de fronteira para estes complexos (Figura 128), é possível observar que para ambos complexos o HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 é constituído majoritariamente de um orbital *d* do átomo de cobre e um orbital *p* do átomo de iodo, assim como dos complexos **1-6**. A diferença de energia entre o HOMO e o HOMO-1, sugere um maior grau de acoplamento para os estados ^{1,3}MLCT de menor energia na ordem **7** > **8** > **9**. Por outro lado, nestes complexos o LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 é centrado sobre anéis benzênicos do ligante PPh₃. Esse resultado é concordante com os resultados da espectroscopia na região do UV-Vis, onde o ligante **L7** absorve em maior energia, ou seja, os orbitais π^* do mesmo possuem maior energia. Esse resultado impacta diretamente na energia da MLCT, resultado na cor azul dos complexos, mas também no SOC, como será discutido abaixo.

Figura 128 - Orbitais de fronteira para os complexos 7-9 obtidos com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

Orbital	7	8	9
LUMO+2	 -0,792	 -0,749	 -0,725
LUMO+1	 -0,894	 -0,856	 -0,814
LUMO	 -0,937	 -0,907	 -0,877
HOMO	 -4,939	 -5,062	 -5,088
HOMO-1	 -5,170	 -5,379	 -5,473
HOMO-2	 -5,358	 -5,501	 -5,568

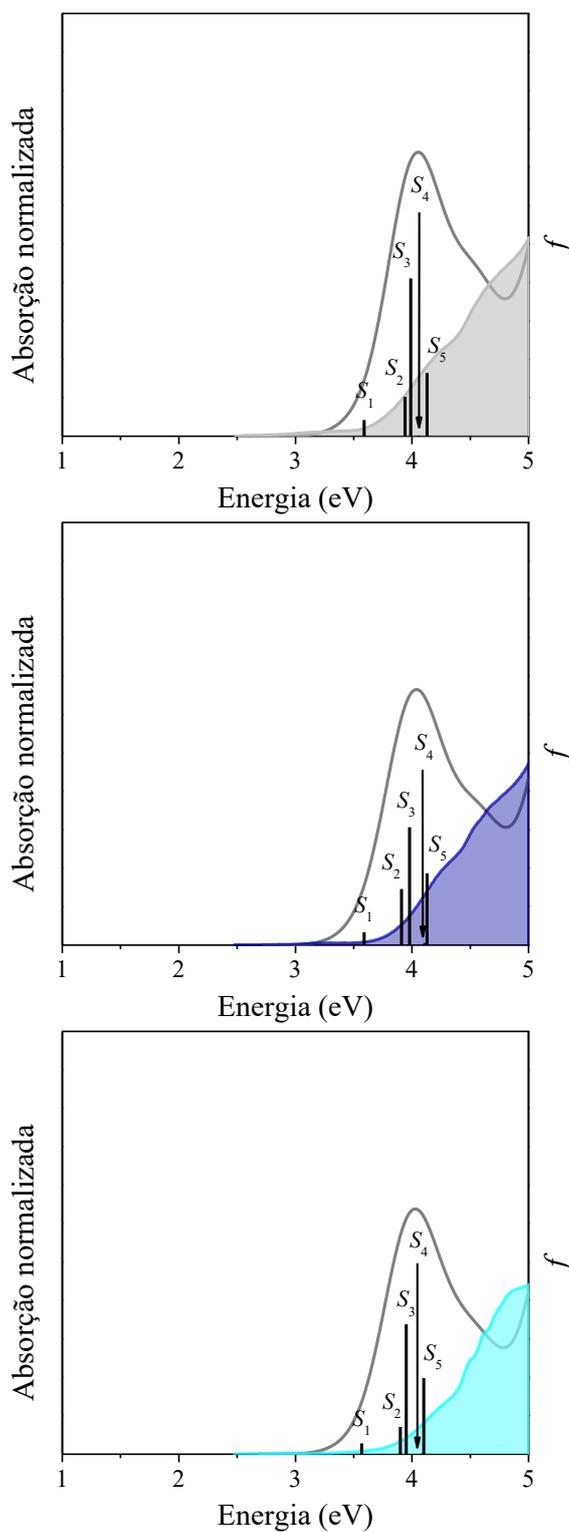
Utilizando a geometria do S_0 otimizada como preparação inicial, o estado T_1 e o S_1 foram otimizados (Tabela 35). Comparado os dois estados eletrônicos com o estado fundamental, é possível observar um aumento do comprimento das ligações Cu-I e Cu-P e um decréscimo das ligações Cu-N. Esse resultado é condizente com o estado excitado de (M+X)LCT esperado para estes complexos. Ainda, o parâmetro geométrico τ_4 diminuiu significativamente quando calculado na geometria do estado T_1 e do S_1 devido ao processo de pseudo-Jahn-Teller, já mencionada anteriormente.

Tabela 34 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, índice geométrico τ_4 e RMSD para a geometria otimizada do estado T_1 e do S_1 para os complexos **7-9** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

	T_1			S_1		
	7	8	9	7	8	9
Cu-P	2,2589	2,2712	2,3207	2,2713	2,2846	2,2953
Cu-X	2,5319	2,3468	2,2062	2,5124	2,3269	2,1881
Cu-N(1)	2,0779	2,0730	2,0554	2,1069	2,0966	2,1001
Cu-N(8)	2,0647	2,0438	1,9208	2,0659	2,0613	2,0514
P-Cu-X	111,57	110,15	98,11	107,05	106,53	106,51
N-Cu-P	131,40	135,27	136,72	132,95	136,93	143,49
N-Cu-P	94,18	92,78	94,15	96,13	94,28	97,04
N(1)-Cu-N(8)	88,69	88,03	90,45	88,86	88,25	88,04
N(1)-Cu-X	103,17	99,68	96,39	101,23	97,89	97,04
N(8)-Cu-X	129,47	135,66	153,59	135,48	140,61	143,49
RMSD (S_0)	0,6218	0,5333	0,9478	0,6344	0,5138	0,5533
τ_4	0,703	0,632	0,494	0,649	0,585	0,518

A partir da geometria otimizada do estado fundamental, a absorção teórica foi modelada (Figura 129), e informações sobre os estados singlete e tripleto excitados foram obtidos, usando os métodos de TD-DFT e SOC-TD-DFT. As Tabelas 56 até 58 do Apêndice contém os dados obtidos para os complexos **7-9**.

Figura 129 – Espectros de absorção experimental dos complexos **7-9** em CH_2Cl_2 (curvas cheias) e teóricos (curvas cinzas) calculados ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f) e convolucionadas com curvas Gaussianas de 0,50 eV de largura. As cinco primeiras transições e sua respectiva força de oscilador são apresentadas com barras verticais.



Para simular o estado sólido, a constante dielétrica para os complexos **7-9** foi calculada de acordo com a equação de Clausius-Mossotti (Lv, Liu, et al., 2018; Lv, Yuan, et al., 2018) (Tabela 35) e incluída pelo método de LR-CPCM:

$$\frac{\varepsilon_{Complexo} - 1}{\varepsilon_{Complexo} + 2} = \frac{4\pi\sigma}{3V} \quad \text{Equação (45)}$$

onde σ é componente isotrópico da polarizabilidade molecular e V o volume ocupado por uma única molécula.

A análise dos estados S_1 , T_1 e T_2 para os complexos **7-9** possibilita afirmar que o S_1 é uma transição com mais de 98% de contribuição da transição HOMO→LUMO, enquanto o T_1 é uma transição mista HOMO→LUMO com contribuição entre 55 e 60% e HOMO→LUMO+1. O estado T_2 , também energeticamente abaixo do S_1 , possui configuração eletrônica similar ao T_1 , mas a contribuição da transição HOMO→LUMO+1 é maior para esse estado. A análise da diferença de densidade do TD-DFT mostra que os orbitais que perdem densidade eletrônica nos estados S_1 e T_1 são referentes a orbitais $3d$ centrados no átomo de cobre(I) e dos átomos de fosforo e haletos coordenados. Já os orbitais onde a densidade eletrônica é aumentada são majoritariamente distribuídos sobre os anéis benzênicos da trifenilfosfina. Dessa forma, para ambos complexos esses estados são atribuídos a transições do tipo $^1(M+X)LCT$ e $^3(M+X)LCT$ para o estado S_1 e os estados T_1 e T_2 , respectivamente, durante a excitação eletrônica (ou de-excitação), respectivamente. Em geral, para estes complexos os estados de MLCT de menor energia são todos $d(Cu) \rightarrow \pi^*(PPh_3)$ em decorrência da alta energia dos orbitais π^* do ligante diimina pouco conjugado. Como os orbitais π^* da PPh₃ também possuem alta energia, a emissão na região do azul foi observada. Entretanto a existência de um conjunto de orbitais π^* com energias muito próximas na PPh₃, resultou na inexistência de estados de baixa energia contendo contribuições significativas do HOMO-1 ou HOMO-2, o que como discutido anteriormente resulta em baixos SOCME, o que será discutido na sequência.

Combinando as energias do S_1 e T_1 teóricas o $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ foi obtido (Tabela 35) e se mostrou extremamente concordante com o mesmo observado experimentalmente. $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ é muito similar para os complexos, o que é esperado já que as configurações dos estados são muito similares e pequenos desvios decorrem da contribuição do haleto para o HOMO e das distorções da geometria

tetraédrica. A constante teórica $k_{\text{PF}}^{\text{THEO}}_{\text{ESD}}$ para os complexos 7-9 (Tabela 35) foi calculada o módulo de *Excited State Dynamics* (ESD) disponível no Orca 5.0.3, incluindo assim o acoplamento vibrônico. Para esta é possível notar um decréscimo na ordem $7 > 8 > 9$, e como a energia do S_1 teórica é muito similar para os três complexos, a diferença se deve ao elemento de matriz do momento de dipolo de transição. Esse resultado é muito similar a observação experimental do UV-Vis, onde as bandas ocorrem com energias próximas, mas com coeficientes de absorção crescentes na ordem $9 < 8 < 7$.

Tabela 35 - Energia teórica e experimental dos estados singlete e tripleto e $\Delta E(S_1 - T_1)$ para os complexos 7-9.

Teórico	7	8	9
S_1^a (eV)	3,589	3,585	3,563
T_1^b (eV)	3,423	3,410	3,389
$\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO } b}$ (eV)	0,166	0,173	0,174
Experimental	7	8	9
S_1^c (eV)	$3,099 \pm 0,009$	$3,038 \pm 0,017$	$3,046 \pm 0,014$
T_1^c (eV)	$3,031 \pm 0,010$	$2,952 \pm 0,015$	$2,959 \pm 0,011$
$\Delta E(S_1 - T_1)^d$ (eV)	0,068	0,086	0,087

^a Energia vertical obtida no TD-DFT; ^b Energia vertical obtida no SOC-TD-DFT; ^c Dados experimentais obtidos utilizando o *onset* do espectro de emissão a 77 e 298 K; ^d $\Delta E(S_1 - T_1)$ obtido pela diferença entre as energias experimentais dos estados S_1 e T_1 .

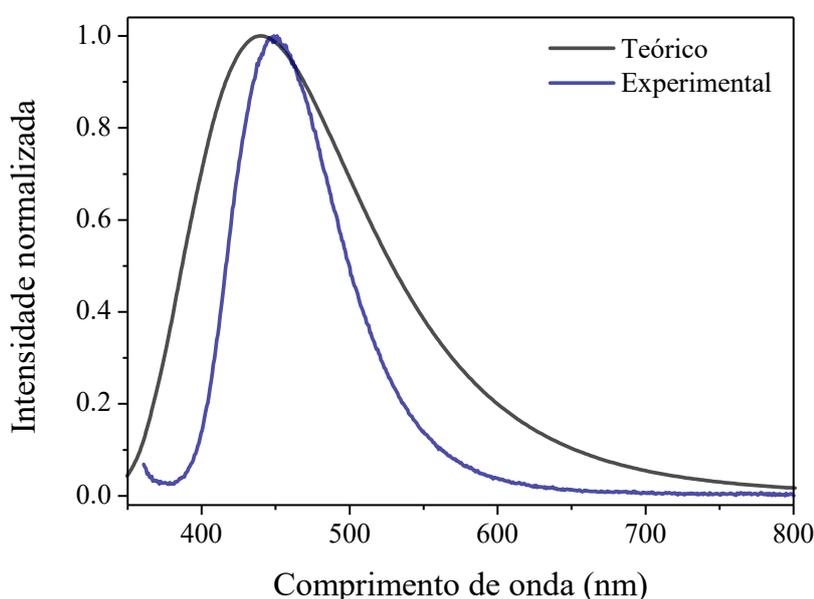
Tabela 36 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo *fitting* da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 7-9.

Complexo	$\epsilon_{\text{Complexo}}$	$ \langle \psi_i \boldsymbol{\mu} \psi_f \rangle ^2$	$k_{\text{PF}}^{\text{THEO}}_{\text{ESD}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Complexo	$k_{\text{PF}}^{\text{EXP}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
7	5,86	0,1787	$8,76 \times 10^6$	7	$1,20 \times 10^7$
8	5,66	0,1599	$7,81 \times 10^6$	8	$1,06 \times 10^7$
9	5,23	0,1298	$1,31 \times 10^6$	9	$2,12 \times 10^6$

Utilizando o ESD também foi possível calcular o espectro de emissão dos complexos. O espectro de emissão calculado do complexo 7 está apresentado na Figura

130 junto com o experimental. Para este o máximo teórico é quase idêntico ao experimental, mostrando que a cor de emissão pode ser prevista. Para os complexos **8** e **9** o espectro teórico apresentou um maior desvio, 10 nm deslocado para menor energia para o complexo **8** e de 30 nm para o complexo **9**, o que se deve a maior distorção da geometria do S_1 com os haletos mais leves.

Figura 130 - Sobreposição do espectro experimental e calculado utilizando ESD para o complexo **7**.



O SOCME entre os primeiros 25 estados singleto e tripleto foram calculados para os complexos **7-9** utilizando a geometria do S_0 , S_1 e do T_1 . Inicialmente, na geometria do estado fundamental (Tabela 37), podemos observar uma redução significativa dos valores dos elementos de matriz do SOC, comparado aos complexos **1-6**. Isto se deve a maior diferença de energia entre os estados de MLCT de menor energia e a estes estados envolverem transições onde o orbital que perde densidade eletrônica em sua maioria ser o HOMO, ou seja, não envolvendo outro orbital d do átomo de cobre. Apenas alguns elementos de matriz com valores altos são encontrados quando o estado S_4 do complexo **7** está envolvido, por este decorrer de uma transição HOMO-1 \rightarrow LUMO. A $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_{1-5} \rangle$ possui variação de 1253 até 374 cm^{-1} , onde o complexo **7** possui a maior magnitude de SOC entre os estados de menor energia e o complexo **8** a menor. Para

o complexo **9** a $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_{1-3} \rangle$ é maior do que para o complexo **8**, principalmente devido aos maiores elementos de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_{3-5} \rangle$. Isto se deve a menor diferença de energia entre os estados T_1 e S_{3-5} para o complexo com cloro e a configuração eletrônica dos estados T_1 destes dois complexos. O complexo **9** possui uma pequena contribuição (<2%) da transição $H-7 \rightarrow L+1$ para esse estado, ou seja, uma pequena variação na configuração orbital. Assim, mesmo o bromo ($\xi_{\text{Br}} = 2460 \text{ cm}^{-1}$) tendo uma constante de SOC maior que o cloro ($\xi_{\text{Cl}} = 589 \text{ cm}^{-1}$) (Dixon & Tuckett, 1987) e ambos estarem envolvidos nas transições mencionadas, o complexo com cloro possui elementos de matriz do SOC maiores, o que reflete diretamente na constante de fosforescência.

Os elementos de matriz do SOC são em geral menores na geometria dos estados S_1 e T_1 (Tabela 38), assim como para os complexos **1-6**, devido a distorção da geometria tetraédrica, como mencionado anteriormente.

Tabela 37 - Dados de SOCME (em cm^{-1}) na geometria otimizada do S_0 calculados no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para os complexos **7-9**.

	S_0		
	7	8	9
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	24,18	51,44	85,49
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	14,52	4,32	3,94
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	29,48	19,87	21,91
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	54,03	16,93	36,87
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	505,40	81,79	124,63
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	115,12	29,34	78,63
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	21,00	32,42	34,13
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	8,07	6,44	6,11
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	27,07	7,93	10,00
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	29,79	11,54	26,35
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	289,17	55,53	53,63
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	47,65	13,62	7,90
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	151,00	112,23	96,60
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	25,78	26,38	26,33
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	18,39	11,33	8,80
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	33,21	21,97	22,69
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	41,18	10,98	7,87
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	14,59	29,27	34,26
$\Sigma \langle T_{1-3} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_{1-5} \rangle$	1253,46	374,25	469,91
$\Sigma \langle T_{1-2} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle$	22,59	10,77	10,05

^a $\sqrt{\sum_{MS} \langle T_j (MS=0, \pm 1) | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_n \rangle^2}$ na geometria do S_0 .

Tabela 38 - Dados de SOCME (em cm^{-1}) na geometria otimizada do S_1 e do T_1 calculados no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para os complexos 7-9.

	S_1			T_1		
	7	8	9	7	8	9
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	31,55	35,19	35,17	21,02	40,40	86,85
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	7,87	1,04	3,01	41,81	10,90	42,70
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	27,75	11,50	13,78	3,59	4,18	20,82
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	93,79	6,12	8,50	18,16	17,73	21,64
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	545,58	16,49	19,93	57,50	23,59	35,54
$\langle T_1 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	105,55	34,35	50,67	25,17	23,25	21,76
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	55,12	65,85	69,62	28,63	14,89	51,29
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	11,48	4,74	6,49	5,78	4,13	21,85
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	18,58	9,42	10,55	13,37	3,82	5,00
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	18,44	11,48	11,32	8,12	7,75	11,63
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	59,12	9,76	17,67	4,49	5,93	10,70
$\langle T_2 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	20,10	29,39	35,03	11,28	5,91	11,53
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_0 \rangle^a$	120,21	58,71	40,33	113,04	58,04	27,12
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	20,08	11,91	10,68	30,25	16,18	13,84
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	4,26	3,96	2,98	15,59	9,10	11,92
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	11,27	2,30	3,03	22,57	12,71	6,14
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$	25,31	12,19	9,25	23,05	11,75	5,91
$\langle T_3 \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_5 \rangle^a$	24,45	11,99	14,03	14,40	9,03	3,32
$\Sigma \langle T_{1-3} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_{1-5} \rangle$	993,64	176,64	216,91	295,13	165,96	244,28
$\Sigma \langle T_{1-2} \mathbf{H}_{\text{SOC}} S_1 \rangle$	19,35	5,78	9,50	47,59	15,03	64,55

^a $\sqrt{\sum_{MS} \langle T_{j (MS=0, \pm 1)} | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_n \rangle^2}$ na geometria do S_1 ou na geometria do T_1 .

Para os complexos **7-9**, utilizando as geometrias otimizadas dos estados S_1 e T_1 e os SOCMES calculados nessas geometrias é possível calcular a constante de k_{ISC}^{THEO} e k_{rISC}^{THEO} de acordo com a Equação 19. A energia de reorganização entre os estados S_1 e T_1 para os complexos **7-9** para os processos de ISC ($S_1 \rightarrow T_1$) e de rISC ($T_1 \rightarrow S_1$) foi calculada utilizando o módulo de ESD do Orca e estão disponíveis na Tabela 39.

A k_{ISC}^{THEO} e k_{rISC}^{THEO} obtidas para quatro temperaturas demonstram que o processo de rISC é de 10 a 100 vezes mais lento. Isso ocorre já que o ISC é favorável em termos da conservação da energia (Gao, Wang, et al., 2018). A k_{rISC}^{THEO} é muito mais sensível a variação da temperatura, já que a mesma é termicamente ativada. Os valores obtidos são inferiores aos já reportados para complexos similares (Föllner et al., 2016; Gao, Chen, et al., 2018; Gao, Wang, et al., 2018, 2018; Lin et al., 2019; Lv et al., 2017; Lv, Liu, et al., 2018; Q. Wang et al., 2019). Este resultado indica ser necessário incluir o caminho $S_1 \rightarrow T_2$ no cálculo da constante de ISC para maior acurácia, o que ficou fora do escopo deste trabalho.

Tabela 39 – Energia de reorganização e constantes de ISC e rISC obtidas teoricamente.

	Temperatura	7	8	9
$\lambda_r^{ISC} (cm^{-1})$	-	4868	4799	7100
$\lambda_r^{rISC} (cm^{-1})$	-	4507	3943	6383
$k_{ISC}^{THEO} (s^{-1})$	300	$1,04 \times 10^9$	$1,98 \times 10^7$	$1,03 \times 10^7$
$k_{ISC}^{THEO} (s^{-1})$	250	$6,28 \times 10^8$	$1,21 \times 10^7$	$3,78 \times 10^6$
$k_{ISC}^{THEO} (s^{-1})$	200	$2,69 \times 10^8$	$0,57 \times 10^7$	$8,17 \times 10^5$
$k_{ISC}^{THEO} (s^{-1})$	150	$0,75 \times 10^8$	$0,15 \times 10^7$	$6,09 \times 10^4$
$k_{rISC}^{THEO} (s^{-1})$	300	$1,93 \times 10^7$	$2,51 \times 10^6$	$4,71 \times 10^6$
$k_{rISC}^{THEO} (s^{-1})$	250	$3,34 \times 10^6$	$4,87 \times 10^5$	$6,21 \times 10^5$
$k_{rISC}^{THEO} (s^{-1})$	200	$2,35 \times 10^5$	$4,05 \times 10^4$	$2,90 \times 10^4$
$k_{rISC}^{THEO} (s^{-1})$	150	$2,70 \times 10^3$	$6,14 \times 10^2$	$1,69 \times 10^2$

Comparado entre os complexos, a ordem obtida para estas constantes é $7 > 8 > 9$, e combina efeitos relativos ao $\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO}}$, a λ_r e a elemento de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_1 \rangle$. Por exemplo, entre os complexos **8** e **9**, a $k_{\text{ISC}}^{\text{THEO}}$ do complexo **9** é menor, devido à alta λ_r , já que o $\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO}}$ é muito próximo e o $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_1 \rangle$ para o complexo **9** é maior do que para o complexo **8**. Para os complexos **8** e **9**, a $k_{\text{ISC}}^{\text{THEO}}$ é 100 vezes menor que do complexo **7**, o que para o complexo **8** se deve ao menor elemento de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_1 \rangle$ e para o complexo **9**, devido à alta λ_r .

Utilizando o plot da energia de reorganização em função das frequências de vibração esta apresentado na Figura 131, é possível observar que para estes complexos o ISC e o rISC se deve principalmente aos modos vibracionais das ligações C=C e C=N dos ligantes.

