



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

JÉSSICA TOIGO

**NOVOS COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Cu (I) COM FOSFINAS
MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

FLORIANÓPOLIS

2020

Jéssica Toigo

**NOVOS COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Cu (I) COM FOSFINAS
MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Ivan H. Bechtold

Florianópolis

2020

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

Toigo, Jéssica

Novos complexos luminescentes de Cu (I) com fosfinas
modificadas para aplicação em OLEDs / Jéssica Toigo ;
orientador, Ivan Helmuth Bechtold, 2020.
128 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Fotofísica. 3. OLEDs. 4. TADF. 5.
Complexos de cobre (I). I. Bechtold, Ivan Helmuth. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Química. III. Título.

Jéssica Toigo

**NOVOS COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Cu (I) COM FOSFINAS
MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

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

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

Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte, Dr.
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Adailton João Bortoluzzi, Dr.
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 mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá
Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr. Ivan H. Bechtold
Orientador

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2020.

A minha Vó Brizida e minha mãe Célia, por todo amor incondicional

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente à UFSC pela oportunidade não só estudar, mas crescer como ser humano e cidadã nesses seis anos como universitária, aprendendo a conviver e entender o verdadeiro significado de pluralidade. Aos meus pais, Danilo e Célia, e a minha irmã Dali pelo suporte, incentivo e amor demonstrados mesmo distantes. A paixão pela busca do conhecimento, a criatividade, a hombridade e a perseverança são ideais estão na minha essência graças a vocês.

Ao Dr. Bernardo de Souza ao qual eu tive o prazer de trabalhar durante esses anos. Obrigada pela dedicação e entusiasmo na orientação, pelos milhões de aprendizados (inclusive de surf), livros sobre Python e por colocar etanol nas minhas cristalizações. És uma inspiração e exemplo de profissional e cientista que um dia quero me tornar. Ao prof. Dr. Ivan Bechtold por me acolher e assumir o papel de orientador, com discussões e contribuições importantes para o trabalho.

Agradeço o meu amigo/padrinho/veterano/co-orientador (estou esquecendo de mais algum título?!) Giliandro por me meter nessa cilada, mostrando que por mais desafiador que um mestrado possa ser, se você acredita no que você faz e se dedica, o resultado e o sucesso são consequências. Muito obrigada por botar butil-lítio nas reações, criticar minhas figuras, me auxiliar nas discussões das análises, cálculos e ser meu marido de trabalho. Ao Cristian Salla pela amizade, parceria, auxílio nas análises, discussões com café na colina e por trazer um pouco da convivência e simplicidade do oeste para a ilha da magia.

Aos professores Dr. Adailton J. Bortoluzzi, Dr. Ademir Neves, Dr.^a Rosely A. Peralta, Dr. Hernan Terenzi pelas colaborações (análises) e pelo espaço físico compartilhado. Aos demais professores que puderam transmitir seu conhecimento e experiências neste período e a todos os funcionários e técnicos que contribuem para o funcionamento da universidade, em especial a Vanessa, pelas contribuições e horas de aprendizado frente a espectrometria de massas.

Ao CNPq e demais órgãos de fomento por viabilizarem a condução deste trabalho, bem como ao Programa de Pós-Graduação em Química e a Central de Análises.

A professora Dr.^a Teresa Dib Zambon Atvars e ao Dr. Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte da UNICAMP pela boa acolhida, disponibilidade e auxílio nas análises fotofísicas.

A todos os colegas do GFEM/LABINC pelas conversas, brincadeiras, discussões e bares que tornaram a convivência no trabalho mais agradável. Em especial gostaria de agradecer aqueles que transcenderam esse ambiente: Carlos, por recolher meus cartões na aula de avançada, compartilhar manias e gostos esquisitos, ser meu parceiro de escrita e provar que o Ted Mosby estava errado; Joachim, pelas praias, bares, por ser o gringo mais brasileiro que eu vou conhecer e me fazer rir das piadas menos politicamente corretas (*miss u ma friend and min svenska är hemsk*); Calai, por me fazer sentir uma pessoa privilegiada por cortar sódio metálico e me questionar sobre desde coisas triviais as mais complexas; Pedro, por me acompanhar nas danças enquanto trabalhamos; Edi, por me amar mesmo me odiando (UGH!); Filipy e Vitinho (CC's), pela amizade, conversas ao meio dia e todas as cervej.... ÉH US GURI!