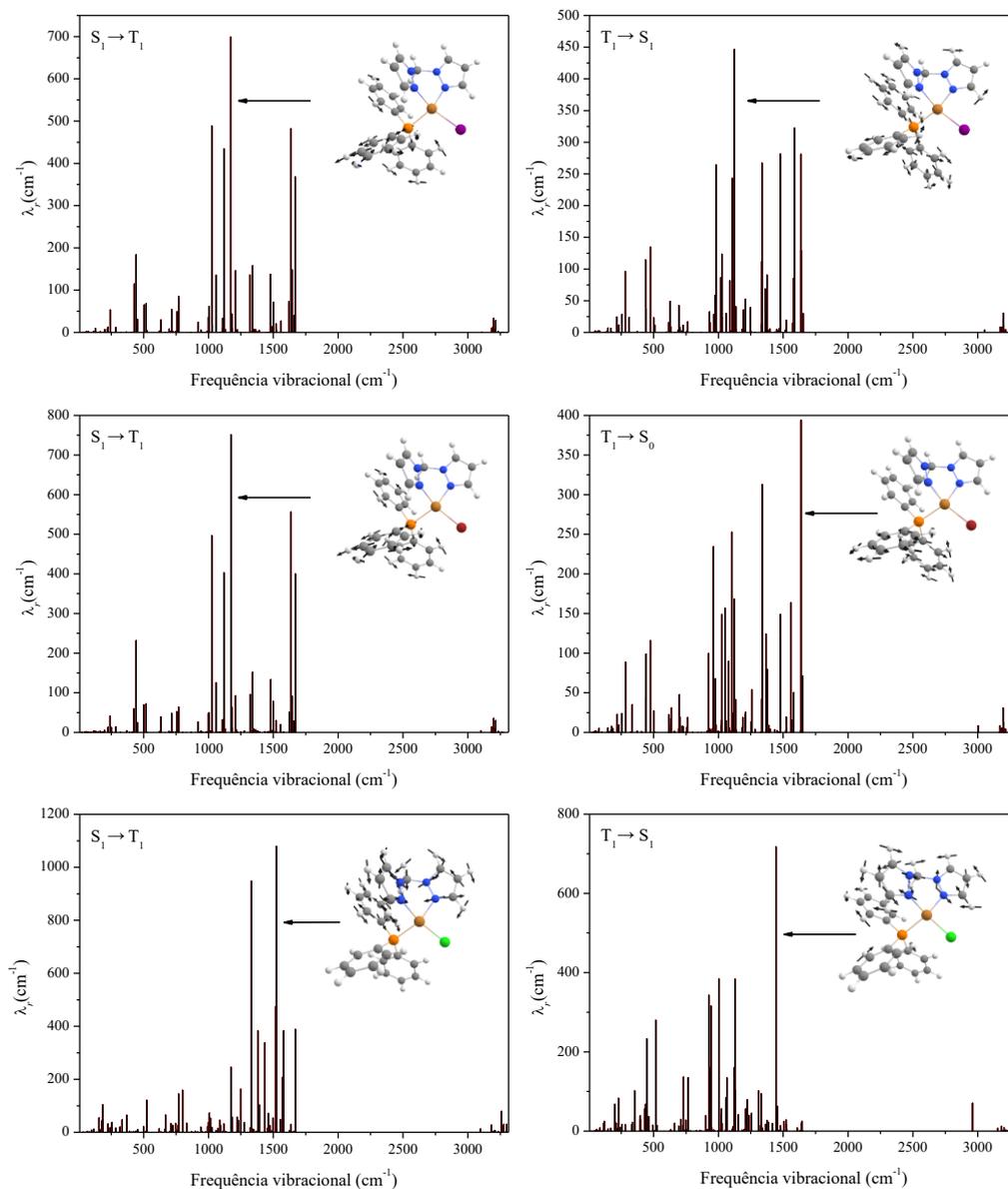
A fosforescência pode ser correlacionada com a $\Sigma \langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_{1-5} \rangle$ assim como para os demais complexos abordados anteriormente. Os valores de SOCME se correlacionam muito bem com a $k_{\text{Phosp}}^{\text{EXP}}$ encontrada para os complexos **7-9**, respectivamente. Neste caso, para melhor discutir o caminho da fosforescência a $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$ foi calculada (Tabela 40) e se correlaciona muito bem com a observada experimentalmente. Para o complexo **9** a constante $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$ é maior do que para o complexo **8**, devido aos maiores elementos de matriz do SOC.

Tabela 40 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo *fitting* da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos **7-9**.

Complexo	$k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO a}} (\text{s}^{-1})$	ZFS ^{THEO} (cm^{-1})	$k_{\text{Phosp}}^{\text{EXP}} (\text{s}^{-1})$
7	$8,06 \times 10^3$	18,0	$3,74 \times 10^3$
8	$4,25 \times 10^3$	1,40	$2,93 \times 10^3$
9	$8,01 \times 10^3$	4,60	$3,48 \times 10^3$

^a Determinada utilizando as Equação 20 e 21 e η^2 utilizado como 1.

Figura 131 - Energia de reorganização em função dos modos vibracionais para os processos de ISC e rISC dos complexos 7-9. A figura de inserção se refere ao modo vibracional com maior energia de reorganização. Os vetores de deslocamentos apresentados são aqueles com limite de visualização acima de 0,024.

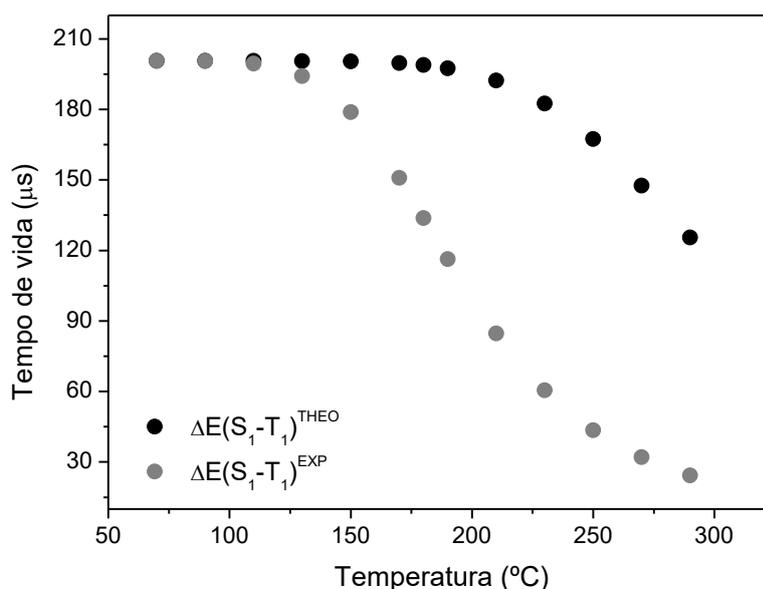


O ZFS^{THEO} para os complexos 7-9 segue a ordem dos SOCMes obtidos acima, e segue a mesma ordem da $k_{\text{Phosp}}^{\text{THEO}}$, e concorda muito bem com as constantes de fosforescência observadas experimentalmente.

Considerando as constantes de teóricas para a PF e a Phosp e $\Delta E(S_1 - T_1)^{\text{THEO}}$ e usando a Equação de Boltzmann é possível simular o perfil de tempo de vida observado

em função da temperatura (Figura 132). Como pode ser observado para o complexo **7**, considerando apenas os dados calculados o perfil sigmoidal não é satisfatoriamente descrito. Isso decorre devido a sensibilidade do tempo de vida do TADF com o $\Delta E(S_1 - T_1)$ (Lv et al., 2017). Assim, considerando que o $\Delta E(S_1 - T_1)$ teórico é maior que o experimental, mesmo as constantes da PF e da Phosp sendo muito próximas das experimentais, o perfil não é bem descrito. Demonstrativamente, se utilizarmos o mesmo *gap* obtido experimental, uma curva quase idêntica a experimental é obtida. Valores melhores de $\Delta E(S_1 - T_1)^{THEO}$ podem ser obtidos para esses complexos considerando a rede cristalina explicitamente, porém com um custo computacional muito elevado.

Figura 132 - Perfil de tempo de vida do TADF em função da temperatura para o complexo **7**.



Para compreender a desativação não radiativa desses complexos, podemos inicialmente analisar os elementos de matriz $\langle T_1 | \mathbf{H}_{SO} | S_1 \rangle$, onde se obtém a ordem $9 > 8 > 7$ e corresponde com a ordem da k_{nr} obtida experimentalmente. Considerando que a energia de reorganização foi para o processo $T_1 \rightarrow S_1$ pode ser obtida utilizando o módulo de ESD, é possível analisar se os haletos possuem influência sobre o processo. O plot da energia de reorganização em função das frequências vibracionais para esse processo (Figura 133) mostra que os modos que o modo que envolve a maior energia de reorganização, e assim contribui mais para a k_{nr} é um modo vibracional das ligações

C=C centrado principalmente no ligante PPh₃ para o complexo **7**, enquanto para os complexos **8** e **9** decorre de vibrações C=C e C=N nos ligantes PPh₃ e diimina. Esse resultado é coerente com tendências observadas experimentalmente para complexos de Cu(I) onde aumentar a rigidez do ligante fosfina ou da diimina usualmente reduz a k_{nr} . Mesmo que não envolvidos diretamente no modo que mais deve contribuir para a k_{nr} , é possível observar que a λ_r aumenta quanto mais leve o haleto (Tabela 41). Isto se deve ao menor volume do haleto e maior deslocamento das coordenadas durante o modo vibracional, aumentando a λ_r de acordo com os fatores de Huang-Rhys.

Considerando a análise feita acima é possível obter a k_{nr}^T teórica para os complexos **7-9** utilizando as Equações 46 - 48 (Shen et al., 2020; Tong et al., 2014):

$$k_{nr}^{T_j^\alpha} = \frac{|\langle T_j^\alpha | \mathbf{H}_{\text{SOC}} | S_n \rangle|^2}{\kappa^{-1} \hbar} \exp \left[-\frac{\lambda_S}{\hbar \omega_M} - \frac{\gamma(E(T_j^\alpha) - \lambda_S)}{\hbar \omega_M} + \left(\frac{\gamma + 1}{\hbar \omega_M} \right)^2 \lambda_S k_B T \right] \quad \text{Equação (46)}$$

sendo κ :

$$\sqrt{\frac{2\pi}{\hbar \omega_M (E(T_j^\alpha) - \lambda_S)}} \quad \text{Equação (47)}$$

e γ :

$$\gamma = \ln \frac{(E(T_j^\alpha) - \lambda_S)}{\lambda_M} - 1 \quad \text{Equação (48)}$$

onde $\hbar \omega_M$ é a frequência do modo vibracional com a maior λ_r , λ_S é a soma da λ_r para os modos vibracionais de baixa frequência ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$) e λ_M é a soma da λ_r para os modos vibracionais de alta frequência ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$). Os obtidos valores de k_{nr}^T (Tabela 41) são coerentes com os valores experimentais, onde os complexos **7** e **8** possuem valores muito próximos de zero, enquanto o complexo **9** possui um valor significativamente maior, o que se deve a maior λ_r . Como a baixa temperatura a população destes modos de alta frequência em geral diminui, a k_{nr}^T do complexo **9** também diminui.

Utilizando os valores das constantes obtidos, podemos estimar o rendimento quântico teórico para os complexos **7-9**, utilizando a Equação 42. Os valores obtidos são de ≈ 1 para os complexos **7** e **8**, e de 0,32 para o complexo **9**, o que concorda excepcionalmente bem com os valores experimentais.

Figura 133 - Energia de reorganização em função dos modos vibracionais para o processo $T_1 \rightarrow S_0$ dos complexos 7-9. A figura de inserção se refere ao modo vibracional com maior energia de reorganização. Os vetores de deslocamentos apresentados são aqueles com limite de visualização acima de 0,024.

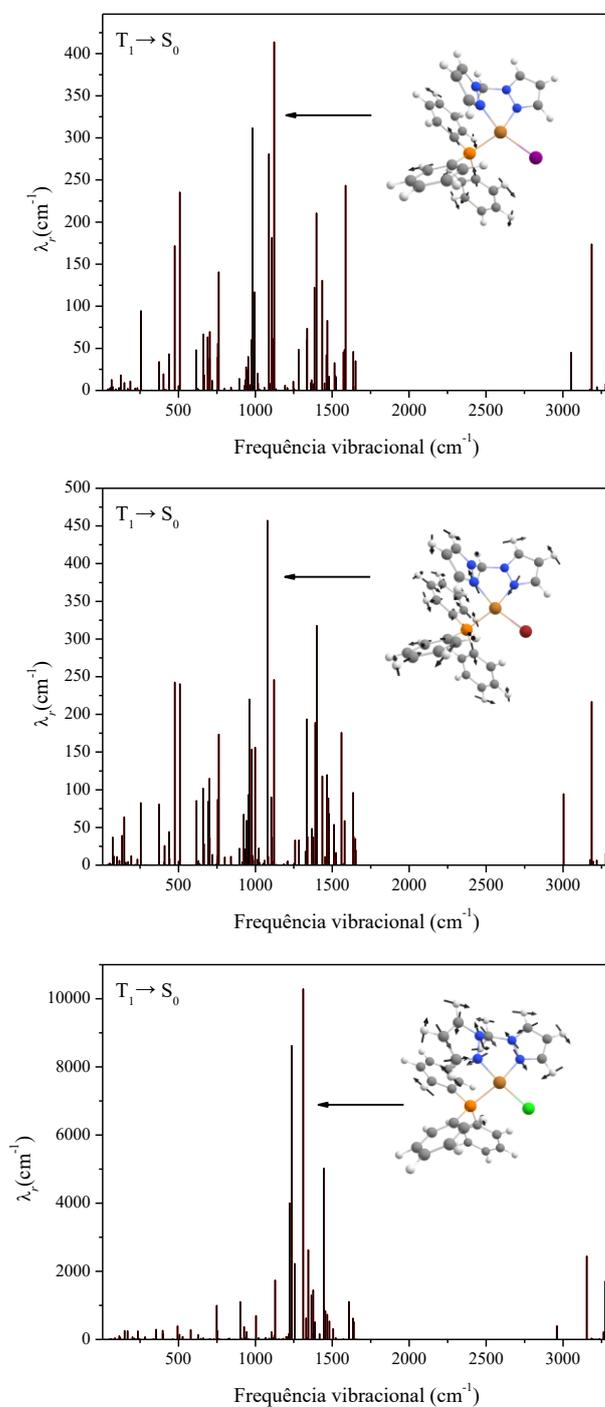


Tabela 41 - Comparação entre a constante de fluorescência obtida experimentalmente pelo *fitting* da equação de Boltzmann e a teórica para os complexos 7-9.

Complexo	$\langle T_1 H_{\text{SOC}} S_0 \rangle$	$\lambda_r^{T_1 \rightarrow S_0}$ (cm ⁻¹)	k_{nr}^T ^a (s ⁻¹)	$\Phi_{300K}^{\text{THEO}}$ ^b (s ⁻¹)
7	24,18	4571	$5,40 \times 10^{-4}$	≈ 1
8	51,44	5791	$2,04 \times 10^{-1}$	≈ 1
9	85,49	56859	$9,52 \times 10^6$	0,32

^a Determinada utilizando a Equação 46; ^b Determinada utilizando a Equação 42.

5.3.12 Aplicação em dispositivos OLEDs

A investigação do comportamento da nova série de complexos de Cu(I) empregados como emissores na camada EL de OLEDs evaporados ou processados via solução foi iniciada pelo grupo do professor Andrew Monkmann. O objetivo é compreender e comparar as propriedades dos compostos numa estrutura de dispositivo otimizada. Atualmente, após uma primeira tentativa, um dispositivo evaporado e de camada única do emissor com o composto 7 foi obtido com emissão em 447 nm, EQE de 0,5 % e $L_{\text{máx}}$ de 350 cd m⁻² (Figura 134). Dentro do nosso conhecimento esse é o primeiro dispositivo de camada única de um emissor de cobre e com azul mais profundo. A estrutura do dispositivo ainda está sendo otimizada e também um OLED da quarta geração com esse emissor está sendo desenvolvido.

Figura 134 – Foto do OLED em funcionamento tendo o composto 7 como emissor.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados sete ligantes, e nove complexos de Cu(I) sendo todos inéditos, os quais caracterizados foram por um conjunto de análises físico-químicas.

Como demonstrado para os complexos **1-6**, a inclusão da unidade CuI pode ser uma opção simples e fácil para o design de novos compostos, com o obtivo de resolver uma das maiores desvantagens dos complexos de cobre(I): obter emissores com menor tempo de vida de fosforescência. Para esses complexos também foi possível racionalizar que quanto mais tetraédrico o complexo, maior o coeficiente de absorção molar e maior o elemento de matriz do momento de dipolo de transição, aumentando o valor da k_{PF} e do $\Delta E(S_1 - T_1)$ e, em geral, maior k_{TADF} . Ainda, quanto mais próximo de tetraedro perfeito maior o valor de $\Sigma\langle T_{1-3} | \mathbf{H}_{SOC} | S_{1-5} \rangle$, sendo que a k_{Phosp} , mostrou-se coerente com os valores de SOCME entre os estados de menor energia, mas depende também de outros fatores.

Em relação ao efeito dos grupos doadores nos ligantes, os complexos com a unidade CuI teoricamente mostraram a mesma tendência dos complexos tetraédricos de difosfina. Em geral, nos complexos tetraédricos de difosfina se observa que grupos doadores deslocam as MLCT para maior energia. Os resultados experimentais e teóricos, indicaram que a isomeria óptica para estes complexos não resulta em diferenças significativas para as propriedades fotofísicas.

Tendo como base os dados dos complexos **1-6**, complexos com emissão no azul baseados na unidade CuI foram planejados a partir de ligantes pouco conjugados e sem grupos adicionais. Utilizando o ligante com duas unidades pirazol separados por uma ponte metileno, os complexos **7-9** com emissão no azul foram obtidos com um tempo de vida curto e rendimento quântico de emissão alto. Para esses emissores azuis, estudos fotofísicos em função da temperatura indicaram majoritariamente pelo mecanismo de TADF e a dinâmica do estado excitado foi avaliada por estudos teóricos. Esses estudos indicam que a unidade CuI desloca a emissão para maior energia e que a transição (X+M)LCT Cu(I)→PPh₃ resulta na emissão no azul. O complexo **7** com alta temperatura de degradação pode ser evaporado e um OLED está sendo otimizado com esse emissor em camada única, o que é novo para essa classe de emissores.

Os dados teóricos obtidos neste trabalho também ajudam a suportar a ideia de utilizar apenas a geometria do estado fundamental para compreender a maioria das propriedades fotofísicas dos complexos de Cu-haleto. Esta abordagem é muito mais

simplificada, do que aquelas que consideram toda a rede cristalina e possibilita utilizar métodos teóricos no planejamento de novos compostos assim como já utilizado para outros compostos com TADF.

7 PERSPECTIVAS

Os estudos aqui desenvolvidos contribuíram para a compreensão dos processos de emissão para complexos mononucleares de Cu(I) contendo haletos coordenados, e indicam algumas perspectivas e propostas:

- Obter se possível antes da publicação dos compostos **4-6** a estrutura de raio X do composto **6**, o que deve elucidar melhor a conformação dos ligantes no estado fundamenta;
- Obter as constantes de ISC para os complexos **7-9** utilizando absorção transiente o que possibilita a utilização do modelo cinético completo para estes e comparação com os valores calculados. Ainda, é possível por esta técnica provar se no estado sólido as distorções da geometria são pequenas ou não para esta classe de compostos;
- Finalizar os dispositivos OLEDs dos complexos azuis;
- Finalizar os estudos das outras séries de complexos que não entraram nesta tese, mas foram desenvolvidas durante o trabalho de doutorado;
- Finalizar as publicações referentes a esta tese.

8 PUBLICAÇÕES

Ramos, Cristiane L.; Prado, Fernando S.; Carmo, Marcos E.G.; Farias, Giliandro; de Souza, Bernardo; Machado, Antonio E.H.; Patrocínio, Antonio O.T. Temperature Dependent Emission Properties of ReI Tricarbonyl Complexes with Dipyrido-Quinoxaline and Phenazine Ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 33, 425-436, 2022.

Farias, Giliandro; Salla, Cristian A.M.; Toigo, Jéssica; Duarte, Luís G.T.A.; Bortoluzzi, Adailton J.; Giroto, Edivandro; Gallardo, Hugo; Atvars, Teresa D.Z.; de Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan H. Enhancing the phosphorescence decay pathway of Cu(I) emitters—the role of copper–iodide moiety. **Dalton Transactions**, 51, 1008-1018, 2022.

Faita, Fabrício L.; Tuzimoto, Patricia; Farias, Giliandro; Andrade, Karina L.; Agostini, Deuber L.S.; Job, Aldo E.; Vieira, André A.; Gallardo, Hugo; Canejo, João; Godinho, Maria H.; Bechtold, Ivan H. Strongly polarized light from highly aligned electrospun luminescent natural rubber fibers. **Journal of Luminescence** 241, 118498, 2022.

Salla, Cristian A.M.; Farias, Giliandro; Pereira, Alessandra; Cremona, Marco; Quirino, Welber G.; Legnani, Cristiano; de Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan H. Enhanced Performance of All-Solution Processed Multilayer OLEDs by Photoluminescence Lifetime Reduction of Cu (I) Complex Emitters Containing Chalcogenolate-Diimine Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, (33), 3412-3418, 2021.

Toigo, Jéssica; Farias, Giliandro; Salla, Cristian A.M.; Duarte, Luís G.T.A.; Bortoluzzi, Adailton J.; Atvars, T.D.Z.; de Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan H. Speeding-up Thermally Activated Delayed Fluorescence in Cu (I) Complexes Using Aminophosphine Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, (31), 3177-3184, 2021.

Vieira, André A.; Farias, Giliandro; Costa, Wallison C.; Eccher, Juliana; Bechtold, Ivan H.; Durola, Fabien; Bock, Harald. Nematic Triphenyltriazine Triesters and the Induction of the Columnar Mesophase by Fluorine Substitution. **Chemistry—A European Journal** 27 (35), 9003-9010, 2021.

Homrich, Alana M.; Farias, Giliandro; Amorim, Suélen M; Xavier, Fernando R.; Gariani, Rogério A.; Neves, Ademir; Terenzi, Hernán; Peralta, Rosely A. Effect of chelate ring size of binuclear copper (II) complexes on catecholase activity and DNA cleavage. **European Journal of Inorganic Chemistry**. (18), 1710-1721, 2021.

Farias, Giliandro; Salla, Cristian A.M.; Aydemir, Murat; Sturm, Ludmilla; Dechambenoit, Pierre; Durola, Fabien; de Souza, Bernardo; Bock, Harald; Monkman, Andrew P.; Bechtold, Ivan H. Halogenation of a twisted non-polar π -system as a tool to modulate phosphorescence at room temperature. **Chemical Science** 12 (45), 15116-15127, 2021.

Santos, Arthur B.S.; Manfredi, Alex M.; Salla, Cristian A.M.; Farias, Giliandro; Giroto, Edivandro; Eccher, Juliana; Westphal, Eduard; Curcio, Sergio F.; Cazati, Thiago; Malvestiti, Ivani; Falcao, Eduardo H.L.; Bechtold, Ivan H.; Gallardo, Hugo. Highly luminescent liquid crystals by connecting 1, 3, 4-oxadiazole with thiazolo [5, 4-d] thiazole units. **Journal of Molecular Liquids** 321, 114887, 2021.

Weiss, Vitor C.; Farias, Giliandro; Amorim, Andre L.; Xavier, Fernando R.; Camargo, Tiago P.; Bregalda, Mayana B.; Haukka, Matti; Nordlander, Ebbe; De Souza, Bernardo; Peralta, Rosely A. Luminescent PhotoCORMs: Enabling/Disabling CO Delivery upon Blue Light Irradiation. **Inorganic Chemistry** 59 (18), 13078-13090, 2020.

Rafique, Jamal; Farias, Giliandro; Saba, Sumbal; Zapp, Eduardo; Bellettini, Ismael C.; Salla, Cristian A.M.; Bechtold, Ivan H.; Scheide, Marcos R.; Neto, José S.S.; Junior, David M.S.; Braga, Hugo C.; Ribeiro, Luiz F.B.; Gastaldon, Francine; Pich, Claus T.; Frizon, Tiago E.A. Selenylated-oxadiazoles as promising DNA intercalators: synthesis, electronic structure, DNA interaction and cleavage. **Dyes and Pigments** 180, 108519, 2020.

Farias, Giliandro; Salla, Cristian A.M.; Heying, Renata S.; Bortoluzzi, Adailton J.; Curcio, Sergio F.; Cazati, Thiago; dos Santos, Paloma L.; Monkman, Andrew P.; de Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan H. Reducing lifetime in Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence promoted by chalcogenolate–diimine ligands. **Journal of Materials Chemistry C**, 8 (41), 14595-14604, 2020.

Chaves, Cláudia C.V.; Farias, Giliandro; Formagio, Máira D.; Neves, Ademir; Peralta, Rosane M.; Mikcha, Jane M.G.; De Souza, Bernardo; Peralta, Rosely A. Three new dinuclear nickel(II) complexes with amine pendant-armed ligands: Characterization, DFT study, antibacterial and hydrolase-like activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 507, p. 119559, 2020.

Rafique, Jamal; Farias, Giliandro; Saba, Sumbal; Zapp, Eduardo; Bellettini, Ismael Casagrande; Momoli Salla, Cristian Andrey; Bechtold, Ivan Helmuth; Scheide, Marcos Roberto; Santos Neto, José Sebastião; Monteiro De Souza Junior, David; De Campos Braga, Hugo; Ribeiro, Luiz Fernando Belchior; Gastaldon, Francine; Pich, Claus Tröger; Frizon, Tiago Elias Allievi. Selenylated-oxadiazoles as promising DNA intercalators: Synthesis, electronic structure, DNA interaction and cleavage. **Dyes and Pigments**, v. 180, p. 108519, 2020.

Frizon, Tiago E. A.; Vieira, André A.; Da Silva, Fabricia N.; Saba, Sumbal; Farias, Giliandro; De Souza, Bernardo; Zapp, Eduardo; Lôpo, Michell N.; Braga, Hugo De C.; Grillo, Felipe; Curcio, Sergio F.; Cazati, Thiago; Rafique, Jamal. Synthesis of 2,1,3-Benzoxadiazole Derivatives as New Fluorophores-Combined Experimental, Optical, Electro, and Theoretical Study. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 360, 2020.

Salla, Cristian A.M.; Teixeira Dos Santos, Jéssica; Farias, Giliandro; Bortoluzi, Adailton J.; Curcio, Sergio F.; Cazati, Thiago; Izsák, Róbert; Neese, Frank; De

Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan. New Boron(III) blue emitters for all-solution processed OLEDs: molecular design assisted by theoretical modeling. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 2247, 2019.

De Souza, Bernardo; Farias, Giliandro; Neese, Frank; Izsák, Róbert. Predicting Phosphorescence Rates of Light Organic Molecules Using Time-Dependent Density Functional Theory and the Path Integral Approach to Dynamics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, p. 1896, 2019.

Salla, Cristian A. M.; Farias, Giliandro; Rouzières, Mathieu; Dechambenoit, Pierre; Durola, Fabien; Bock, Harald Reinhart; De Souza, Bernardo; Bechtold, Ivan H. Persistent solid-state phosphorescence and delayed fluorescence at room temperature from a twisted hydrocarbon. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 21, p. 6982, 2019.

De Souza, Bernardo; Farias, Giliandro; Neese, Frank; Izsák, Róbert. Efficient simulation of overtones and combination bands in resonant Raman spectra. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, p. 214102, 2019.

Farias, Giliandro; Simeão, David S.; Moreira, Thamires Dos Santos; Dos Santos, Paloma Lays; Bentaleb, Ahmed; Giroto, Edivandro; Monkman, Andrew P; Eccher, Juliana; Durola, Fabien; Bock, Harald; Souza, Bernardo De; Bechtold, Ivan H. An unusual plank-shaped nematogen with a graphene nanoribbon core. **Journal of Materials Chemistry C**, 2019.

Pereira, Claudia; Farias, Giliandro; Maranhã, Filipy G.; Castilho, Nathalia; Schenk, Gerhard; De Souza, Bernardo; Terenzi, Hernán; Neves, Ademir; Peralta, Rosely A. Guanidine- and purine-functionalized ligands of FeIII ZnII complexes: effects on the hydrolysis of DNA. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, 2019.

9 APÊNDICE

Figura 135 – Voltamograma cíclico para o branco e para o par Fc/Fc^+ . Condições: Eletrodo de trabalho – Carbono vítreo; Eletrodo de referência - Ag/Ag^+ ; Eletrodo auxiliar – Fio de platina; medido em solução de diclorometano $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

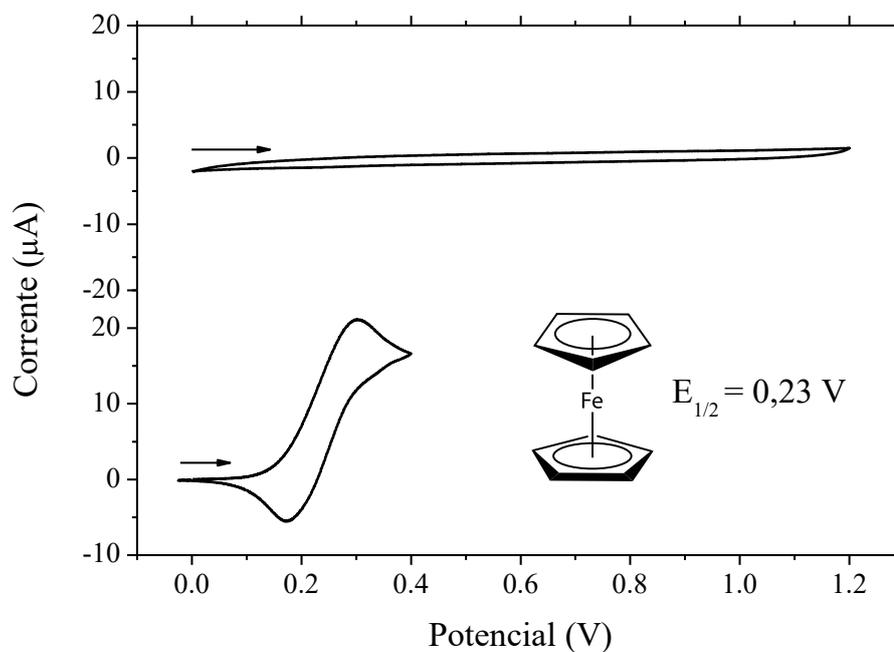
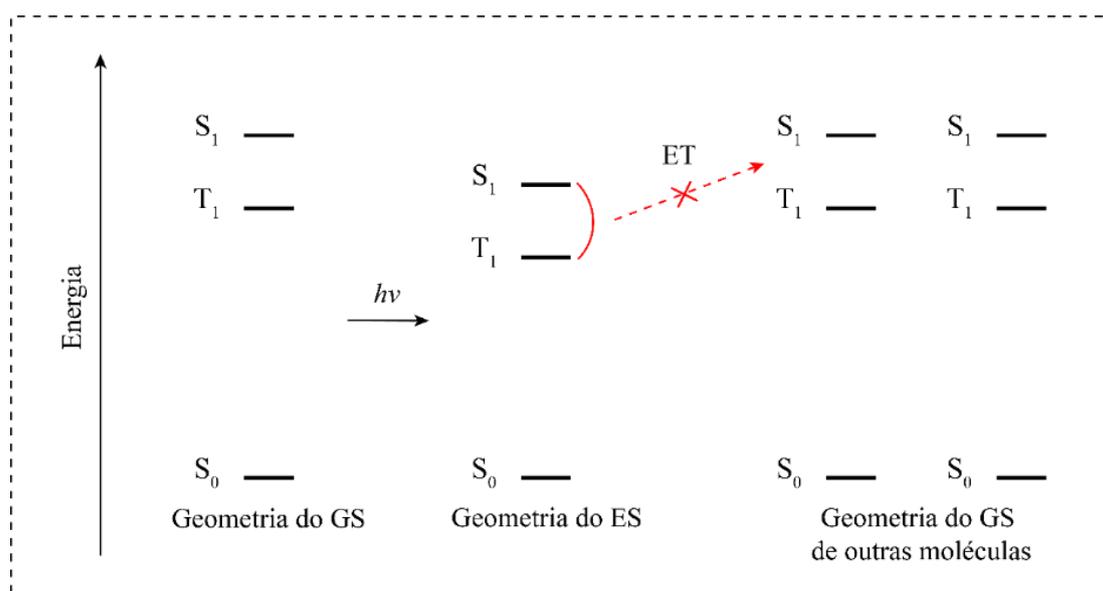


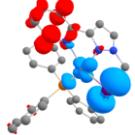
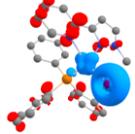
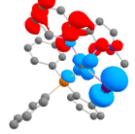
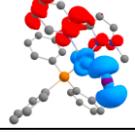
Figura 136 – Mecanismo de *self-trapping* para os complexos de Cu(I) .



Fonte: Adaptado de Czerwieniec, 2016.

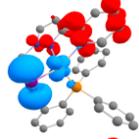
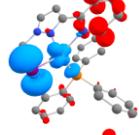
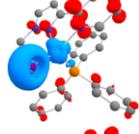
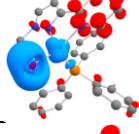
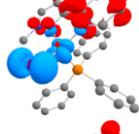
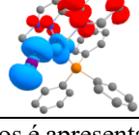
9.1 DADOS DE DFT, TD-DFT E SOC TDDFT:

Tabela 42 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **1a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,536	489	0,0309	H → L (96)	
S ₂	2,703	459	0,0011	H-1 → L (92)	
S ₃	3,030	409	0,0029	H → L+1 (93)	
S ₄	3,112	398	0,0325	H-2 → L (45) H → L+2 (44)	
S ₅	3,152	393	0,0222	H-2 → L (40) H → L+2 (53)	
T ₁	2,301	539	$3,65 \times 10^{-5}$	H → L (88)	
T ₂	2,597	478	$1,39 \times 10^{-3}$	H-1 → L (83)	
T ₃	2,900	427	$2,33 \times 10^{-4}$	H-2 → L (91)	

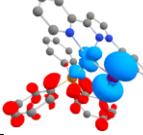
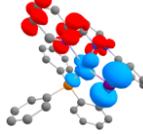
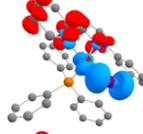
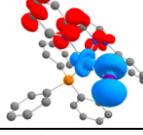
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 43 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **1b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,473	501	0,0228	H → L (96)	
S ₂	2,629	472	$4,47 \times 10^{-4}$	H-1 → L (92)	
S ₃	3,010	412	0,0014	H → L+1 (93)	
S ₄	3,060	405	0,0307	H-2 → L (51) H → L+2 (39)	
S ₅	3,106	399	0,0226	H-2 → L (34) H → L+2 (59)	
T ₁	2,280	543	$3,50 \times 10^{-5}$	H → L (91)	
T ₂	2,522	492	$7,41 \times 10^{-4}$	H-1 → L (85)	
T ₃	2,844	436	$1,49 \times 10^{-4}$	H-2 → L (92)	

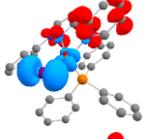
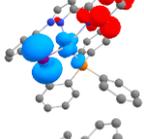
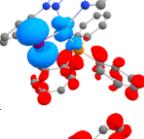
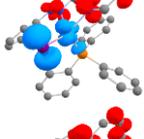
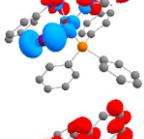
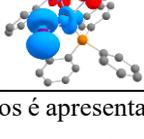
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 44 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **2a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,391	518	0,0212	H → L (92)	
S ₂	2,577	481	0,0076	H-1 → L (88)	
S ₃	2,923	424	0,0185	H-2 → L (88)	
S ₄	3,027	410	0,0077	H → L+1 (94)	
S ₅	3,198	388	0,0089	H → L+2 (98)	
T ₁	2,185	567	$5,40 \times 10^{-5}$	H → L (93)	
T ₂	2,434	509	$1,15 \times 10^{-3}$	H-1 → L (83)	
T ₃	2,768	449	$3,95 \times 10^{-4}$	H-2 → L (89)	

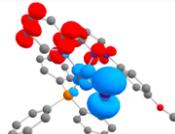
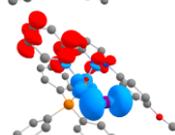
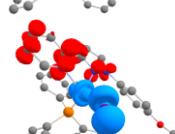
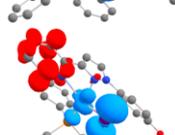
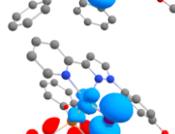
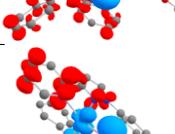
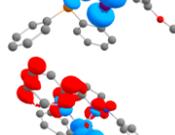
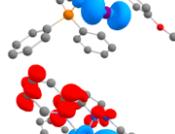
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 45 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **2b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,399	517	0,0200	H → L (92)	
S ₂	2,573	482	0,0083	H-1 → L (88)	
S ₃	2,915	425	0,0203	H-2 → L (89)	
S ₄	3,031	409	0,0075	H → L+1 (95)	
S ₅	3,209	386	0,0092	H → L+2 (97)	
T ₁	2,196	565	$5,81 \times 10^{-5}$	H → L (93)	
T ₂	2,426	511	$1,03 \times 10^{-3}$	H-1 → L (83)	
T ₃	2,758	450	$3,50 \times 10^{-4}$	H-2 → L (89)	

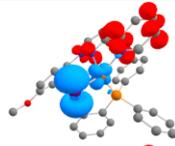
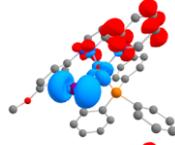
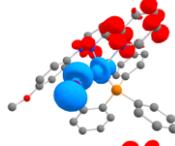
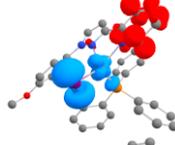
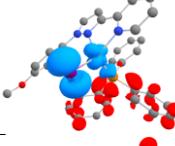
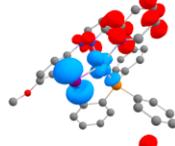
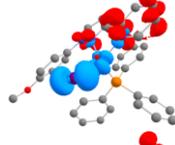
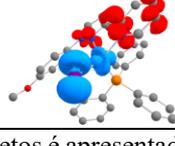
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 46 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **3a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,459	504	0,0239	H → L (93)	
S ₂	2,634	471	0,0059	H-1 → L (88)	
S ₃	2,978	416	0,0156	H-2 → L (86)	
S ₄	3,057	407	0,0068	H → L+1 (92)	
S ₅	3,188	389	0,0073	H → L+2 (98)	
T ₁	2,244	553	$5,25 \times 10^{-5}$	H → L (93)	
T ₂	2,439	497	$1,38 \times 10^{-3}$	H-1 → L (83)	
T ₃	2,826	439	$3,05 \times 10^{-4}$	H-2 → L (89)	

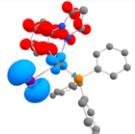
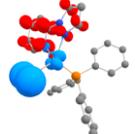
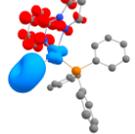
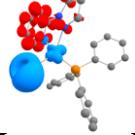
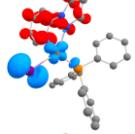
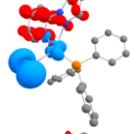
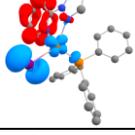
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 47 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **3b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,457	505	0,0224	H → L (92)	
S ₂	2,629	472	0,0074	H-1 → L (87)	
S ₃	2,972	417	0,0166	H-2 → L (85)	
S ₄	3,048	407	0,0072	H → L+1 (91)	
S ₅	3,205	386	0,0086	H → L+2 (97)	
T ₁	2,244	553	$6,13 \times 10^{-5}$	H → L (93)	
T ₂	2,482	500	$1,16 \times 10^{-3}$	H-1 → L (83)	
T ₃	2,815	440	$3,53 \times 10^{-4}$	H-2 → L (89)	

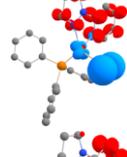
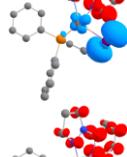
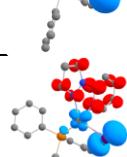
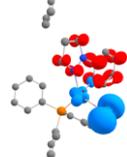
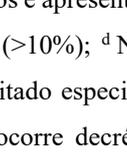
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 48 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **4a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,371	523	0,0233	H → L (97)	
S ₂	2,539	488	0,0046	H-1 → L (94)	
S ₃	2,629	461	0,0041	H → L+1 (98)	
S ₄	2,869	432	0,0266	H-2 → L (60) H-1 → L+1 (35)	
S ₅	2,954	420	0,0526	H-2 → L (34) H-1 → L+1 (58)	
T ₁	2,184	568	$7,63 \times 10^{-5}$	H → L (89)	
T ₂	2,440	508	$5,23 \times 10^{-4}$	H-1 → L (82)	
T ₃	2,655	467	$1,92 \times 10^{-3}$	H-2 → L+1 (94)	

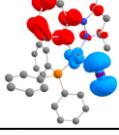
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 49 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **4b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,427	510	0,0118	H → L (96)	
S ₂	2,565	483	0,0048	H-1 → L (95)	
S ₃	2,792	444	0,0017	H → L+1 (98)	
S ₄	2,874	431	0,0691	H-2 → L (80) H-1 → L+1 (15)	
S ₅	2,965	418	0,0251	H-2 → L (13) H-1 → L+1 (80)	
T ₁	2,294	540	$1,42 \times 10^{-5}$	H → L (89)	
T ₂	2,464	503	$1,67 \times 10^{-4}$	H-1 → L (81)	
T ₃	2,617	473	$1,11 \times 10^{-3}$	H-2 → L (84)	

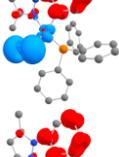
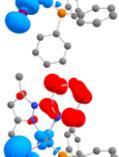
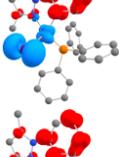
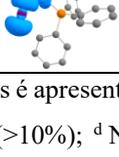
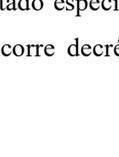
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 50 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **5a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,522	492	0,0147	H → L (96)	
S ₂	2,649	468	0,0005	H-1 → L (93)	
S ₃	2,892	429	0,0835	H-2 → L (91)	
S ₄	2,931	423	0,0031	H → L+1 (95)	
S ₅	3,116	398	0,0010	H-1 → L+1 (97)	
T ₁	2,360	526	$1,20 \times 10^{-5}$	H → L (82)	
T ₂	2,578	481	$4,69 \times 10^{-5}$	H-1 → L (86)	
T ₃	2,640	470	$2,98 \times 10^{-4}$	H-2 → L (87)	

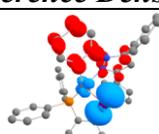
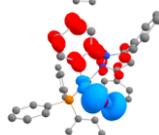
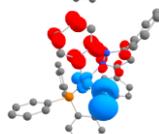
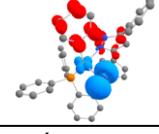
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 51 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **5b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,536	489	0,0131	H → L (97)	
S ₂	2,660	466	0,0005	H-1 → L (93)	
S ₃	2,900	427	0,0852	H-2 → L (92)	
S ₄	2,953	419	0,0015	H → L+1 (96)	
S ₅	3,129	396	0,0011	H-1 → L+1 (97)	
T ₁	2,382	521	$1,18 \times 10^{-4}$	H → L (82)	
T ₂	2,590	479	$4,37 \times 10^{-5}$	H-1 → L (86)	
T ₃	2,644	469	$2,90 \times 10^{-4}$	H-2 → L (87)	

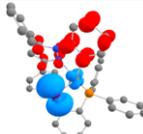
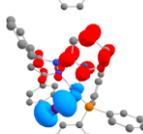
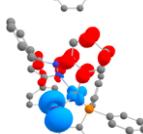
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 52 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **6a**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,589	479	0,0029	H → L (98)	
S ₂	2,673	464	0,0037	H-1 → L (96)	
S ₃	2,889	429	0,0295	H -2 → L (95)	
S ₄	3,068	404	0,0024	H → L+1 (98)	
S ₅	3,155	393	0,0077	H-1 → L+1 (94)	
T ₁	2,521	492	$1,97 \times 10^{-4}$	H → L (89)	
T ₂	2,583	480	$1,84 \times 10^{-4}$	H-1 → L (76) H-2 → L (11)	
T ₃	2,716	457	$4,09 \times 10^{-4}$	H-1 → L (14) H-2 → L (78)	

^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 53 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **6b**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,587	479	0,0023	H → L (98)	
S ₂	2,676	463	0,0035	H-1 → L (96)	
S ₃	2,906	427	0,0312	H-2 → L (95)	
S ₄	3,062	405	0,0018	H → L+1 (98)	
S ₅	3,155	393	0,0069	H-1 → L+1 (94)	
T ₁	2,526	491	$1,93 \times 10^{-4}$	H → L (95)	
T ₂	2,587	479	$1,87 \times 10^{-4}$	H-1 → L (80) H-2 → L (14)	
T ₃	2,719	456	$3,85 \times 10^{-4}$	H-1 → L (14) H-2 → L (79)	

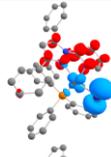
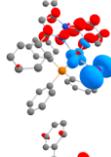
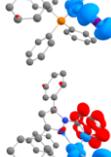
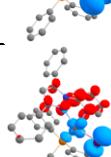
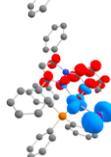
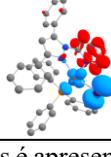
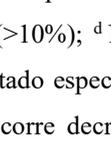
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 54 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **6c**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,451	506	0,0297	H → L (95)	
S ₂	2,670	464	0,0151	H-1 → L (90)	
S ₃	2,822	439	0,0097	H → L+1 (93)	
S ₄	2,905	427	0,0233	H-2 → L (92)	
S ₅	3,085	402	0,0082	H-1 → L+1 (86)	
T ₁	2,238	554	$6,22 \times 10^{-5}$	H → L (86)	
T ₂	2,549	486	$5,10 \times 10^{-4}$	H-1 → L (74)	
T ₃	2,768	448	$1,21 \times 10^{-4}$	H → L+1 (87)	

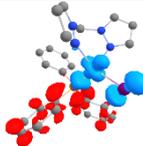
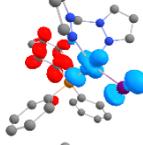
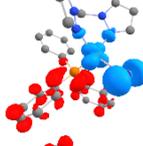
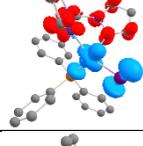
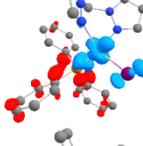
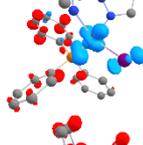
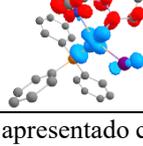
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 55 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **6d**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	2,406	515	0,0253	H → L (95)	
S ₂	2,600	477	0,0011	H-1 → L (89)	
S ₃	2,818	440	0,0036	H → L+1 (93)	
S ₄	2,956	420	0,0224	H-2 → L (88)	
S ₅	3,105	399	0,0078	H-1 → L+1 (83)	
T ₁	2,198	564	$1,56 \times 10^{-5}$	H → L (90)	
T ₂	2,491	498	$2,10 \times 10^{-3}$	H-1 → L (81)	
T ₃	2,777	447	$1,51 \times 10^{-4}$	H → L+1 (88)	

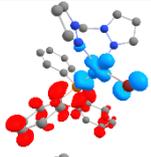
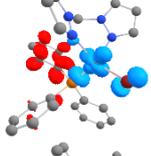
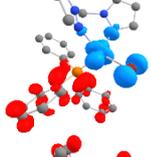
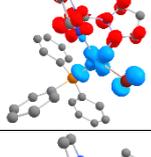
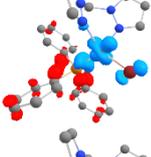
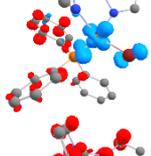
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 56 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo 7.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	3,589	345	0,0157	H → L (98)	
S ₂	3,934	315	0,0402	H → L+2 (56) H → L+1 (38)	
S ₃	3,989	311	0,1604	H → L+1 (57) H → L+2 (38)	
S ₄	4,056	306	0,0002	H-1 → L (91)	
S ₅	4,128	300	0,0642	H → L+4 (52) H → L+3 (35)	
T ₁	3,423	363	$1,62 \times 10^{-5}$	H → L (60) H → L+1 (26)	
T ₂	3,559	349	$2,22 \times 10^{-5}$	H → L+1 (48) H → L (32)	
T ₃	3,747	331	$1,59 \times 10^{-5}$	H → L+2 (81)	
T ₄	3,924	316	$4,11 \times 10^{-4}$	H → L+4 (59) H → L+3 (23)	

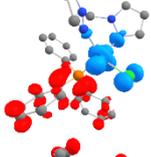
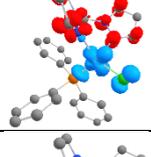
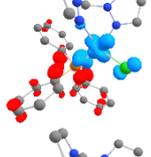
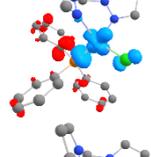
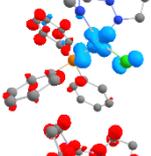
^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 57 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **8**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT <i>Difference Densities</i> ^d
	eV	nm			
S ₁	3,585	346	0,0140	H → L (98)	
S ₂	3,906	317	0,0597	H → L+1 (60) H → L+2 (35)	
S ₃	3,979	312	0,1261	H → L+2 (58) H → L+1 (36)	
S ₄	4,111	302	0,0012	H-1 → L (90)	
S ₅	4,125	301	0,0767	H → L+4 (58) H → L+3 (29)	
T ₁	3,41	364	$7,55 \times 10^{-6}$	H → L (55) H → L+1 (30)	
T ₂	3,54	350	$3,21 \times 10^{-6}$	H → L+1 (46) H → L (36)	
T ₃	3,73	333	$1,74 \times 10^{-5}$	H → L+2 (81)	
T ₄	3,88	320	$3,44 \times 10^{-5}$	H → L+4 (65) H → L+3 (16)	

^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Tabela 58 – Dados para as excitações verticais do TD-DFT calculadas no nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f), para o complexo **9**.

Estado ^a	Energia		f^b	Configuração (%) ^c	TD-DFT Difference Densities ^d
	eV	nm			
S ₁	3,563	348	0,0113	H → L (98)	
S ₂	3,898	318	0,0280	H → L+2 (74) H → L+1 (21)	
S ₃	3,947	314	0,1385	H → L+1 (74) H → L+2 (20)	
S ₄	4,089	303	0,0003	H-1 → L (90)	
S ₅	4,101	302	0,0814	H → L+4 (63) H → L+3 (25)	
T ₁	3,39	366	$1,56 \times 10^{-5}$	H → L (56) H → L+1 (31)	
T ₂	3,52	352	$2,77 \times 10^{-6}$	H → L+1 (47) H → L (36)	
T ₃	3,69	335	$2,73 \times 10^{-5}$	H → L+2 (86)	
T ₄	3,85	322	$3,81 \times 10^{-5}$	H → L+4 (69) H → L+3 (13)	

^a Estados verticais tendo a geometria do S₀ como referência; ^b f para os estados tripletos é apresentado como a média dos subestados x, y e z; ^c Transições com maior contribuição percentual (>10%); ^d No *plot* da diferença de densidade para o TD-DFT entre o estado fundamental e o estado excitado especificado, os hidrogênios estão omitidos para maior clareza e a região em azul indica onde ocorre decréscimo da densidade eletrônica e a região vermelha onde ocorre o acréscimo.

Figura 137 - Geometria otimizada do estado fundamental para ambos isômeros **6c** e **6d** obtidas com DFT ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

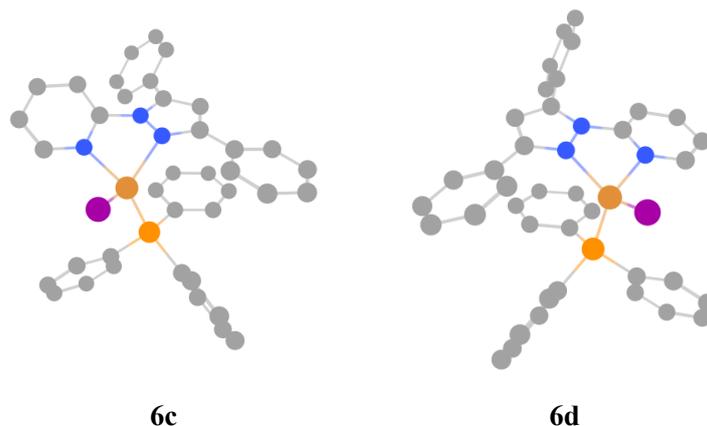


Tabela 59 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação e índice geométrico τ_4 para a geometria otimizada do estado S_0 para ambos isômeros **6c** e **6d** ao nível de teoria ZORA-PBE0/def2-TZVP(-f).

	6c	6d
Cu-P	2,2025	2,2046
Cu-I	2,5411	2,5321
Cu-N _{diazol}	2,1418	2,0889
Cu-N _{py}	2,1088	2,1093
P-Cu-I	121,45	121,17
N _{diazol} -Cu-P	103,06	103,09
N _{py} -Cu-P	117,49	107,13
N _{diazol} -Cu-N _{py}	76,43	75,82
N _{diazol} -Cu-I	125,47	127,41
N _{py} -Cu-I	105,11	112,32
τ_4	0,802	0,790

9.2 DADOS CRISTALOGRAFICOS:

Tabela 60 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 1.

Empirical formula	$C_{27}H_{24}CuIN_3P$ [+ solvent]
Formula weight	611,90
Temperature	150(2) K
Wavelength	0,71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9,0460(10)$ Å $b = 14,9018(17)$ Å $c = 22,398(3)$ Å $\beta = 98,696(2)^\circ$
Volume	2984,6(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1,362 Mg/m ³
Absorption coefficient	1,837 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size	0,360 x 0,100 x 0,080 mm ³
Theta range for data collection	1,647 to 30,017°,
Index ranges	$-12 \leq h \leq 10$, $-20 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$
Reflections collected	28144
Independent reflections	8616 [R(int) = 0,0444]
Completeness to theta = 25,242°	99,9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max, and min, transmission	0,7460 and 0,6229
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8616 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1,015
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0597, wR2 = 0,1307
R indices (all data)	R1 = 0,0984, wR2 = 0,1501
Extinction coefficient	n/a
Largest diff, peak and hole	3,235 and -3,073 e, Å ⁻³

Tabela 61 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 1.

Cu(1)-N(1)	2,069(4)	P(1)-C(41)	1,823(5)
Cu(1)-N(12)	2,121(4)	C(21)-C(22)	1,394(6)
Cu(1)-P(1)	2,2061(12)	C(21)-C(26)	1,394(7)
Cu(1)-I(1)	2,6065(7)	C(22)-C(23)	1,388(7)
N(1)-N(2)	1,312(7)	C(23)-C(24)	1,377(9)
N(1)-C(5)	1,346(7)	C(24)-C(25)	1,373(9)
N(2)-C(6)	1,353(9)	C(25)-C(26)	1,394(8)
N(2)-C(3)	1,426(9)	C(31)-C(36)	1,384(7)
C(3)-C(4)	1,337(10)	C(31)-C(32)	1,387(6)
C(4)-C(5)	1,409(7)	C(32)-C(33)	1,391(8)
C(5)-C(11)	1,449(9)	C(33)-C(34)	1,380(8)
C(11)-N(12)	1,340(7)	C(34)-C(35)	1,384(7)
C(11)-C(16)	1,386(8)	C(35)-C(36)	1,390(7)
N(12)-C(13)	1,378(9)	C(41)-C(42)	1,385(7)
C(13)-C(14)	1,333(9)	C(41)-C(46)	1,387(7)
C(14)-C(15)	1,366(10)	C(42)-C(43)	1,399(8)
C(15)-C(16)	1,385(10)	C(43)-C(44)	1,370(10)
P(1)-C(31)	1,820(5)	C(44)-C(45)	1,378(10)
P(1)-C(21)	1,821(5)	C(45)-C(46)	1,385(8)
N(1)-Cu(1)-N(12)	78,03(18)	C(3)-C(4)-C(5)	105,7(6)
N(1)-Cu(1)-P(1)	122,31(11)	N(1)-C(5)-C(4)	112,1(6)
N(12)-Cu(1)-P(1)	111,64(11)	N(1)-C(5)-C(11)	117,8(5)
N(1)-Cu(1)-I(1)	106,35(12)	C(4)-C(5)-C(11)	130,0(5)
N(12)-Cu(1)-I(1)	112,78(11)	N(12)-C(11)-C(16)	120,4(6)
P(1)-Cu(1)-I(1)	118,85(4)	N(12)-C(11)-C(5)	114,7(5)
N(2)-N(1)-C(5)	104,2(5)	C(16)-C(11)-C(5)	124,8(5)
N(2)-N(1)-Cu(1)	141,2(4)	C(11)-N(12)-C(13)	116,9(5)
C(5)-N(1)-Cu(1)	114,6(4)	C(11)-N(12)-Cu(1)	114,7(4)
N(1)-N(2)-C(6)	119,5(6)	C(13)-N(12)-Cu(1)	128,3(4)
N(1)-N(2)-C(3)	112,5(6)	C(14)-C(13)-N(12)	127,2(8)
C(6)-N(2)-C(3)	127,9(6)	C(13)-C(14)-C(15)	113,7(8)

C(4)-C(3)-N(2)	105,5(6)	C(14)-C(15)-C(16)	123,5(8)
C(15)-C(16)-C(11)	118,2(6)	C(36)-C(31)-P(1)	116,9(3)
C(31)-P(1)-C(21)	104,0(2)	C(32)-C(31)-P(1)	124,0(4)
C(31)-P(1)-C(41)	102,1(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119,7(5)
C(21)-P(1)-C(41)	102,8(2)	C(34)-C(33)-C(32)	121,3(5)
C(31)-P(1)-Cu(1)	116,42(14)	C(33)-C(34)-C(35)	118,9(5)
C(21)-P(1)-Cu(1)	116,47(15)	C(34)-C(35)-C(36)	120,2(5)
C(41)-P(1)-Cu(1)	113,12(15)	C(31)-C(36)-C(35)	120,8(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118,6(5)	C(42)-C(41)-C(46)	119,0(5)
C(22)-C(21)-P(1)	123,9(4)	C(42)-C(41)-P(1)	123,3(4)
C(26)-C(21)-P(1)	117,6(3)	C(46)-C(41)-P(1)	117,7(4)
C(23)-C(22)-C(21)	120,6(5)	C(41)-C(42)-C(43)	120,2(6)
C(24)-C(23)-C(22)	119,9(5)	C(44)-C(43)-C(42)	119,9(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120,7(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120,3(6)
C(24)-C(25)-C(26)	119,6(6)	C(44)-C(45)-C(46)	119,9(6)
C(25)-C(26)-C(21)	120,6(5)	C(45)-C(46)-C(41)	120,6(6)
C(36)-C(31)-C(32)	119,1(5)		

Tabela 62 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo **2**.

Empirical formula	$C_{32}H_{26}CuIN_3P$
Formula weight	673,97
Temperature	200(2) K
Wavelength	0,71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 25,4203(15) Å b = 9,3752(5) Å c = 24,4816(16) Å $\beta = 91,257(2)^\circ$
Volume	5833,1(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1,535 Mg/m ³
Absorption coefficient	1,888 mm ⁻¹
F(000)	2688
Crystal size	0,300 x 0,200 x 0,080 mm ³
Theta range for data collection	1,603 to 29,218°,
Index ranges	$-34 \leq h \leq 34, -8 \leq k \leq 12, -33 \leq l \leq 33$
Reflections collected	33330
Independent reflections	7848 [R(int) = 0,0579]
Completeness to theta = 25,242°	99,8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max, and min, transmission	0,7458 and 0,5513
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7848 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F ²	1,128
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0550, wR2 = 0,1102
R indices (all data)	R1 = 0,0778, wR2 = 0,1198
Extinction coefficient	n/a
Largest diff, peak and hole	1,804 and -1,043 e, Å ⁻³

Tabela 63 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo **2**.

Cu(1)-N(1)	2,062(3)	N(2)-C(3)	1,356(5)
Cu(1)-N(12)	2,116(3)	N(2)-C(6)	1,436(5)
Cu(1)-P(1)	2,1968(11)	C(3)-C(4)	1,367(6)
Cu(1)-I(1)	2,6127(6)	C(4)-C(5)	1,392(6)
N(1)-C(5)	1,345(5)	C(5)-C(12)	1,463(6)
N(1)-N(2)	1,351(5)	C(6)-C(7)	1,379(6)
C(6)-C(11)	1,382(6)	C(22)-C(23)	1,398(8)
C(7)-C(8)	1,395(6)	C(23)-C(24)	1,367(9)
C(8)-C(9)	1,375(7)	C(24)-C(25)	1,376(9)
C(9)-C(10)	1,369(8)	C(25)-C(26)	1,393(7)
C(10)-C(11)	1,396(7)	C(31)-C(32)	1,379(7)
C(12)-N(12)	1,346(5)	C(31)-C(36)	1,393(6)
C(12)-C(16)	1,396(5)	C(32)-C(33)	1,375(8)
N(12)-C(13)	1,345(5)	C(33)-C(34)	1,372(9)
C(13)-C(14)	1,387(6)	C(34)-C(35)	1,369(9)
C(14)-C(15)	1,375(7)	C(35)-C(36)	1,389(8)
C(15)-C(16)	1,390(6)	C(41)-C(46)	1,381(7)
P(1)-C(41)	1,822(4)	C(41)-C(42)	1,383(7)
P(1)-C(31)	1,831(5)	C(42)-C(43)	1,393(7)
P(1)-C(21)	1,834(4)	C(43)-C(44)	1,367(10)
C(21)-C(22)	1,379(6)	C(44)-C(45)	1,363(10)
C(21)-C(26)	1,382(6)	C(45)-C(46)	1,394(7)
N(1)-Cu(1)-N(12)	78,32(13)	C(7)-C(6)-C(11)	121,4(4)
N(1)-Cu(1)-P(1)	120,58(9)	C(7)-C(6)-N(2)	119,3(4)
N(12)-Cu(1)-P(1)	120,43(10)	C(11)-C(6)-N(2)	119,3(4)
N(1)-Cu(1)-I(1)	112,52(9)	C(6)-C(7)-C(8)	119,0(4)
N(12)-Cu(1)-I(1)	102,98(10)	C(9)-C(8)-C(7)	120,3(5)
P(1)-Cu(1)-I(1)	115,60(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120,0(4)
C(5)-N(1)-N(2)	105,0(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121,0(5)
C(5)-N(1)-Cu(1)	115,1(3)	C(6)-C(11)-C(10)	118,4(5)
N(2)-N(1)-Cu(1)	139,0(2)	N(12)-C(12)-C(16)	122,3(4)

N(1)-N(2)-C(3)	111,5(3)	N(12)-C(12)-C(5)	114,8(3)
N(1)-N(2)-C(6)	119,8(3)	C(16)-C(12)-C(5)	122,8(4)
C(3)-N(2)-C(6)	128,7(4)	C(13)-N(12)-C(12)	118,2(3)
N(2)-C(3)-C(4)	107,1(4)	C(13)-N(12)-Cu(1)	127,1(3)
C(3)-C(4)-C(5)	105,6(4)	C(12)-N(12)-Cu(1)	114,5(3)
N(1)-C(5)-C(4)	110,8(4)	N(12)-C(13)-C(14)	123,0(4)
N(1)-C(5)-C(12)	116,7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118,3(4)
C(4)-C(5)-C(12)	132,5(4)	C(14)-C(15)-C(16)	120,0(4)
C(15)-C(16)-C(12)	118,1(4)	C(36)-C(31)-P(1)	122,4(4)
C(41)-P(1)-C(31)	101,47(19)	C(33)-C(32)-C(31)	120,2(5)
C(41)-P(1)-Cu(1)	117,21(15)	C(34)-C(33)-C(32)	121,3(6)
C(31)-P(1)-Cu(1)	118,23(15)	C(35)-C(34)-C(33)	119,4(5)
C(21)-P(1)-Cu(1)	109,66(13)	C(34)-C(35)-C(36)	119,9(5)
C(22)-C(21)-C(26)	118,9(4)	C(35)-C(36)-C(31)	120,7(5)
C(22)-C(21)-P(1)	124,1(4)	C(46)-C(41)-C(42)	118,8(4)
C(26)-C(21)-P(1)	116,9(3)	C(46)-C(41)-P(1)	124,3(4)
C(21)-C(22)-C(23)	119,6(5)	C(42)-C(41)-P(1)	116,9(4)
C(24)-C(23)-C(22)	121,0(5)	C(41)-C(42)-C(43)	120,4(6)
C(23)-C(24)-C(25)	119,9(5)	C(44)-C(43)-C(42)	120,4(6)
C(24)-C(25)-C(26)	119,2(6)	C(45)-C(44)-C(43)	119,4(5)
C(21)-C(26)-C(25)	121,4(5)	C(44)-C(45)-C(46)	121,1(6)
C(32)-C(31)-C(36)	118,4(5)	C(41)-C(46)-C(45)	119,8(6)
C(32)-C(31)-P(1)	119,2(4)		

Tabela 64 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 5.

Empirical formula	C30 H28 Cl6 Cu I N3 P
Formula weight	864.66
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 13.643(8) Å b = 9.680(6) Å c = 26.513(15) Å β = 97.121(7)°.
Volume	3474(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.653 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.050 mm ⁻¹
F(000)	1712
Crystal size	0.380 x 0.200 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	1.548 to 34.357°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -42 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	99518
Independent reflections	29101 [R(int) = 0.0196]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.5661
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	29101 / 1 / 761
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0856
R indices (all data)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0892
Absolute structure parameter	0.5
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.313 and -0.857 e.Å ⁻³

Tabela 65 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo **5**.

Cu(1)-N(1)	2.044(3)	C(8)-N(9)	1.349(4)
Cu(1)-N(9)	2.114(3)	C(8)-C(13)	1.398(5)
Cu(1)-P(1)	2.1913(12)	N(9)-C(10)	1.350(5)
Cu(1)-I(1)	2.6721(12)	C(10)-C(11)	1.383(6)
N(1)-C(5)	1.334(4)	C(10)-H(10)	0.9500
N(1)-N(2)	1.377(4)	C(11)-C(12)	1.392(7)
N(2)-C(3)	1.381(4)	C(11)-H(11)	0.9500
N(2)-C(8)	1.404(5)	C(12)-C(13)	1.385(6)
C(3)-C(4)	1.374(6)	C(12)-H(12)	0.9500
C(3)-C(6)	1.500(6)	C(13)-H(13)	0.9500
C(4)-C(5)	1.413(5)	P(1)-C(31)	1.825(4)
C(4)-H(4)	0.9500	P(1)-C(41)	1.836(3)
C(5)-C(7)	1.482(6)	P(1)-C(21)	1.836(3)
C(6)-H(6A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.396(5)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(21)-C(26)	1.407(5)
C(6)-H(6C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.397(6)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
C(7)-H(7B)	0.9800	C(23)-C(24)	1.397(7)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.376(7)	C(42)-H(42)	0.9500
C(24)-H(24)	0.9500	C(43)-C(44)	1.374(7)
C(25)-C(26)	1.396(5)	C(43)-H(43)	0.9500
C(25)-H(25)	0.9500	C(44)-C(45)	1.391(7)
C(26)-H(26)	0.9500	C(44)-H(44)	0.9500
C(31)-C(32)	1.393(5)	C(45)-C(46)	1.402(6)
C(31)-C(36)	1.403(5)	C(45)-H(45)	0.9500
C(32)-C(33)	1.387(6)	C(46)-H(46)	0.9500
C(32)-H(32)	0.9500	Cu(2)-N(51)	2.049(3)
C(33)-C(34)	1.385(7)	Cu(2)-N(59)	2.120(3)
C(33)-H(33)	0.9500	Cu(2)-P(2)	2.1961(12)
C(34)-C(35)	1.383(7)	Cu(2)-I(2)	2.6429(12)
C(34)-H(34)	0.9500	N(51)-C(55)	1.327(5)
C(35)-C(36)	1.393(5)	N(51)-N(52)	1.381(4)
C(35)-H(35)	0.9500	N(52)-C(53)	1.385(4)
C(36)-H(36)	0.9500	N(52)-C(58)	1.412(5)
C(41)-C(42)	1.391(5)	C(53)-C(54)	1.370(6)
C(41)-C(46)	1.399(5)	C(53)-C(56)	1.496(5)
C(42)-C(43)	1.409(6)	C(54)-C(55)	1.413(5)

C(54)-H(54)	0.9500	P(2)-C(81)	1.833(3)
C(55)-C(57)	1.493(6)	P(2)-C(91)	1.835(4)
C(56)-H(56A)	0.9800	C(71)-C(76)	1.394(5)
C(56)-H(56B)	0.9800	C(71)-C(72)	1.401(5)
C(56)-H(56C)	0.9800	C(72)-C(73)	1.390(6)
C(57)-H(57A)	0.9800	C(72)-H(72)	0.9500
C(57)-H(57B)	0.9800	C(73)-C(74)	1.391(7)
C(57)-H(57C)	0.9800	C(73)-H(73)	0.9500
C(58)-N(59)	1.342(4)	C(74)-C(75)	1.405(7)
C(58)-C(63)	1.402(5)	C(74)-H(74)	0.9500
N(59)-C(60)	1.340(5)	C(75)-C(76)	1.405(5)
C(60)-C(61)	1.386(6)	C(75)-H(75)	0.9500
C(60)-H(60)	0.9500	C(76)-H(76)	0.9500
C(61)-C(62)	1.391(7)	C(81)-C(82)	1.400(4)
C(61)-H(61)	0.9500	C(81)-C(86)	1.402(5)
C(62)-C(63)	1.376(6)	C(82)-C(83)	1.391(5)
C(62)-H(62)	0.9500	C(82)-H(82)	0.9500
C(63)-H(63)	0.9500	C(83)-C(84)	1.389(6)
P(2)-C(71)	1.831(3)	C(83)-H(83)	0.9500
C(84)-C(85)	1.398(5)	C(1S)-Cl(1)	1.744(5)
C(84)-H(84)	0.9500	C(1S)-Cl(3)	1.745(6)
C(85)-C(86)	1.392(5)	C(1S)-Cl(2)	1.750(6)
C(85)-H(85)	0.9500	C(1S)-H(1S)	1.0000
C(86)-H(86)	0.9500	C(2S)-Cl(6)	1.759(5)
C(91)-C(92)	1.395(5)	C(2S)-Cl(5)	1.761(5)
C(91)-C(96)	1.400(5)	C(2S)-Cl(4)	1.768(5)
C(92)-C(93)	1.394(5)	C(2S)-H(2S)	1.0000
C(92)-H(92)	0.9500	C(3S)-Cl(7)	1.744(5)
C(93)-C(94)	1.391(6)	C(3S)-Cl(8)	1.755(5)
C(93)-H(93)	0.9500	C(3S)-Cl(9)	1.775(5)
C(94)-C(95)	1.388(6)	C(3S)-H(3S)	1.0000
C(94)-H(94)	0.9500	C(4S)-Cl(11)	1.754(8)
C(95)-C(96)	1.393(5)	C(4S)-Cl(12)	1.767(8)
C(95)-H(95)	0.9500	C(4S)-Cl(10)	1.774(9)
C(96)-H(96)	0.9500		
N(1)-Cu(1)-N(9)	77.85(12)	N(1)-C(5)-C(7)	120.1(3)
N(1)-Cu(1)-P(1)	134.27(9)	C(4)-C(5)-C(7)	129.7(3)

N(9)-Cu(1)-P(1)	120.51(9)	C(3)-C(6)-H(6A)	109.5
N(1)-Cu(1)-I(1)	103.73(9)	C(3)-C(6)-H(6B)	109.5
N(9)-Cu(1)-I(1)	109.53(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
P(1)-Cu(1)-I(1)	107.20(5)	C(3)-C(6)-H(6C)	109.5
C(5)-N(1)-N(2)	105.9(3)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(5)-N(1)-Cu(1)	136.6(2)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
N(2)-N(1)-Cu(1)	113.0(2)	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5
N(1)-N(2)-C(3)	111.1(3)	C(5)-C(7)-H(7B)	109.5
N(1)-N(2)-C(8)	117.3(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(3)-N(2)-C(8)	131.6(3)	C(5)-C(7)-H(7C)	109.5
C(4)-C(3)-N(2)	105.9(3)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
C(4)-C(3)-C(6)	128.8(3)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
N(2)-C(3)-C(6)	125.1(4)	N(9)-C(8)-C(13)	122.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	106.9(3)	N(9)-C(8)-N(2)	114.1(3)
C(3)-C(4)-H(4)	126.5	C(13)-C(8)-N(2)	123.2(3)
C(5)-C(4)-H(4)	126.5	C(8)-N(9)-C(10)	117.5(3)
N(1)-C(5)-C(4)	110.2(3)	C(8)-N(9)-Cu(1)	114.5(2)
C(10)-N(9)-Cu(1)	127.5(3)	C(22)-C(21)-C(26)	119.3(3)
N(9)-C(10)-C(11)	123.5(4)	C(22)-C(21)-P(1)	118.2(3)
N(9)-C(10)-H(10)	118.3	C(26)-C(21)-P(1)	122.5(3)
C(11)-C(10)-H(10)	118.3	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	118.3(4)	C(21)-C(22)-H(22)	119.8
C(10)-C(11)-H(11)	120.9	C(23)-C(22)-H(22)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	120.9	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(4)	C(24)-C(23)-H(23)	120.2
C(13)-C(12)-H(12)	120.2	C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(11)-C(12)-H(12)	120.2	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(4)
C(12)-C(13)-C(8)	118.4(4)	C(25)-C(24)-H(24)	119.9
C(12)-C(13)-H(13)	120.8	C(23)-C(24)-H(24)	119.9
C(8)-C(13)-H(13)	120.8	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(4)
C(31)-P(1)-C(41)	102.84(16)	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(31)-P(1)-C(21)	102.81(15)	C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(41)-P(1)-C(21)	102.33(16)	C(25)-C(26)-C(21)	119.7(4)
C(31)-P(1)-Cu(1)	116.93(12)	C(25)-C(26)-H(26)	120.1
C(41)-P(1)-Cu(1)	116.95(11)	C(21)-C(26)-H(26)	120.1
C(21)-P(1)-Cu(1)	112.99(11)	C(32)-C(31)-C(36)	118.4(3)
C(32)-C(31)-P(1)	117.3(3)	C(46)-C(41)-P(1)	118.9(3)
C(36)-C(31)-P(1)	124.2(3)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0(4)

C(33)-C(32)-C(31)	121.4(4)	C(41)-C(42)-H(42)	120.0
C(33)-C(32)-H(32)	119.3	C(43)-C(42)-H(42)	120.0
C(31)-C(32)-H(32)	119.3	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(4)
C(34)-C(33)-C(32)	119.6(4)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(34)-C(33)-H(33)	120.2	C(42)-C(43)-H(43)	119.8
C(32)-C(33)-H(33)	120.2	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(4)
C(35)-C(34)-C(33)	120.2(4)	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
C(35)-C(34)-H(34)	119.9	C(45)-C(44)-H(44)	120.0
C(33)-C(34)-H(34)	119.9	C(44)-C(45)-C(46)	119.9(4)
C(34)-C(35)-C(36)	120.3(4)	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(46)-C(45)-H(45)	120.0
C(36)-C(35)-H(35)	119.8	C(41)-C(46)-C(45)	120.3(4)
C(35)-C(36)-C(31)	120.1(4)	C(41)-C(46)-H(46)	119.8
C(35)-C(36)-H(36)	119.9	C(45)-C(46)-H(46)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.9	N(51)-Cu(2)-N(59)	77.63(12)
C(42)-C(41)-C(46)	119.2(3)	N(51)-Cu(2)-P(2)	128.20(9)
C(42)-C(41)-P(1)	121.9(3)	N(59)-Cu(2)-P(2)	121.03(9)
N(51)-Cu(2)-I(2)	108.07(9)	C(53)-C(56)-H(56B)	109.5
N(59)-Cu(2)-I(2)	109.34(9)	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5
P(2)-Cu(2)-I(2)	108.82(5)	C(53)-C(56)-H(56C)	109.5
C(55)-N(51)-N(52)	106.2(3)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5
C(55)-N(51)-Cu(2)	137.3(2)	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5
N(52)-N(51)-Cu(2)	113.5(2)	C(55)-C(57)-H(57A)	109.5
N(51)-N(52)-C(53)	110.3(3)	C(55)-C(57)-H(57B)	109.5
N(51)-N(52)-C(58)	117.2(3)	H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5
C(53)-N(52)-C(58)	132.5(3)	C(55)-C(57)-H(57C)	109.5
C(54)-C(53)-N(52)	106.4(3)	H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5
C(54)-C(53)-C(56)	128.8(3)	H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
N(52)-C(53)-C(56)	124.7(4)	N(59)-C(58)-C(63)	123.2(3)
C(53)-C(54)-C(55)	106.6(3)	N(59)-C(58)-N(52)	114.2(3)
C(53)-C(54)-H(54)	126.7	C(63)-C(58)-N(52)	122.5(3)
C(55)-C(54)-H(54)	126.7	C(58)-N(59)-C(60)	117.8(3)
N(51)-C(55)-C(54)	110.4(3)	C(58)-N(59)-Cu(2)	115.0(2)
N(51)-C(55)-C(57)	119.8(3)	C(60)-N(59)-Cu(2)	126.9(3)
C(54)-C(55)-C(57)	129.8(3)	N(59)-C(60)-C(61)	123.2(4)
C(53)-C(56)-H(56A)	109.5	N(59)-C(60)-H(60)	118.4
C(61)-C(60)-H(60)	118.4	C(73)-C(72)-C(71)	120.8(4)
C(60)-C(61)-C(62)	117.9(4)	C(73)-C(72)-H(72)	119.6

C(60)-C(61)-H(61)	121.0	C(71)-C(72)-H(72)	119.6
C(62)-C(61)-H(61)	121.0	C(74)-C(73)-C(72)	120.1(4)
C(63)-C(62)-C(61)	120.3(4)	C(74)-C(73)-H(73)	119.9
C(63)-C(62)-H(62)	119.8	C(72)-C(73)-H(73)	119.9
C(61)-C(62)-H(62)	119.8	C(73)-C(74)-C(75)	120.0(4)
C(62)-C(63)-C(58)	117.5(4)	C(73)-C(74)-H(74)	120.0
C(62)-C(63)-H(63)	121.2	C(75)-C(74)-H(74)	120.0
C(58)-C(63)-H(63)	121.2	C(76)-C(75)-C(74)	119.2(4)
C(71)-P(2)-C(81)	101.70(15)	C(76)-C(75)-H(75)	120.4
C(71)-P(2)-C(91)	105.47(15)	C(74)-C(75)-H(75)	120.4
C(81)-P(2)-C(91)	102.23(15)	C(71)-C(76)-C(75)	120.9(4)
C(71)-P(2)-Cu(2)	113.40(11)	C(71)-C(76)-H(76)	119.6
C(81)-P(2)-Cu(2)	117.27(11)	C(75)-C(76)-H(76)	119.6
C(91)-P(2)-Cu(2)	115.09(11)	C(82)-C(81)-C(86)	118.9(3)
C(76)-C(71)-C(72)	118.9(3)	C(82)-C(81)-P(2)	122.9(2)
C(76)-C(71)-P(2)	124.6(3)	C(86)-C(81)-P(2)	118.2(2)
C(72)-C(71)-P(2)	116.5(3)	C(83)-C(82)-C(81)	120.5(3)
C(83)-C(82)-H(82)	119.7	C(91)-C(92)-H(92)	119.6
C(81)-C(82)-H(82)	119.7	C(94)-C(93)-C(92)	119.6(4)
C(84)-C(83)-C(82)	120.3(3)	C(94)-C(93)-H(93)	120.2
C(84)-C(83)-H(83)	119.8	C(92)-C(93)-H(93)	120.2
C(82)-C(83)-H(83)	119.8	C(95)-C(94)-C(93)	120.5(4)
C(83)-C(84)-C(85)	119.7(3)	C(95)-C(94)-H(94)	119.8
C(83)-C(84)-H(84)	120.2	C(93)-C(94)-H(94)	119.8
C(85)-C(84)-H(84)	120.2	C(94)-C(95)-C(96)	119.7(4)
C(86)-C(85)-C(84)	120.2(3)	C(94)-C(95)-H(95)	120.1
C(86)-C(85)-H(85)	119.9	C(96)-C(95)-H(95)	120.1
C(84)-C(85)-H(85)	119.9	C(95)-C(96)-C(91)	120.6(4)
C(85)-C(86)-C(81)	120.4(3)	C(95)-C(96)-H(96)	119.7
C(85)-C(86)-H(86)	119.8	C(91)-C(96)-H(96)	119.7
C(81)-C(86)-H(86)	119.8	Cl(1)-C(1S)-Cl(3)	111.8(3)
C(92)-C(91)-C(96)	118.9(3)	Cl(1)-C(1S)-Cl(2)	110.6(3)
C(92)-C(91)-P(2)	123.6(3)	Cl(3)-C(1S)-Cl(2)	110.3(3)
C(96)-C(91)-P(2)	117.5(3)	Cl(1)-C(1S)-H(1S)	108.0
C(93)-C(92)-C(91)	120.7(4)	Cl(3)-C(1S)-H(1S)	108.0
C(93)-C(92)-H(92)	119.6	Cl(2)-C(1S)-H(1S)	108.0
Cl(6)-C(2S)-Cl(5)	110.1(3)	Cl(7)-C(3S)-H(3S)	108.3
Cl(6)-C(2S)-Cl(4)	111.3(3)	Cl(8)-C(3S)-H(3S)	108.3

Cl(5)-C(2S)-Cl(4)	109.6(3)	Cl(9)-C(3S)-H(3S)	108.3
Cl(6)-C(2S)-H(2S)	108.6	Cl(11)-C(4S)-Cl(12)	110.7(5)
Cl(5)-C(2S)-H(2S)	108.6	Cl(11)-C(4S)-Cl(10)	108.9(4)
Cl(4)-C(2S)-H(2S)	108.6	Cl(12)-C(4S)-Cl(10)	109.6(4)
Cl(7)-C(3S)-Cl(8)	110.4(3)	Cl(11)-C(4S)-H(4S)	109.2
Cl(7)-C(3S)-Cl(9)	111.7(3)	Cl(12)-C(4S)-H(4S)	109.2
Cl(8)-C(3S)-Cl(9)	109.8(2)	Cl(10)-C(4S)-H(4S)	109.2

Tabela 66 – Dados para o cristal e refinamento da estrutura do complexo 7.

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₃ Br Cu N ₄ P
Formula weight	553.89
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 8.1973(8) Å b = 9.2160(9) Å c = 17.2137(15) Å α = 90.562(2)° β = 93.400(2)° γ = 115.347(2)°
Volume	1172.28(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.569 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.725 mm ⁻¹
F(000)	560
Crystal size	0.400 x 0.080 x 0.040 mm ³
Theta range for data collection	1.186 to 30.293°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	19088
Independent reflections	6972 [R(int) = 0.0344]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.5661
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6972 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0617
R indices (all data)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.0685
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.466 e.Å ⁻³

Tabela 67 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo 7.

Cu(1)-N(8)	2.0568(16)	C(9)-C(10)	1.395(3)
Cu(1)-N(1)	2.0811(17)	C(9)-H(9)	0.9500
Cu(1)-P(1)	2.1862(6)	C(10)-C(11)	1.369(3)
Cu(1)-Br(1)	2.4427(4)	C(10)-H(10)	0.9500
N(1)-C(5)	1.331(3)	C(11)-H(11)	0.9500
N(1)-N(2)	1.355(2)	P(1)-C(41)	1.828(2)
N(2)-C(3)	1.355(3)	P(1)-C(21)	1.831(2)
N(2)-C(6)	1.450(2)	P(1)-C(31)	1.8321(19)
C(3)-C(4)	1.367(3)	C(21)-C(26)	1.395(3)
C(3)-H(3)	0.9500	C(21)-C(22)	1.398(3)
C(4)-C(5)	1.396(3)	C(22)-C(23)	1.383(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(22)-H(22)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500	C(23)-C(24)	1.390(3)
C(6)-N(7)	1.445(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9900	C(24)-C(25)	1.385(3)
C(6)-H(6B)	0.9900	C(24)-H(24)	0.9500
N(7)-C(11)	1.354(3)	C(25)-C(26)	1.389(3)
N(7)-N(8)	1.359(2)	C(25)-H(25)	0.9500
N(8)-C(9)	1.332(3)	C(26)-H(26)	0.9500
C(31)-C(36)	1.390(3)	C(41)-C(42)	1.392(3)
C(31)-C(32)	1.392(3)	C(41)-C(46)	1.399(3)
C(32)-C(33)	1.391(3)	C(42)-C(43)	1.388(3)
C(32)-H(32)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(33)-C(34)	1.386(3)	C(43)-C(44)	1.384(3)
C(33)-H(33)	0.9500	C(43)-H(43)	0.9500
C(34)-C(35)	1.380(3)	C(44)-C(45)	1.384(3)
C(34)-H(34)	0.9500	C(44)-H(44)	0.9500
C(35)-C(36)	1.389(3)	C(45)-C(46)	1.381(3)
C(35)-H(35)	0.9500	C(45)-H(45)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500
N(8)-Cu(1)-N(1)	91.52(7)	N(1)-C(5)-H(5)	124.3
N(8)-Cu(1)-P(1)	124.62(5)	C(4)-C(5)-H(5)	124.3
N(1)-Cu(1)-P(1)	120.31(5)	N(7)-C(6)-N(2)	111.51(16)
N(8)-Cu(1)-Br(1)	107.32(5)	N(7)-C(6)-H(6A)	109.3
N(1)-Cu(1)-Br(1)	102.08(5)	N(2)-C(6)-H(6A)	109.3
P(1)-Cu(1)-Br(1)	108.108(18)	N(7)-C(6)-H(6B)	109.3

C(5)-N(1)-N(2)	104.65(17)	N(2)-C(6)-H(6B)	109.3
C(5)-N(1)-Cu(1)	134.04(15)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.0
N(2)-N(1)-Cu(1)	119.06(12)	C(11)-N(7)-N(8)	111.81(17)
N(1)-N(2)-C(3)	111.90(17)	C(11)-N(7)-C(6)	128.89(18)
N(1)-N(2)-C(6)	119.17(16)	N(8)-N(7)-C(6)	119.24(16)
C(3)-N(2)-C(6)	128.81(18)	C(9)-N(8)-N(7)	104.67(16)
N(2)-C(3)-C(4)	106.63(19)	C(9)-N(8)-Cu(1)	132.37(15)
N(2)-C(3)-H(3)	126.7	N(7)-N(8)-Cu(1)	118.65(12)
C(4)-C(3)-H(3)	126.7	N(8)-C(9)-C(10)	111.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	105.44(19)	N(8)-C(9)-H(9)	124.3
C(3)-C(4)-H(4)	127.3	C(10)-C(9)-H(9)	124.3
C(5)-C(4)-H(4)	127.3	C(11)-C(10)-C(9)	105.41(19)
N(1)-C(5)-C(4)	111.38(19)	C(11)-C(10)-H(10)	127.3
C(9)-C(10)-H(10)	127.3	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(2)
N(7)-C(11)-C(10)	106.70(19)	C(25)-C(24)-H(24)	120.1
N(7)-C(11)-H(11)	126.7	C(23)-C(24)-H(24)	120.1
C(10)-C(11)-H(11)	126.7	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(2)
C(41)-P(1)-C(21)	102.67(9)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(41)-P(1)-C(31)	105.63(9)	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
C(21)-P(1)-C(31)	102.52(9)	C(25)-C(26)-C(21)	120.57(19)
C(41)-P(1)-Cu(1)	116.11(6)	C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(21)-P(1)-Cu(1)	116.85(6)	C(21)-C(26)-H(26)	119.7
C(31)-P(1)-Cu(1)	111.56(6)	C(36)-C(31)-C(32)	118.77(18)
C(26)-C(21)-C(22)	118.84(18)	C(36)-C(31)-P(1)	117.19(15)
C(26)-C(21)-P(1)	123.55(15)	C(32)-C(31)-P(1)	123.86(14)
C(22)-C(21)-P(1)	117.60(14)	C(33)-C(32)-C(31)	120.46(19)
C(23)-C(22)-C(21)	120.47(19)	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(23)-C(22)-H(22)	119.8	C(31)-C(32)-H(32)	119.8
C(21)-C(22)-H(22)	119.8	C(34)-C(33)-C(32)	120.0(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(2)	C(34)-C(33)-H(33)	120.0
C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(35)-C(34)-C(33)	119.98(19)
C(35)-C(34)-H(34)	120.0	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(33)-C(34)-H(34)	120.0	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(2)
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(2)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(34)-C(35)-H(35)	120.0	C(42)-C(43)-H(43)	119.8
C(36)-C(35)-H(35)	120.0	C(45)-C(44)-C(43)	119.9(2)
C(35)-C(36)-C(31)	120.8(2)	C(45)-C(44)-H(44)	120.1

C(35)-C(36)-H(36)	119.6	C(43)-C(44)-H(44)	120.1
C(31)-C(36)-H(36)	119.6	C(46)-C(45)-C(44)	119.83(19)
C(42)-C(41)-C(46)	118.56(18)	C(46)-C(45)-H(45)	120.1
C(42)-C(41)-P(1)	124.67(15)	C(44)-C(45)-H(45)	120.1
C(46)-C(41)-P(1)	116.74(15)	C(45)-C(46)-C(41)	121.02(19)
C(43)-C(42)-C(41)	120.27(19)	C(45)-C(46)-H(46)	119.5
C(43)-C(42)-H(42)	119.9	C(41)-C(46)-H(46)	119.5

10 REFERÊNCIAS

- Aandrienko, G. A. ([s.d.]). *CHEMCRAFT for Windows*.
- Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2001). Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, *90*(10), 5048–5051. <https://doi.org/10.1063/1.1409582>
- Artem'ev, A. V., Baranov, A. Y., Rakhmanova, M. I., Malysheva, S. F., & Samsonenko, D. G. (2020). Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: Halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green. *New Journal of Chemistry*, *44*(17), 6916–6922. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00894J>
- Baleizão, C., & Berberan Santos, M. N. (2008). *Recent Developments in the Thermally Activated Delayed Fluorescence of Fullerenes*.
- Balzani, V. V., Ceroni, P., & Juris, A. (2014). *Photochemistry and Photophysics. Concepts, Research, Applications* (1° ed). Wiley-VCH.
- Bäppler, F., Zimmer, M., Dietrich, F., Grupe, M., Wallesch, M., Volz, D., Bräse, S., Gerhards, M., & Diller, R. (2017a). Photophysical dynamics of a binuclear Cu(I)-emitter on the fs to μ s timescale, in solid phase and in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(43), 29438–29448. <https://doi.org/10.1039/C7CP05791A>
- Baralle, A., Fensterbank, L., Goddard, J.-P., & Ollivier, C. (2013). Aryl Radical Formation by Copper(I) Photocatalyzed Reduction of Diaryliodonium Salts: NMR Evidence for a CuII/CuI Mechanism. *Chemistry – A European Journal*, *19*(33), 10809–10813. <https://doi.org/10.1002/chem.201301449>
- Baranov, A. Y., Berezin, A. S., Samsonenko, D. G., Mazur, A. S., Tolstoy, P. M., Plyusnin, V. F., Kolesnikov, I. E., & Artem'ev, A. V. (2020). New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: The balance tuned by halogens. *Dalton Transactions*, *49*(10), 3155–3163. <https://doi.org/10.1039/D0DT00192A>
- Barbieri, A., Accorsi, G., & Armaroli, N. (2008). Luminescent complexes beyond the platinum group: The d10 avenue. *Chemical Communications*, *19*, 2185–2193. <https://doi.org/10.1039/B716650H>
- Baryshnikov, G., Minaev, B., & Ågren, H. (2017). Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. *Chemical Reviews*, *117*(9), 6500–6537. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00060>
- Bassanetti, I., Mattarozzi, M., Delferro, M., Marks, T. J., & Marchiò, L. (2016). Silver(I) Bis(pyrazolyl)methane Complexes and Their Implementation as Precursors for Metallic Silver Deposition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2016*(15–16), 2626–2633. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501236>
- Berberan-Santos, M. N., & Valeur, B. (2012). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition* (2° ed). Weinheim Wiley-VCH.
- Bergmann, L., Braun, C., Nieger, M., & Bräse, S. (2018). The coordination- and photochemistry of copper(I) complexes: Variation of N^N ligands from imidazole to tetrazole. *Dalton Transactions*, *47*(2), 608–621. <https://doi.org/10.1039/C7DT03682E>
- Bergmann, L., Friedrichs, J., Mydlak, M., Baumann, T., Nieger, M., & Bräse, S. (2013). Outstanding luminescence from neutral copper(I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands. *Chemical Communications*, *49*(58), 6501–6503. <https://doi.org/10.1039/C3CC42280A>
- Bergmann, L., Hedley, G. J., Baumann, T., Bräse, S., & Samuel, I. D. W. (2016). Direct observation of intersystem crossing in a thermally activated delayed fluorescence

- copper complex in the solid state. *Science Advances*, 2(1), e1500889. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500889>
- Bergmann, L., Zink, D. M., Bräse, S., Baumann, T., & Volz, D. (2016). Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization. *Topics in Current Chemistry*, 374(3), 22. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0022-6>
- Bizzarri, C., Hundemer, F., Busch, J., & Bräse, S. (2018a). Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study. *Polyhedron*, 140, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.032>
- Bizzarri, C., Spuling, E., Knoll, D. M., Volz, D., & Bräse, S. (2018). Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 49–82. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>
- Blaskie, M. W., & McMillin, D. R. (1980). Photostudies of copper(I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I). *Inorganic Chemistry*, 19(11), 3519–3522. <https://doi.org/10.1021/ic50213a062>
- Blasse, G., & McMillin, D. R. (1980). On the luminescence of bis (triphenylphosphine) phenanthroline copper (I). *Chemical Physics Letters*, 70(1), 1–3. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80047-9)
- Busch, J. M., Zink, D. M., Martino-Fumo, P. D., Rehak, F. R., Boden, P., Steiger, S., Fuhr, O., Nieger, M., Klopfer, W., Gerhards, M., & Bräse, S. (2019). Highly soluble fluorine containing Cu(I) AlkylPyrPhos TADF complexes. *Dalton Transactions*, 48(41), 15687–15698. <https://doi.org/10.1039/C9DT02447F>
- Capano, G., Rothlisberger, U., Tavernelli, I., & Penfold, T. J. (2015). Theoretical Rationalization of the Emission Properties of Prototypical Cu(I)–Phenanthroline Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(27), 7026–7037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03842>
- Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D., & Bazan, G. C. (2011). Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 23(20), 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>
- Cariati, E., Lucenti, E., Botta, C., Giovanella, U., Marinotto, D., & Righetto, S. (2016). Cu(I) hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 566–614. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.004>
- Ceccato, A. S. (1993). *Sintese, estrutura cristalina eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Ceroni, P. (2016). Design of Phosphorescent Organic Molecules: Old Concepts under a New Light. *Chem*, 1(4), 524–526. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.011>
- Chan, C.-Y., Tanaka, M., Lee, Y.-T., Wong, Y.-W., Nakanotani, H., Hatakeyama, T., & Adachi, C. (2021). Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission. *Nature Photonics*, 15(3), 203–207. <https://doi.org/10.1038/s41566-020-00745-z>
- Chen, A., Meng, S., Zhang, J., & Zhang, C. (2013). Syntheses, structural, theoretical studies and thermal behaviors of two luminous copper(I) halide complexes of dipyrrido[3,2-f:2,3-h]-quinoxaline. *Journal of Molecular Structure*, 1050, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.012>
- Chen, D., Chai, W.-X., & Song, L. (2018). Syntheses, steric hindrance effects, luminescent properties and TD-DFT calculations for a series of copper(I) iodide

- coordination complexes. *Transition Metal Chemistry*, 43(6), 517–527. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0237-1>
- Chen, J.-L., Cao, X.-F., Wang, J.-Y., He, L.-H., Liu, Z.-Y., Wen, H.-R., & Chen, Z.-N. (2013). Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Heteroleptic Copper(I) Complexes with Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-triazole Chelating Ligands. *Inorganic Chemistry*, 52(17), 9727–9740. <https://doi.org/10.1021/ic4002829>
- Chen, J.-L., Song, P., Liao, J., Wen, H.-R., Hong, R., Chen, Z.-N., & Chi, Y. (2010a). Luminescent homodinuclear copper(I) halide complexes based on the 3,5-bis{6-(2,2'-dipyridyl)}pyrazole ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 13(9), 1057–1060. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.06.010>
- Chen, J.-L., Tan, X.-Z., Fu, X.-F., Chen, X.-X., Wang, J.-Y., He, L.-H., & Wen, H.-R. (2014). Synthesis and characterization of emissive mononuclear Cu(I) complexes with 5-tert-butyl-3-(pyrimidine-2-yl)-1H-1,2,4-triazole. *Journal of Coordination Chemistry*. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00958972.2014.908465>
- Chen, X.-K., Kim, D., & Brédas, J.-L. (2018). Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Path toward Efficient Electroluminescence in Purely Organic Materials: Molecular Level Insight. *Accounts of Chemical Research*, 51(9), 2215–2224. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00174>
- Chen, X.-L., Lin, C.-S., Wu, X.-Y., Yu, R., Teng, T., Zhang, Q.-K., Zhang, Q., Yang, W.-B., & Lu, C.-Z. (2015). Highly efficient cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and simplified solution process OLEDs using the ligand as host. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(6), 1187–1195. <https://doi.org/10.1039/C4TC02255F>
- Chen, X.-L., Yu, R., Wu, X.-Y., Liang, D., Jia, J.-H., & Lu, C.-Z. (2016). A strongly greenish-blue-emitting Cu₄Cl₄ cluster with an efficient spin-orbit coupling (SOC): Fast phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. *Chemical Communications*, 52(37), 6288–6291. <https://doi.org/10.1039/C6CC00809G>
- Chen, X.-L., Yu, R., Zhang, Q.-K., Zhou, L.-J., Wu, X.-Y., Zhang, Q., & Lu, C.-Z. (2013). Rational Design of Strongly Blue-Emitting Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence and Application in Solution-Processed OLEDs. *Chemistry of Materials*, 25(19), 3910–3920. <https://doi.org/10.1021/cm4024309>
- Chen, Y., Ren, A., Yang, Z., He, T., Ding, X., Zhang, H., & Zou, L. (2018). Theoretical study of radiative and nonradiative decay rates for Cu(I) complexes with double heteroleptic ligands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(14), 9419–9428. <https://doi.org/10.1039/C8CP00525G>
- Chi, Y., Tong, B., & Chou, P.-T. (2014). Metal complexes with pyridyl azolates: Design, preparation and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 281, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.012>
- Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(46), 10757–10816. <https://doi.org/10.1039/B907148B>
- Cuttell, D. G., Kuang, S.-M., Fanwick, P. E., McMillin, D. R., & Walton, R. A. (2002). Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(1), 6–7. <https://doi.org/10.1021/ja012247h>
- Czerwieńiec, R., Kowalski, K., & Yersin, H. (2013). Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu(I) complex [Cu(dmp)(phanephos)]⁺. *Dalton Transactions*, 42(27), 9826–9830. <https://doi.org/10.1039/C3DT51006A>

- Czerwieńec, R., Leitl, M. J., Homeier, H. H. H., & Yersin, H. (2016a). Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design. *Coordination Chemistry Reviews*, 325, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.016>
- Czerwieńec, R., & Yersin, H. (2015). Diversity of Copper(I) Complexes Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence: Basic Photophysical Analysis. *Inorganic Chemistry*, 54(9), 4322–4327. <https://doi.org/10.1021/ic503072u>
- Czerwieńec, R., Yu, J., & Yersin, H. (2011). Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes and Singlet Harvesting. *Inorganic Chemistry*, 50(17), 8293–8301. <https://doi.org/10.1021/ic200811a>
- de Souza, B., Farias, G., Neese, F., & Izsák, R. (2019). Predicting Phosphorescence Rates of Light Organic Molecules Using Time-Dependent Density Functional Theory and the Path Integral Approach to Dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 1896–1904. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00841>
- de Souza, B., Neese, F., & Izsák, R. (2018). On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. *The Journal of Chemical Physics*, 148(3), 034104. <https://doi.org/10.1063/1.5010895>
- Deaton, J. C., Switalski, S. C., Kondakov, D. Y., Young, R. H., Pawlik, T. D., Giesen, D. J., Harkins, S. B., Miller, A. J. M., Mickenberg, S. F., & Peters, J. C. (2010). E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu₂(μ-NAr₂)₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27), 9499–9508. <https://doi.org/10.1021/ja1004575>
- Devkule, S. S., More, M. S., & Chavan, S. S. (2017). Synthesis, characterization, luminescence and catalytic properties of copper(I) complexes with N-(2-pyridylmethylene)-1,5-dimethyl-2-pyrazole-3-(2H)-one and triphenylphosphine as ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 455, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.024>
- Dias, F. B., Penfold, T. J., & Monkman, A. P. (2017). Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and Applications in Fluorescence*, 5(1), 012001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>
- Ding, X.-L., Zou, L.-Y., Ma, M.-S., Zhang, H.-X., Cheng, Y.-X., & Ren, A.-M. (2016). Theoretical study on the neutral and ionic Cu(I) phosphorescent complexes with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligand. *Organic Electronics*, 31, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.025>
- Dixon, R. N., & Tuckett, R. P. (1987). The sign of the spin-orbit coupling constant in (t₂)⁵t₂ states of mx₄⁺ ions. *Chemical Physics Letters*, 140(6), 553–557. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80485-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80485-2)
- Dumur, F. (2015a). Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices? *Organic Electronics*, 21, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.02.026>
- Elie, M., Sguerra, F., Di Meo, F., Weber, M. D., Marion, R., Grimault, A., Lohier, J.-F., Stallivieri, A., Brosseau, A., Pansu, R. B., Renaud, J.-L., Linares, M., Hamel, M., Costa, R. D., & Gaillard, S. (2016a). Designing NHC–Copper(I) Dipyriddyamine Complexes for Blue Light-Emitting Electrochemical Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(23), 14678–14691. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04647>
- Elie, M., Weber, M. D., Di Meo, F., Sguerra, F., Lohier, J.-F., Pansu, R. B., Renaud, J.-L., Hamel, M., Linares, M., Costa, R. D., & Gaillard, S. (2017). Role of the Bridging Group in Bis-Pyridyl Ligands: Enhancing Both the Photo- and Electroluminescent Features of Cationic (IPr)CuI Complexes. *Chemistry – A*

- European Journal*, 23(64), 16328–16337.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703270>
- Fan, J., Zhang, Y., Zhang, K., Liu, J., Jiang, G., Lin, L., & Wang, C.-K. (2019). Effects of intramolecular and intermolecular interactions on excited state properties of two isomeric Cu complexes with AIE and TADF mechanisms in solid phase: A QM/MM study. *Organic Electronics*, 71, 113–122.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.016>
- Farias, G., Salla, C. A. M., Heying, R. S., Bortoluzzi, A. J., Curcio, S. F., Cazati, T., Santos, P. L. dos, Monkman, A. P., Souza, B. de, & Bechtold, I. H. (2020). Reducing lifetime in Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence promoted by chalcogenolate–diimine ligands. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(41), 14595–14604.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03660A>
- Favarin, L. R. V., Rosa, P. P., Pizzuti, L., Machulek, A., Caires, A. R. L., Bezerra, L. S., Pinto, L. M. C., Maia, G., Gatto, C. C., Back, D. F., dos Anjos, A., & Casagrande, G. A. (2017). Synthesis and structural characterization of new heteroleptic copper(I) complexes based on mixed phosphine/thiocarbamoyl-pyrazoline ligands. *Polyhedron*, 121, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.003>
- Felder, D., Nierengarten, J.-F., Barigelletti, F., Ventura, B., & Armaroli, N. (2001). Highly Luminescent Cu(I)–Phenanthroline Complexes in Rigid Matrix and Temperature Dependence of the Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 123(26), 6291–6299.
<https://doi.org/10.1021/ja0043439>
- Femoni, C., Muzzioli, S., Palazzi, A., Stagni, S., Zacchini, S., Monti, F., Accorsi, G., Bolognesi, M., Armaroli, N., Massi, M., Valenti, G., & Marcaccio, M. (2012). New tetrazole-based Cu(I) homo- and heteroleptic complexes with various P^ΛP ligands: Synthesis, characterization, redox and photophysical properties. *Dalton Transactions*, 42(4), 997–1010. <https://doi.org/10.1039/C2DT32056H>
- Föllner, J., Ganter, C., Steffen, A., & Marian, C. M. (2019). Computer-Aided Design of Luminescent Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes. *Inorganic Chemistry*, 58(9), 5446–5456.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00334>
- Föllner, J., Kleinschmidt, M., & Marian, C. M. (2016). Phosphorescence or Thermally Activated Delayed Fluorescence? Intersystem Crossing and Radiative Rate Constants of a Three-Coordinate Copper(I) Complex Determined by Quantum-Chemical Methods. *Inorganic Chemistry*, 55(15), 7508–7516.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00818>
- Förster, C., & Heinze, K. (2020). Preparation and Thermochromic Switching between Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence of Mononuclear Copper(I) Complexes. *Journal of Chemical Education*, 97(6), 1644–1649. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00171>
- Furetta, C., & Kitis, G. (2004). Models in thermoluminescence. *Journal of Materials Science*, 39, 2277–2294. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000019989.60268.d7>
- Gagne, R. R., Koval, C. A., & Lisensky, G. C. (1980). Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry*, 19(9), 2854–2855.
<https://doi.org/10.1021/ic50211a080>
- Gao, Y.-J., Chen, W.-K., Wang, Z.-R., Fang, W.-H., & Cui, G. (2018). QM and ONIOM studies on thermally activated delayed fluorescence of copper(I) complexes in gas phase, solution, and crystal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(38), 24955–24967. <https://doi.org/10.1039/C8CP03657H>

- Gao, Y.-J., Wang, Z.-R., Chen, W.-K., Fang, W.-H., & Cui, G. (2018). ONIOM studies on thermally activated delayed fluorescence of copper(I) dimers in crystal. *Chemical Physics*, *515*, 692–703. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.07.016>
- Gernert, M., Balles-Wolf, L., Kerner, F., Müller, U., Schmiedel, A., Holzapfel, M., Marian, C. M., Pflaum, J., Lambert, C., & Steffen, A. (2020). Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting CuI Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, *142*(19), 8897–8909. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02234>
- Gernert, M., Müller, U., Haehnel, M., Pflaum, J., & Steffen, A. (2017). A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear CuI Complexes. *Chemistry – A European Journal*, *23*(9), 2206–2216. <https://doi.org/10.1002/chem.201605412>
- Ghorai, A., Mondal, J., & Patra, G. K. (2015). Photoluminescent mixed ligand complexes of CuX (X=Cl, Br, I) with PPh₃ and a polydentate imino-pyridyl ligand – Syntheses, structural variations and catalytic property. *Journal of Molecular Structure*, *1097*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.010>
- Gneuß, T., Leidl, M. J., Finger, L. H., Rau, N., Yersin, H., & Sundermeyer, J. (2015). A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range. *Dalton Transactions*, *44*(18), 8506–8520. <https://doi.org/10.1039/C4DT02631D>
- Gneuß, T., Leidl, M. J., Finger, L. H., Yersin, H., & Sundermeyer, J. (2015a). A new class of deep-blue emitting Cu(I) compounds – effects of counter ions on the emission behavior. *Dalton Transactions*, *44*(46), 20045–20055. <https://doi.org/10.1039/C5DT03065J>
- Gómez-Bombarelli, R., Aguilera-Iparraguirre, J., Hirzel, T. D., Duvenaud, D., Maclaurin, D., Blood-Forsythe, M. A., Chae, H. S., Einzinger, M., Ha, D.-G., Wu, T., Markopoulos, G., Jeon, S., Kang, H., Miyazaki, H., Numata, M., Kim, S., Huang, W., Hong, S. I., Baldo, M., ... Aspuru-Guzik, A. (2016a). Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach. *Nature Materials*, *15*(10), 1120–1127. <https://doi.org/10.1038/nmat4717>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, *132*(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, *32*(7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- Grupe, M., Bäßler, F., Theiß, M., Busch, J. M., Dietrich, F., Volz, D., Gerhards, M., Bräse, S., & Diller, R. (2020). Real-time observation of molecular flattening and intersystem crossing in [(DPEPhos)Cu(I)(PyrTet)] via ultrafast UV/Vis- and mid-IR spectroscopy on solution and solid samples. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *22*(25), 14187–14200. <https://doi.org/10.1039/C9CP05749H>
- Guido, C. A., Knecht, S., Kongsted, J., & Mennucci, B. (2013). Benchmarking time-dependent density functional theory for excited state geometries of organic molecules in gas-phase and in solution. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *9*(5), 2209–2220. <https://doi.org/10.1021/ct400021c>

- Guo, B.-K., Yang, F., Wang, Y.-Q., Wei, Q., Liu, L., Zhong, X.-X., Wang, L., Gong, J.-K., Li, F.-B., Wong, W.-Y., Alamry, K. A., & Zhao, Y. (2020). Efficient TADF-OLEDs with ultra-soluble Copper(I) halide complexes containing non-symmetrically substituted bidentate phosphine and PPh₃ ligands. *Journal of Luminescence*, *220*, 116963. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116963>
- Haase, N., Danos, A., Pflumm, C., Morherr, A., Stachelek, P., Mekic, A., Brütting, W., & Monkman, A. P. (2018). Kinetic Modeling of Transient Photoluminescence from Thermally Activated Delayed Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(51), 29173–29179. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11020>
- Hamze, R., Idris, M., Muthiah Ravinson, D. S., Jung, M. C., Haiges, R., Djurovich, P. I., & Thompson, M. E. (2020a). Highly Efficient Deep Blue Luminescence of 2-Coordinate Coinage Metal Complexes Bearing Bulky NHC Benzimidazolyl Carbene. *Frontiers in Chemistry*, *8*. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00401>
- Hamze, R., Jazzar, R., Soleilhavoup, M., Djurovich, P. I., Bertrand, G., & Thompson, M. E. (2017). Phosphorescent 2-, 3- and 4-coordinate cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC) Cu(I) complexes. *Chemical Communications*, *53*(64), 9008–9011. <https://doi.org/10.1039/C7CC02638B>
- Hamze, R., Peltier, J. L., Sylvinson, D., Jung, M., Cardenas, J., Haiges, R., Soleilhavoup, M., Jazzar, R., Djurovich, P. I., Bertrand, G., & Thompson, M. E. (2019a). Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: >99% quantum efficiency and microsecond lifetime. *Science*, *363*(6427), 601–606. <https://doi.org/10.1126/science.aav2865>
- Hamze, R., Shi, S., Kapper, S. C., Muthiah Ravinson, D. S., Estergreen, L., Jung, M.-C., Tadle, A. C., Haiges, R., Djurovich, P. I., Peltier, J. L., Jazzar, R., Bertrand, G., Bradforth, S. E., & Thompson, M. E. (2019a). “Quick-Silver” from a Systematic Study of Highly Luminescent, Two-Coordinate, d¹⁰ Coinage Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(21), 8616–8626. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03657>
- Hardin, B. E., Snaith, H. J., & McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, *6*(3), 162–169. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.22>
- Hashimoto, M., Igawa, S., Yashima, M., Kawata, I., Hoshino, M., & Osawa, M. (2011). Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(27), 10348–10351. <https://doi.org/10.1021/ja202965y>
- He, L.-H., Chen, J.-L., Zhang, F., Cao, X.-F., Tan, X.-Z., Chen, X.-X., Rong, G., Luo, P., & Wen, H.-R. (2012). Synthesis, characterization, and luminescence properties of mononuclear copper(I) halide complexes of 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine. *Inorganic Chemistry Communications*, *21*, 125–128. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.04.029>
- He, L.-H., Luo, Y.-S., Di, B.-S., Chen, J.-L., Ho, C.-L., Wen, H.-R., Liu, S.-J., Wang, J.-Y., & Wong, W.-Y. (2017). Luminescent Three- and Four-Coordinate Dinuclear Copper(I) Complexes Triply Bridged by Bis(diphenylphosphino)methane and Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-triazole Ligands. *Inorganic Chemistry*, *56*(17), 10311–10324. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01159>
- Heberle, M., Tschierlei, S., Rockstroh, N., Ringenberg, M., Frey, W., Junge, H., Beller, M., Lochbrunner, S., & Karnahl, M. (2017). Heteroleptic Copper Photosensitizers: Why an Extended π -System Does Not Automatically Lead to

- Enhanced Hydrogen Production. *Chemistry – A European Journal*, 23(2), 312–319. <https://doi.org/10.1002/chem.201604005>
- Hedley, G. J., Ruseckas, A., & Samuel, I. D. W. (2008). Ultrafast luminescence in Ir(ppy)₃. *Chemical Physics Letters*, 450(4), 292–296. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.11.028>
- Helmich-Paris, B., de Souza, B., Neese, F., & Izsák, R. (2021). An improved chain of spheres for exchange algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 155(10), 104109. <https://doi.org/10.1063/5.0058766>
- Herrmann, W. A. (1996). *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*. Georg Thieme Verlag.
- Higgins, S. L. H., & Brewer, K. J. (2012a). Designing Red-Light-Activated Multifunctional Agents for the Photodynamic Therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(46), 11420–11422. <https://doi.org/10.1002/anie.201204933>
- Hisayuki Miki, T. A. (1997). *Spectroscopy of the Spin Sublevels of Transition Metal Complexes* (Vol. 191). Springer Verlag.
- Hofbeck, T., Monkowius, U., & Yersin, H. (2015). Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 137(1), 399–404. <https://doi.org/10.1021/ja5109672>
- Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., & Bräse, S. (2021). A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials*, 33(9), 2005630. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>
- Hong, X., Wang, B., Liu, L., Zhong, X.-X., Li, F.-B., Wang, L., Wong, W.-Y., Qin, H.-M., & Lo, Y. H. (2016a). Highly efficient blue–green neutral dinuclear copper(I) halide complexes containing bidentate phosphine ligands. *Journal of Luminescence*, 180, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.004>
- Hossain, J., Akhtar, R., & Khan, S. (2021). Luminescent coinage metal complexes of carbenes. *Polyhedron*, 201, 115151. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115151>
- Hou, T., Bian, J., Yue, X., Yue, S., & Ma, J. (2013). Synthesis, crystal structure, photoluminescence and theoretical studies of a series of copper(I) compounds based on imidazole derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 394, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.07.020>
- Hsu, C.-W., Lin, C.-C., Chung, M.-W., Chi, Y., Lee, G.-H., Chou, P.-T., Chang, C.-H., & Chen, P.-Y. (2011a). Systematic Investigation of the Metal-Structure–Photophysics Relationship of Emissive d¹⁰-Complexes of Group 11 Elements: The Prospect of Application in Organic Light Emitting Devices. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 12085–12099. <https://doi.org/10.1021/ja2026568>
- Huang, C.-H., Wen, M., Wang, C.-Y., Lu, Y.-F., Huang, X.-H., Li, H.-H., Wu, S.-T., Zhuang, N.-F., & Hu, X.-L. (2017). A series of pure-blue-light emitting Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence: Structural, photophysical, and computational studies. *Dalton Transactions*, 46(5), 1413–1419. <https://doi.org/10.1039/C6DT03965K>
- Huang, J., Buyukcakir, O., Mara, M. W., Coskun, A., Dimitrijevic, N. M., Barin, G., Kokhan, O., Stickrath, A. B., Ruppert, R., Tiede, D. M., Stoddart, J. F., Sauvage, J.-P., & Chen, L. X. (2012). Highly Efficient Ultrafast Electron Injection from the Singlet MLCT Excited State of Copper(I) Diimine Complexes to TiO₂ Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(51), 12711–12715. <https://doi.org/10.1002/anie.201204341>

- Huang, T., Jiang, W., & Duan, L. (2018a). Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(21), 5577–5596. <https://doi.org/10.1039/C8TC01139G>
- Hupp, B., Schiller, C., Lenczyk, C., Stanoppi, M., Edkins, K., Lorbach, A., & Steffen, A. (2017). Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of a Series of Rare Near-IR Emitting Copper(I) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 56(15), 8996–9008. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00958>
- Igawa, S., Hashimoto, M., Kawata, I., Yashima, M., Hoshino, M., & Osawa, M. (2012). Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper(I) complexes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(3), 542–551. <https://doi.org/10.1039/C2TC00263A>
- Igawa, S., Hashimoto, M., Kawata, I., Yashima, M., Hoshino, M., & Osawa, M. (2013). Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper(i) complexes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(3), 542–551. <https://doi.org/10.1039/C2TC00263A>
- IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology* (2^o ed). Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Iwamura, M., Takeuchi, S., & Tahara, T. (2014). Substituent effect on the photoinduced structural change of Cu(I) complexes observed by femtosecond emission spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(9), 4143–4154. <https://doi.org/10.1039/C3CP54322F>
- Izsák, R., & Neese, F. (2011). An overlap fitted chain of spheres exchange method. *The Journal of Chemical Physics*, 135(14), 144105. <https://doi.org/10.1063/1.3646921>
- Izsák, R., Neese, F., & Klopper, W. (2013). Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. *The Journal of Chemical Physics*, 139(9), 094111. <https://doi.org/10.1063/1.4819264>
- Janiak, C. (2000). A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 21, 3885–3896. <https://doi.org/10.1039/B003010O>
- Jeanne L. McHale. (2017). *Molecular spectroscopy* (Second edition). Boca Raton : CRC Press.
- Jia, J.-H., Chen, X.-L., Liao, J.-Z., Liang, D., Yang, M.-X., Yu, R., & Lu, C.-Z. (2019). Highly luminescent copper(I) halide complexes chelated with a tetradentate ligand (PNNP): Synthesis, structure, photophysical properties and theoretical studies. *Dalton Transactions*, 48(4), 1418–1426. <https://doi.org/10.1039/C8DT03452D>
- Karasmani, F., Tshipis, A., Angaridis, P., Hatzidimitriou, A. G., & Aslanidis, P. (2018). Experimental and spin-orbit coupled TDDFT predictions of photophysical properties of three-coordinate mononuclear and four-coordinate binuclear copper(I) complexes with thioamidines and bulky triarylphosphanes. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 680–690. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.12.002>
- Katayama, T., Northey, T., Gawelda, W., Milne, C. J., Vankó, G., Lima, F. A., Bohinc, R., Németh, Z., Nozawa, S., Sato, T., Khakhulin, D., Szlachetko, J., Togashi, T., Owada, S., Adachi, S., Bressler, C., Yabashi, M., & Penfold, T. J. (2019). Tracking multiple components of a nuclear wavepacket in photoexcited Cu(I)-phenanthroline complex using ultrafast X-ray spectroscopy. *Nature Communications*, 10(1), 3606. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11499-w>

- Keller, S., Brunner, F., Junquera-Hernández, J. M., Pertegás, A., La-Placa, M.-G., Prescimone, A., Constable, E. C., Bolink, H. J., Ortí, E., & Housecroft, C. E. (2018). CF₃ Substitution of [Cu(P[^]P)(bpy)][PF₆] Complexes: Effects on Photophysical Properties and Light-Emitting Electrochemical Cell Performance. *ChemPlusChem*, 83(4), 217–229. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700501>
- Keller, S., Prescimone, A., Bolink, H., Sessolo, M., Longo, G., Martínez-Sarti, L., Junquera-Hernández, J. M., Constable, E. C., Ortí, E., & Housecroft, C. E. (2018). Luminescent copper(I) complexes with bisphosphane and halogen-substituted 2,2'-bipyridine ligands. *Dalton Transactions*, 47(40), 14263–14276. <https://doi.org/10.1039/C8DT01338A>
- Khan, M. A., & Pinto, A. A. A. (1980). Synthesis of heterocyclic compounds IV1 pyrazol-1'-ylpyridines. *Monatshefte Für Chemie / Chemical Monthly*, 111(4), 883–888. <https://doi.org/10.1007/BF00899253>
- Khayzer, R. S., McCusker, C. E., Olaiya, B. S., & Castellano, F. N. (2013). Robust Cuprous Phenanthroline Sensitizer for Solar Hydrogen Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 135(38), 14068–14070. <https://doi.org/10.1021/ja407816f>
- Kirchhoff, J. R., Gamache, R. E., Blaskie, M. W., Del Paggio, A. A., Lengel, R. K., & McMillin, D. R. (1983). Temperature dependence of luminescence from Cu(NN)₂⁺ systems in fluid solution. Evidence for the participation of two excited states. *Inorganic Chemistry*, 22(17), 2380–2384. <https://doi.org/10.1021/ic00159a008>
- Kirchhoff, J. R., McMillin, D. R., Robinson, W. R., Powell, D. R., McKenzie, A. T., & Chen, S. (1985). Steric effects and the behavior of Cu(NN)(PPh₃)₂⁺ systems in fluid solution. Crystal and molecular structures of [Cu(dmp)(PPh₃)₂]⁺NO₃⁻ and [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺NO₃⁻.1.5EtOH. *Inorganic Chemistry*, 24(23), 3928–3933. <https://doi.org/10.1021/ic00217a047>
- Kondo, Y., Yoshiura, K., Kitera, S., Nishi, H., Oda, S., Gotoh, H., Sasada, Y., Yanai, M., & Hatakeyama, T. (2019). Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter. *Nature Photonics*, 13(10), 678–682. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0476-5>
- Krylova, V. A., Djurovich, P. I., Conley, B. L., Haiges, R., Whited, M. T., Williams, T. J., & Thompson, M. E. (2014). Control of emission colour with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands in phosphorescent three-coordinate Cu(I) complexes. *Chemical Communications*, 50(54), 7176–7179. <https://doi.org/10.1039/C4CC02037E>
- Kuang, S.-M., Cuttall, D. G., McMillin, D. R., Fanwick, P. E., & Walton, R. A. (2002). 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*, 41(12), 3313–3322. <https://doi.org/10.1021/ic0201809>
- Kyle, K. R., Ryu, C. K., Ford, P. C., & DiBenedetto, J. A. (1991). Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(I) clusters Cu₄I₄L₄ (L = pyridine or substituted pyridine). *Journal of the American Chemical Society*, 113(8), 2954–2965. <https://doi.org/10.1021/ja00008a026>
- Lakowicz, J. R. (2011). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3^o ed). Springer.
- Lan, T., & Wang, W. (2018). Electrospinning fibrous films doped with a series of luminescent copper complexes: Synthesis, characterization and oxygen sensing performance comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.050>

- Lavie-Cambot, A., Cantuel, M., Leydet, Y., Jonusauskas, G., Bassani, D. M., & McClenaghan, N. D. (2008). Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(23), 2572–2584. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.03.013>
- Lazorski, M. S., & Castellano, F. N. (2014). Advances in the light conversion properties of Cu(I)-based photosensitizers. *Polyhedron*, 82, 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.060>
- Leitl, M. J., Krylova, V. A., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., & Yersin, H. (2014). Phosphorescence versus Thermally Activated Delayed Fluorescence. Controlling Singlet–Triplet Splitting in Brightly Emitting and Sublimable Cu(I) Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 16032–16038. <https://doi.org/10.1021/ja508155x>
- Leitl, M. J., Küchle, F.-R., Mayer, H. A., Wesemann, L., & Yersin, H. (2013). Brightly Blue and Green Emitting Cu(I) Dimers for Singlet Harvesting in OLEDs. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(46), 11823–11836. <https://doi.org/10.1021/jp402975d>
- Li, G., Nobuyasu, R. S., Zhang, B., Geng, Y., Yao, B., Xie, Z., Zhu, D., Shan, G., Che, W., Yan, L., Su, Z., Dias, F. B., & Bryce, M. R. (2017). Thermally Activated Delayed Fluorescence in CuI Complexes Originating from Restricted Molecular Vibrations. *Chemistry – A European Journal*, 23(49), 11761–11766. <https://doi.org/10.1002/chem.201701862>
- Li, G., Zhu, Z.-Q., Chen, Q., & Li, J. (2019a). Metal complex based delayed fluorescence materials. *Organic Electronics*, 69, 135–152. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.02.022>
- Li, X., Zhang, J., Zhao, Z., Yu, X., Li, P., Yao, Y., Liu, Z., Jin, Q., Bian, Z., Lu, Z., & Huang, C. (2019). Bluish-Green Cu(I) Dimers Chelated with Thiophene Ring-Introduced Diphosphine Ligands for Both Singlet and Triplet Harvesting in OLEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(3), 3262–3270. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15897>
- Liang, D., Chen, X.-L., Liao, J.-Z., Hu, J.-Y., Jia, J.-H., & Lu, C.-Z. (2016). Highly Efficient Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence for Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices. *Inorganic Chemistry*, 55(15), 7467–7475. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00763>
- Liang, P., Kobayashi, A., Sameera, W. M. C., Yoshida, M., & Kato, M. (2018). Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines. *Inorganic Chemistry*, 57(10), 5929–5938. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00439>
- Lin, S., Peng, Q., Ou, Q., & Shuai, Z. (2019). Strong Solid-State Fluorescence Induced by Restriction of the Coordinate Bond Bending in Two-Coordinate Copper(I)–Carbene Complexes. *Inorganic Chemistry*, 58(21), 14403–14409. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01705>
- Linfoot, C. L., Leitl, M. J., Richardson, P., Rausch, A. F., Chepelin, O., White, F. J., Yersin, H., & Robertson, N. (2014). Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) and Enhancing Photoluminescence Quantum Yields of [CuI(diimine)(diphosphine)]⁺ Complexes—Photophysical, Structural, and Computational Studies. *Inorganic Chemistry*, 53(20), 10854–10861. <https://doi.org/10.1021/ic500889s>
- Liu, L.-P., Li, Q., Xiang, S.-P., Liu, L., Zhong, X.-X., Liang, C., Li, G. H., Hayat, T., Alharbi, N. S., Li, F.-B., Zhu, N.-Y., Wong, W.-Y., Qin, H.-M., & Wang, L. (2018). Near-saturated red emitters: Four-coordinate copper(I) halide complexes

- containing 8-(diphenylphosphino)quinoline and 1-(diphenylphosphino)naphthalene ligands. *Dalton Transactions*, 47(28), 9294–9302. <https://doi.org/10.1039/C7DT04528J>
- Liu, L.-P., Zhang, R., Liu, L., Zhong, X.-X., Li, F.-B., Wang, L., Wong, W.-Y., Li, G.-H., Cong, H.-J., Alharbi, N. S., & Zhao, Y. (2019). A new strategy to synthesize three-coordinate mononuclear copper(I) halide complexes containing a bulky terphenyl bidentate phosphine ligand and their luminescent properties. *New Journal of Chemistry*, 43(8), 3390–3399. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05605F>
- Liu, X., Qiu, J., Wang, Z., Liu, Y., Wang, Z., Liu, Z., Bian, Z., Lu, Z., & Huang, C. (2016). High efficiency organic light-emitting diodes with in situ synthesized Cu(I) complex emitter: How to do chemical reaction in a vacuum chamber? *Organic Electronics*, 37, 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.021>
- Liu, Y., Li, C., Ren, Z., Yan, S., & Bryce, M. R. (2018a). All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, 3(4), 18020. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20>
- Liu, Y., Persson, P., Sundström, V., & Wärnmark, K. (2016). Fe N-Heterocyclic Carbene Complexes as Promising Photosensitizers. *Accounts of Chemical Research*, 49(8), 1477–1485. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00186>
- Liu, Y., Yiu, S.-C., Ho, C.-L., & Wong, W.-Y. (2018). Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion. *Coordination Chemistry Reviews*, 375, 514–557. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.010>
- Liu, Z., Qayyum, M. F., Wu, C., Whited, M. T., Djurovich, P. I., Hodgson, K. O., Hedman, B., Solomon, E. I., & Thompson, M. E. (2011). A Codeposition Route to CuI–Pyridine Coordination Complexes for Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 3700–3703. <https://doi.org/10.1021/ja1065653>
- Liu, Z., Qiu, J., Wei, F., Wang, J., Liu, X., Helander, M. G., Rodney, S., Wang, Z., Bian, Z., Lu, Z., Thompson, M. E., & Huang, C. (2014). Simple and High Efficiency Phosphorescence Organic Light-Emitting Diodes with Codeposited Copper(I) Emitter. *Chemistry of Materials*, 26(7), 2368–2373. <https://doi.org/10.1021/cm5006086>
- Lotito, K. J., & Peters, J. C. (2010a). Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines. *Chemical Communications*, 46(21), 3690–3692. <https://doi.org/10.1039/C000818D>
- Luo, Y.-S., Chen, J.-L., Zeng, X.-H., Qiu, L., He, L.-H., Liu, S.-J., & Wen, H.-R. (2017). A highly stable and luminescent mononuclear Cu(I) bis-{5-tert-butyl-3-(6-methyl-2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole} complex. *Chinese Chemical Letters*, 28(5), 1027–1030. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.12.015>
- Lv, L., Liu, K., Yuan, K., Zhu, Y., & Wang, Y. (2018). Thermally activated delayed fluorescence processes for Cu(I) complexes in solid-state: A computational study using quantitative prediction. *RSC Advances*, 8(50), 28421–28432. <https://doi.org/10.1039/C8RA04978E>
- Lv, L., Yuan, K., Si, C., Zuo, G., & Wang, Y. (2020). Mechanism study of TADF and phosphorescence in dinuclear copper (I) molecular crystal using QM/MM combined with an optimally tuned range-separated hybrid functional. *Organic Electronics*, 81, 105667. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105667>
- Lv, L., Yuan, K., & Wang, Y. (2017). Theoretical studying of basic photophysical processes in a thermally activated delayed fluorescence copper(I) complex: Determination of reverse intersystem crossing and radiative rate constants. *Organic Electronics*, 51, 207–219. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.09.017>

- Lv, L., Yuan, K., & Wang, Y. (2018). Basic photophysical analysis of a thermally activated delayed fluorescence copper(I) complex in the solid state: Theoretical estimations from a polarizable continuum model (PCM)-tuned range-separated density functional approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *20*(9), 6548–6561. <https://doi.org/10.1039/C7CP08264A>
- Lv, L., Yuan, K., Zhu, Y., Zuo, G., & Wang, Y. (2019). Investigation of Conversion and Decay Processes in Thermally Activated Delayed Fluorescence Copper(I) Molecular Crystal: Theoretical Estimations from an ONIOM Approach Combined with the Tuned Range-Separated Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, *123*(10), 2080–2090. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00321>
- Ma, Y., Che, C.-M., Chao, H.-Y., Zhou, X., Chan, W.-H., & Shen, J. (1999). High Luminescence Gold(I) and Copper(I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, *11*(10), 852–857. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199907\)11:10<852::AID-ADMA852>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<852::AID-ADMA852>3.0.CO;2-R)
- Maini, L., Braga, D., Mazzeo, P. P., & Ventura, B. (2011). Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence. *Dalton Transactions*, *41*(2), 531–539. <https://doi.org/10.1039/C1DT11462J>
- Mara, M. W., Fransted, K. A., & Chen, L. X. (2015). Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, *282–283*, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.06.013>
- Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). 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*, *113*(18), 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- Marian, C. M. (2012). Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *WIREs Computational Molecular Science*, *2*(2), 187–203. <https://doi.org/10.1002/wcms.83>
- Marion, R., Sguerra, F., Di Meo, F., Sauvageot, E., Lohier, J.-F., Daniellou, R., Renaud, J.-L., Linares, M., Hamel, M., & Gaillard, S. (2014). NHC Copper(I) Complexes Bearing Dipyridylamine Ligands: Synthesis, Structural, and Photoluminescent Studies. *Inorganic Chemistry*, *53*(17), 9181–9191. <https://doi.org/10.1021/ic501230m>
- Mark A. Ratner, G. C. S. (2002). *Quantum Mechanics in Chemistry* (1^o ed). Dover Publications.
- Mazzeo, P. P., Maini, L., Petrolati, A., Fattori, V., Shankland, K., & Braga, D. (2014). Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state. *Dalton Transactions*, *43*(25), 9448–9455. <https://doi.org/10.1039/C4DT00218K>
- McMillin, D. R., Kirchoff, J. R., & Goodwin, K. V. (1985). Exciplex quenching of photo-excited copper complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, *64*, 83–92. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(85\)80043-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(85)80043-6)
- McMillin, D. R., & McNett, K. M. (1998). Photoprocesses of Copper Complexes That Bind to DNA. *Chemical Reviews*, *98*(3), 1201–1220. <https://doi.org/10.1021/cr9601167>

- Miessler, G. L., Fischer, P. J., & Tarr, D. A. (2014). *Química Inorgânica* (5^o ed). Pearson Universidades.
- Min, J., Zhang, Q., Sun, W., Cheng, Y., & Wang, L. (2010). Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinoly)benzimidazole and phosphine mixed ligands. *Dalton Transactions*, 40(3), 686–693. <https://doi.org/10.1039/C0DT01031F>
- Minaev, B., Baryshnikov, G., & Agren, H. (2014). Principles of phosphorescent organic light emitting devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(5), 1719–1758. <https://doi.org/10.1039/C3CP53806K>
- Mori, K., Goumans, T. P. M., Lenthe, E. van, & Wang, F. (2014). Predicting phosphorescent lifetimes and zero-field splitting of organometallic complexes with time-dependent density functional theory including spin-orbit coupling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(28), 14523–14530. <https://doi.org/10.1039/C3CP55438D>
- Murawski, C., Leo, K., & Gather, M. C. (2013). Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 25(47), 6801–6827. <https://doi.org/10.1002/adma.201301603>
- Neese, F. (2005). Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 122(3), 034107. <https://doi.org/10.1063/1.1829047>
- Neese, F. (2018). Software update: The ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(1), e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
- Nitsch, J., Kleeberg, C., Fröhlich, R., & Steffen, A. (2015). Luminescent copper(I) halide and pseudohalide phenanthroline complexes revisited: Simple structures, complicated excited state behavior. *Dalton Transactions*, 44(15), 6944–6960. <https://doi.org/10.1039/C4DT03706E>
- Nozaki, K. (2006). Theoretical Studies on Photophysical Properties and Mechanism of Phosphorescence in [fac-Ir(2-phenylpyridine)₃]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53(1), 101–112. <https://doi.org/10.1002/jccs.200600013>
- Ohara, H., Kobayashi, A., & Kato, M. (2014). Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence. *Dalton Transactions*, 43(46), 17317–17323. <https://doi.org/10.1039/C4DT02709D>
- Ohara, H., Kobayashi, A., & Kato, M. (2015). Effects of N-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper(I)-halide complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 18(7), 766–775. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.03.003>
- Olivier, Y., Moral, M., Muccioli, L., & Sancho-García, J.-C. (2017). Dynamic nature of excited states of donor-acceptor TADF materials for OLEDs: How theory can reveal structure-property relationships. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(23), 5718–5729. <https://doi.org/10.1039/C6TC05075A>
- Osawa, M. (2014). Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(i) thiolate complexes: Luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem. Commun.*, 50(15), 1801–1803. <https://doi.org/10.1039/C3CC47871H>
- Osawa, M., Hoshino, M., Hashimoto, M., Kawata, I., Igawa, S., & Yashima, M. (2015). Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic light-emitting diodes that exhibit delayed fluorescence. *Dalton Transactions*, 44(18), 8369–8378. <https://doi.org/10.1039/C4DT02853H>

- Palmer, C. E. A., & McMillin, D. R. (1987). Singlets, triplets, and exciplexes: Complex, temperature-dependent emissions from (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)bis(triphenylphosphine)copper(1+) and (1,10-phenanthroline)(triphenylphosphine)copper(1+). *Inorganic Chemistry*, 26(23), 3837–3840. <https://doi.org/10.1021/ic00270a004>
- Pantazis, D. A., Chen, X.-Y., Landis, C. R., & Neese, F. (2008). All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(6), 908–919. <https://doi.org/10.1021/ct800047t>
- Penfold, T. J., Dias, F. B., & Monkman, A. P. (2018). The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes. *Chemical Communications*, 54(32), 3926–3935. <https://doi.org/10.1039/C7CC09612G>
- Peng, R., Li, M., & Li, D. (2010). Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.10.003>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7), 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
- Perruchas, S., Tard, C., Le Goff, X. F., Fargues, A., Garcia, A., Kahlal, S., Saillard, J.-Y., Gacoin, T., & Boilot, J.-P. (2011). Thermochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands. *Inorganic Chemistry*, 50(21), 10682–10692. <https://doi.org/10.1021/ic201128a>
- Petrenko, T., Kossmann, S., & Neese, F. (2011). Efficient time-dependent density functional theory approximations for hybrid density functionals: Analytical gradients and parallelization. *The Journal of Chemical Physics*, 134(5), 054116. <https://doi.org/10.1063/1.3533441>
- Ravaro, L. P., Mafud, A. C., Li, Z., Reinheimer, E., Simone, C. A., Mascarenhas, Y. P., Ford, P. C., & de Camargo, A. S. S. (2018). New emissive mononuclear copper (I) complex: Structural and photophysical characterization focusing on solvatochromism, rigidochromism and oxygen sensing in mesoporous solid matrix. *Dyes and Pigments*, 159, 464–470. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.020>
- Ravaro, L. P., Zanoni, K. P. S., & de Camargo, A. S. S. (2020a). Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices. *Energy Reports*, 6, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.10.044>
- Ravinson, D. S. M., & Thompson, M. E. (2020). Thermally assisted delayed fluorescence (TADF): Fluorescence delayed is fluorescence denied. *Materials Horizons*, 7(5), 1210–1217. <https://doi.org/10.1039/D0MH00276C>
- Ravotto, L., & Ceroni, P. (2017). Aggregation induced phosphorescence of metal complexes: From principles to applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.006>
- Reineke, S., Thomschke, M., Lüssem, B., & Leo, K. (2013). White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics*, 85(3), 1245–1293. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1245>
- Rudresha, B. J., Ramachandra Bhat, B., Sampath Kumar, H. C., Shiva Kumar, K. I., Safakath, K., & Philip, R. (2011). Synthesis, characterization and third-order nonlinear optical studies of copper complexes containing 1,10-phenanthroline-

- 5,6-dione and triphenylphosphine ligands. *Synthetic Metals*, 161(5), 535–539. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.12.006>
- Safin, D. A., Mitoraj, M. P., Robeyns, K., Filinchuk, Y., & Velde, C. M. L. V. (2015). Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper(I) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine. *Dalton Transactions*, 44(38), 16824–16832. <https://doi.org/10.1039/C5DT02755A>
- Salla, C. A. M. (2015). *Complexos de Rutênio aplicados em OLEDs: Síntese e caracterização* (Dissertação de Mestrado em Física – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina).
- Sandoval-Pauker, C., Santander-Nelli, M., & Dreyse, P. (2022). Thermally activated delayed fluorescence in luminescent cationic copper(I) complexes. *RSC Advances*, 12(17), 10653–10674. <https://doi.org/10.1039/D1RA08082B>
- Sandroni, M., Favereau, L., Planchat, A., Akdas-Kilig, H., Szuwarski, N., Pellegrin, Y., Blart, E., Bozec, H. L., Boujtita, M., & Odobel, F. (2014). Heteroleptic copper(I)–polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26), 9944–9947. <https://doi.org/10.1039/C4TA01755B>
- Sandroni, M., Kayanuma, M., Planchat, A., Szuwarski, N., Blart, E., Pellegrin, Y., Daniel, C., Boujtita, M., & Odobel, F. (2013). First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis(diimine) copper(I) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 42(30), 10818–10827. <https://doi.org/10.1039/C3DT50852H>
- Sandroni, M., Pellegrin, Y., & Odobel, F. (2016). Heteroleptic bis-diimine copper(I) complexes for applications in solar energy conversion. *Comptes Rendus Chimie*, 19(1), 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.06.008>
- Sasikumar, D., John, A. T., Sunny, J., & Hariharan, M. (2020). Access to the triplet excited states of organic chromophores. *Chemical Society Reviews*, 49(17), 6122–6140. <https://doi.org/10.1039/D0CS00484G>
- Schäfer, A., Huber, C., & Ahlrichs, R. (1994). Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8), 5829–5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>
- Schinabeck, A., Chen, J., Kang, L., Teng, T., Homeier, H. H. H., Suleymanova, A. F., Shafikov, M. Z., Yu, R., Lu, C.-Z., & Yersin, H. (2019). Symmetry-Based Design Strategy for Unprecedentedly Fast Decaying Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF). Application to Dinuclear Cu(I) Compounds. *Chemistry of Materials*, 31(12), 4392–4404. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00671>
- Schinabeck, A., Leitl, M. J., & Yersin, H. (2018a). Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin–Lattice Relaxation Effects of the Triplet State. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(11), 2848–2856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00957>
- Schinabeck, A., Rau, N., Klein, M., Sundermeyer, J., & Yersin, H. (2018). Deep blue emitting Cu(I) tripod complexes. Design of high quantum yield materials showing TADF-assisted phosphorescence. *Dalton Transactions*, 47(47), 17067–17076. <https://doi.org/10.1039/C8DT04093A>
- Schultz, D. M., & Yoon, T. P. (2014). Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. *Science*, 343(6174), 1239176. <https://doi.org/10.1126/science.1239176>
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*.

- Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Shen, L., He, T.-F., Zou, L.-Y., Guo, J.-F., & Ren, A.-M. (2020). A study on the modification ofazole rings to regulate the transition dipole moment, MLCT and T1 structural distortion of 2-pyridyl-azole copper (I) complexes for high phosphorescence performance. *Organic Electronics*, 81, 105664. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105664>
- Shi, C., Huang, M., Li, Q., Xie, G., Yang, C., & Yuan, A. (2018). A Cu-NHC based phosphorescent binuclear iridium(III)/copper(I) complex with an unpredictable near-linear two-coordination mode. *Dalton Transactions*, 47(48), 17299–17303. <https://doi.org/10.1039/C8DT04007A>
- Shi, S., Jung, M. C., Coburn, C., Tadler, A., Sylvinson M. R., D., Djurovich, P. I., Forrest, S. R., & Thompson, M. E. (2019). Highly Efficient Photo- and Electroluminescence from Two-Coordinate Cu(I) Complexes Featuring Nonconventional N-Heterocyclic Carbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 141(8), 3576–3588. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12397>
- Siddique, Z. A., Yamamoto, Y., Ohno, T., & Nozaki, K. (2003). Structure-Dependent Photophysical Properties of Singlet and Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer States in Copper(I) Bis(diimine) Compounds. *Inorganic Chemistry*, 42(20), 6366–6378. <https://doi.org/10.1021/ic034412v>
- Skubi, K. L., Kidd, J. B., Jung, H., Guzei, I. A., Baik, M.-H., & Yoon, T. P. (2017). Enantioselective Excited-State Photoreactions Controlled by a Chiral Hydrogen-Bonding Iridium Sensitizer. *Journal of the American Chemical Society*, 139(47), 17186–17192. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10586>
- Smith, C. S., Branham, C. W., Marquardt, B. J., & Mann, K. R. (2010). Oxygen Gas Sensing by Luminescence Quenching in Crystals of Cu(xantphos)(phen)+ Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14079–14085. <https://doi.org/10.1021/ja103112m>
- Smith, C. S., & Mann, K. R. (2012). Exceptionally Long-Lived Luminescence from [Cu(I)(isocyanide)2(phen)]+ Complexes in Nanoporous Crystals Enables Remarkable Oxygen Gas Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 134(21), 8786–8789. <https://doi.org/10.1021/ja302807s>
- Song, Y.-L., Jiao, B.-J., Liu, C.-M., Peng, X.-L., Wang, M.-M., Yang, Y., Zhang, B., & Du, C.-X. (2020). Synthesis, structures and luminescent properties of red emissive neutral copper(I) complexes with bisphosphino-substituted benzimidazole. *Inorganic Chemistry Communications*, 112, 107689. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107689>
- Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2), 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>
- Starosta, R., Puchalska, M., Cybińska, J., Barys, M., & Mudring, A. V. (2011a). 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*, 40(11), 2459–2468. <https://doi.org/10.1039/C0DT01284J>
- Strickler, S. J., & Berg, R. A. (2004). Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 37(4), 814. <https://doi.org/10.1063/1.1733166>

- Strohalm, M., Hassman, M., Kořata, B., & Kodíček, M. (2008). mMass data miner: An open source alternative for mass spectrometric data analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22(6), 905–908. <https://doi.org/10.1002/rcm.3444>
- Stroschio, G. D., Ribson, R. D., & Hadt, R. G. (2019). Quantifying Entatic States in Photophysical Processes: Applications to Copper Photosensitizers. *Inorganic Chemistry*, 58(24), 16800–16817. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02976>
- Sun, Y., Lemaur, V., Beltrán, J. I., Cornil, J., Huang, J., Zhu, J., Wang, Y., Fröhlich, R., Wang, H., Jiang, L., & Zou, G. (2016). Neutral Mononuclear Copper(I) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties. *Inorganic Chemistry*, 55(12), 5845–5852. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00101>
- Szabo, A., Szabo, J., & Chemistry. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Revised ed. edição). Dover Publications.
- Tang, Z., Zhu, J., Pan, S., Wang, Z., Zheng, Y., Chen, G., Zhu, W., & Wei, B. (2018). Synthesis of carboline-based host materials for forming copper(I) complexes as emitters: A promising strategy for achieving high-efficiency and low-cost phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 149, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.10.028>
- Tao, Y., Yuan, K., Chen, T., Xu, P., Li, H., Chen, R., Zheng, C., Zhang, L., & Huang, W. (2014). Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Advanced Materials*, 26(47), 7931–7958. <https://doi.org/10.1002/adma.201402532>
- To, W.-P., Cheng, G., Tong, G. S. M., Zhou, D., & Che, C.-M. (2020). Recent Advances in Metal-TADF Emitters and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00653>
- To, W.-P., Wan, Q., Tong, G. S. M., & Che, C.-M. (2020). Recent Advances in Metal Triplet Emitters with d6, d8, and d10 Electronic Configurations. *Trends in Chemistry*, 2(9), 796–812. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004>
- Toigo, J., Farias, G., Salla, C. A. M., Duarte, L. G. T. A., Bortoluzzi, A. J., Zambon Atvars, T. D., de Souza, B., & Bechtold, I. H. (2021). Speeding-up Thermally Activated Delayed Fluorescence in Cu(I) Complexes Using Aminophosphine Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(31), 3177–3184. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100454>
- Tong, G. S. M., Chow, P. K., To, W.-P., Kwok, W.-M., & Che, C.-M. (2014). A Theoretical Investigation into the Luminescent Properties of d8-Transition-Metal Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands. *Chemistry – A European Journal*, 20(21), 6433–6443. <https://doi.org/10.1002/chem.201304375>
- Tschierlei, S., Karnahl, M., Rockstroh, N., Junge, H., Beller, M., & Lochbrunner, S. (2014). Substitution-Controlled Excited State Processes in Heteroleptic Copper(I) Photosensitizers Used in Hydrogen Evolving Systems. *ChemPhysChem*, 15(17), 3709–3713. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402585>
- Tsuge, K., Chishina, Y., Hashiguchi, H., Sasaki, Y., Kato, M., Ishizaka, S., & Kitamura, N. (2016a). Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 636–651. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.022>
- Turro, N. J. (2008). *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction* (1^o ed). University Science Books.

- Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, *492*(7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>
- Vázquez, R. J., Kim, H., Zimmerman, P. M., & Goodson, T. (2019). Using ultra-fast spectroscopy to probe the excited state dynamics of a reported highly efficient thermally activated delayed fluorescence chromophore. *Journal of Materials Chemistry C*, *7*(14), 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/C8TC05957H>
- Velho, R. G. (2006). *Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: Um levantamento bibliográfico*. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6378>
- Vinogradova, K. A., Plyusnin, V. F., Kupryakov, A. S., Rakhmanova, M. I., Pervukhina, N. V., Naumov, D. Y., Sheludyakova, L. A., Nikolaenkova, E. B., Krivopalov, V. P., & Bushuev, M. B. (2014). Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine. *Dalton Transactions*, *43*(7), 2953–2960. <https://doi.org/10.1039/C3DT53040J>
- Volz, D. (2016a). Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *Journal of Photonics for Energy*, *6*(2), 020901. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.6.020901>
- Volz, D., Chen, Y., Wallesch, M., Liu, R., Fléchon, C., Zink, D. M., Friedrichs, J., Flügge, H., Steininger, R., Göttlicher, J., Heske, C., Weinhardt, L., Bräse, S., So, F., & Baumann, T. (2015). Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu(I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs. *Advanced Materials*, *27*(15), 2538–2543. <https://doi.org/10.1002/adma.201405897>
- Volz, D., Zink, D. M., Bocksrocker, T., Friedrichs, J., Nieger, M., Baumann, T., Lemmer, U., & Bräse, S. (2013). Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, *25*(17), 3414–3426. <https://doi.org/10.1021/cm4010807>
- Wallesch, M., Volz, D., Zink, D. M., Schepers, U., Nieger, M., Baumann, T., & Bräse, S. (2014). Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N–P Ligands and Their Applications. *Chemistry – A European Journal*, *20*(22), 6578–6590. <https://doi.org/10.1002/chem.201402060>
- Wang, L., Guo, Y., Yu, B., Zhang, W., Li, T., & Qu, J. (2019a). Simple cuprous iodide complex-based crystals with deep blue emission and high photoluminescence quantum yield up to 100%. *Applied Organometallic Chemistry*, *33*(3), e4731. <https://doi.org/10.1002/aoc.4731>
- Wang, Q., Gao, Y.-J., Zhang, T.-T., Han, J., & Cui, G. (2019). QM/MM studies on luminescence mechanism of dinuclear copper iodide complexes with thermally activated delayed fluorescence. *RSC Advances*, *9*(36), 20786–20795. <https://doi.org/10.1039/C9RA02256B>
- Wang, S., Zhang, H., Zhang, B., Xie, Z., & Wong, W.-Y. (2020a). Towards high-power-efficiency solution-processed OLEDs: Material and device perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *140*, 100547. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100547>
- Weber, M. D., Garino, C., Volpi, G., Casamassa, E., Milanesio, M., Barolo, C., & Costa, R. D. (2016). Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(I) complex. *Dalton Transactions*, *45*(21), 8984–8993. <https://doi.org/10.1039/C6DT00970K>

- Weber, M. D., Viciano-Chumillas, M., Armentano, D., Cano, J., & Costa, R. D. (2017). σ -Hammett parameter: A strategy to enhance both photo- and electro-luminescence features of heteroleptic copper(I) complexes. *Dalton Transactions*, 46(19), 6312–6323. <https://doi.org/10.1039/C7DT00810D>
- Wei, F., Qiu, J., Liu, X., Wang, J., Wei, H., Wang, Z., Liu, Z., Bian, Z., Lu, Z., Zhao, Y., & Huang, C. (2014). Efficient orange-red phosphorescent organic light-emitting diodes using an in situ synthesized copper(I) complex as the emitter. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(31), 6333–6341. <https://doi.org/10.1039/C4TC00410H>
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). 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*, 7(18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
- Wen, T., Zhang, D.-X., Liu, J., Lin, R., & Zhang, J. (2013). A multifunctional helical Cu(I) coordination polymer with mechanochromic, sensing and photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 49(50), 5660–5662. <https://doi.org/10.1039/C3CC42241K>
- Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017, junho 1). *Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes*. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>
- Wu, F., Li, J., Tong, H., Li, Z., Adachi, C., Langlois, A., Harvey, P. D., Liu, L., Wong, W.-Y., Wong, W.-K., & Zhu, X. (2014). Phosphorescent Cu(I) complexes based on bis(pyrazol-1-yl-methyl)-pyridine derivatives for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(1), 138–146. <https://doi.org/10.1039/C4TC01885K>
- Wu, F., Tong, H., Wang, K., Wang, Z., Li, Z., Zhu, X., Wong, W.-Y., & Wong, W.-K. (2016). Synthesis, structural characterization and photophysical studies of luminescent Cu(I) heteroleptic complexes based on dipyridylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.003>
- Wu, F., Tong, H., Wang, K., Zhang, X., Zhang, J., Wong, W.-K., & Zhu, X. (2016). Synthesis, crystal structure and photophysical study of luminescent three-coordinate cuprous bromide complexes based on pyrazole derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(6), 926–933. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1139102>
- Wu, F., Tong, H., Wang, K., Zhang, X., Zhang, J., Zhu, X., & Wong, W.-K. (2016). Mononuclear copper(I) bromide complexes chelated with bis(pyrazol-1-ylmethyl)-pyridine ligands: Structures, electronic properties and solid state photoluminescence. *Journal of Luminescence*, 177, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2016.04.021>
- Xie, M., Han, C., Liang, Q., Zhang, J., Xie, G., & Xu, H. (2019). Highly efficient sky blue electroluminescence from ligand-activated copper iodide clusters: Overcoming the limitations of cluster light-emitting diodes. *Science Advances*, 5(6), eaav9857. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav9857>
- Xu, H., Chen, R., Sun, Q., Lai, W., Su, Q., Huang, W., & Liu, X. (2014a). Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3259–3302. <https://doi.org/10.1039/C3CS60449G>
- Yang, L., Kim, V., Lian, Y., Zhao, B., & Di, D. (2019). High-Efficiency Dual-Dopant Polymer Light-Emitting Diodes with Ultrafast Inter-fluorophore Energy Transfer. *Joule*, 3(10), 2381–2389. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.007>

- Yang, L., Powell, D. R., & Houser, R. P. (2007). Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Trans.*, 9, 955–964. <https://doi.org/10.1039/B617136B>
- Yang, L., Xu, X., Zhang, P., Chen, M., Chen, G., Zheng, Y., Wei, B., & Zhang, J. (2019). Photophysical properties and stability of binuclear emissive Copper(I) complexes Co-deposited with CuX (X = Cl, Br, I) and aza-9,9'-spirobifluorenes. *Dyes and Pigments*, 161, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.09.024>
- Yang, M., Chen, X.-L., & Lu, C.-Z. (2019a). Efficiently luminescent copper(I) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE). *Dalton Transactions*, 48(29), 10790–10794. <https://doi.org/10.1039/C9DT01910C>
- Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., Xu, J., Chi, Z., & Aldred, M. P. (2017a). Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00368K>
- Yersin, H. (2004). Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. Em H. Yersin (Org.), *Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions III* (p. 1–26). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b96858>
- Yersin, H. (2008). *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (1^o ed). Wiley-VCH.
- Yersin, H. (2019). *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence* (1^o ed). Wiley-VCH.
- Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieniec, R., Hofbeck, T., & Fischer, T. (2011a). The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21), 2622–2652. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.042>
- Yuan, Y.-J., Yu, Z.-T., Zhang, J.-Y., & Zou, Z.-G. (2012). A copper(I) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. *Dalton Transactions*, 41(32), 9594–9597. <https://doi.org/10.1039/C2DT30865G>
- Zeng, C., Wang, N., Peng, T., & Wang, S. (2017). Copper(I) Complexes Bearing 1,2-Phenyl-Bridged PAN, PANAP, and NAPAN Chelate Ligands: Structures and Phosphorescence. *Inorganic Chemistry*, 56(3), 1616–1625. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02721>
- Zhang, B., Zhang, J., Sun, A., Liu, C., Gu, M., Chen, Y., Wei, B., & Du, C. (2021). Efficiently luminescent mononuclear copper iodide complexes with sterically hindered iminephosphine chelating ligands. *New Journal of Chemistry*, 45(19), 8763–8768. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00622C>
- Zhang, J., Duan, C., Han, C., Yang, H., Wei, Y., & Xu, H. (2016). Balanced Dual Emissions from Tridentate Phosphine-Coordinate Copper(I) Complexes toward Highly Efficient Yellow OLEDs. *Advanced Materials*, 28(28), 5975–5979. <https://doi.org/10.1002/adma.201600487>
- Zhang, K., & Zhang, D. (2014). Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.019>
- Zhang, Q., Chen, J., Wu, X.-Y., Chen, X.-L., Yu, R., & Lu, C.-Z. (2015a). Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous

- complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. *Dalton Transactions*, 44(15), 6706–6710. <https://doi.org/10.1039/C5DT00865D>
- Zhang, Q., Chen, J., Wu, X.-Y., Chen, X.-L., Yu, R., & Lu, C.-Z. (2015c). Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. *Dalton Transactions*, 44(15), 6706–6710. <https://doi.org/10.1039/C5DT00865D>
- Zhang, Q., Komino, T., Huang, S., Matsunami, S., Goushi, K., & Adachi, C. (2012). Triplet Exciton Confinement in Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Charge-Transfer Cu(I) Complexes. *Advanced Functional Materials*, 22(11), 2327–2336. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101907>
- Zhang, Q.-C., Xiao, H., Zhang, X., Xu, L.-J., & Chen, Z.-N. (2019). Luminescent oligonuclear metal complexes and the use in organic light-emitting diodes. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>
- Zhang, Y., Lee, J., & Forrest, S. R. (2014). Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nature Communications*, 5, 5008. <https://doi.org/10.1038/ncomms6008>
- Zhang, Y., Schulz, M., Wächtler, M., Karnahl, M., & Dietzek, B. (2018a). Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 356, 127–146. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.016>
- Zhao, J., Wu, W., Sun, J., & Guo, S. (2013). Triplet photosensitizers: From molecular design to applications. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5323–5351. <https://doi.org/10.1039/C3CS35531D>
- Zhu, M., & Yang, C. (2013). Blue fluorescent emitters: Design tactics and applications in organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 4963–4976. <https://doi.org/10.1039/C3CS35440G>
- Zink, D. M., Bächle, M., Baumann, T., Nieger, M., Kühn, M., Wang, C., Klopfer, W., Monkowius, U., Hofbeck, T., Yersin, H., & Bräse, S. (2013). Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P[^]N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, 52(5), 2292–2305. <https://doi.org/10.1021/ic300979c>
- Zink, D. M., Baumann, T., Friedrichs, J., Nieger, M., & Bräse, S. (2013). Copper(I) Complexes Based on Five-Membered P[^]N Heterocycles: Structural Diversity Linked to Exciting Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, 52(23), 13509–13520. <https://doi.org/10.1021/ic4019162>
- Zink, D. M., Volz, D., Baumann, T., Mydlak, M., Flügge, H., Friedrichs, J., Nieger, M., & Bräse, S. (2013). Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 25(22), 4471–4486. <https://doi.org/10.1021/cm4018375>
- Zou, L.-Y., Cheng, Y.-X., Li, Y., Li, H., Zhang, H.-X., & Ren, A.-M. (2014). A theoretical analysis of the phosphorescence efficiencies of Cu(I) complexes. *Dalton Transactions*, 43(29), 11252–11259. <https://doi.org/10.1039/C4DT00245H>