Por fim, agradeço as pessoas que puderam acompanhar de perto meu crescimento nesses dois anos: Fernanda, Luiz, Sabrina, Ana, Larissa (Viu), bem como todos os demais amigos e familiares que mesmo distantes sempre me apoiaram e se interessaram pelo meu trabalho. Meu muito obrigada, de coração!



“Failure is an option here. If things are not failing, you are not innovating enough”
Elon Musk

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades luminescentes tem atraído considerável atenção nos últimos anos, principalmente no que se refere a eletrônica orgânica. Em especial, os dispositivos eletrônicos emissores de luz (OLEDs) vêm sendo destaque devido as suas propriedades singulares de flexibilidade e transparência. Neste sentido, muitos grupos de pesquisa se dedicam ao estudo e desenvolvimento de novos materiais nesse segmento, onde complexos de cobre (I) que apresentem fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) têm sido explorados. Entre as principais vantagens de utilizar o cobre está a alta disponibilidade na crosta terrestre em comparação com os metais utilizados atualmente, como irídio e platina, o que reduz os custos de fabricação dos dispositivos, além de possuir propriedades estruturais e luminescentes interessantes. Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização de quatro novos complexos de cobre(I) com os ligantes imínicos 1,10-fenantrolina e 2-(1*H*-tetrazol-5-il) piridina e diferentes ligantes aminofosfínicos. As técnicas instrumentais de espectroscopia de IR, UV-Vis, espectrometria de massas, análise elementar de CHN e difratometria de raios-X foram utilizadas para caracterização estrutural dos compostos. O estudo das propriedades fotofísicas foi realizado utilizando as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia dependente do tempo e da temperatura. Foram observados que o uso de aminofosfinas causou mudanças significativas nas propriedades emissivas, principalmente na redução do tempo de vida e na diferença de energia entre os estados singleto e tripleto. Predições teóricas utilizando teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT) e TDDFT com acoplamento spin-órbita permitiram a atribuição das transições eletrônicas, bem como o cálculo dos elementos de matriz do acoplamento spin-órbita e a diferença de energia entre os estados singleto e tripleto. As análises experimentais e teóricas levaram a uma proposta de mecanismo de emissão dos complexos majoritariamente via TADF. Os complexos contendo o ligante 2-(1*H*-tetrazol-5-il) piridina foram aplicados como camada emissora em um OLED por apresentarem os melhores valores de rendimento quântico ($> 20\%$ em sólido), se mostrando promissor frente aos já existentes, apresentando um valor de luminância de até $623,8 \text{ cd m}^{-2}$.

Palavras-chave: Complexos de cobre (I). Luminescência. TADF. OLEDs.

ABSTRACT

The development of new materials with luminescent properties has attracted considerable attention in recent years, mainly regarding organic electronics. Especially, organic light emitting diodes (OLEDs) have been highlighted due to their unique properties of flexibility and transparency. In this perspective, many research groups are dedicated to the study and development of new materials at this segment, where copper (I) complexes with thermally activated delayed fluorescence (TADF) have been explored. The main advantages of using copper include the high availability in the earth's crust compared to the metals currently used, such as iridium and platinum, which reduces the fabrication costs of the devices, as well as having interesting structural and luminescent properties. This work presents the synthesis and characterization of four new copper (I) complexes with the imine ligands 1,10-phenanthroline and 2- (1H-tetrazol-5-yl) pyridine and different aminophosphine ligands. Instrumental techniques such as IR spectroscopy, UV-Vis, mass spectrometry, CHN elemental analysis and X-ray diffractometry were used for structural characterization of the compounds. The study of photophysical properties was performed using photoluminescence spectroscopy and time and temperature dependent spectroscopy techniques. It was observed that the use of aminophosphines significantly changes the emissive properties, mainly in the reduction of the lifetime and in the energy difference between the singlet and triplet states. Theoretical predictions using time-dependent density functional theory (TDDFT) and spin-orbit coupling TDDFT allowed the assignment of the electronic transitions as well as the calculation of the spin-orbit coupling matrix elements and the energy difference between the singlet and triplet states. The experimental and theoretical analyzes led to a proposal of the mechanism of emission of the complexes majority driven via TADF. The complexes containing the ligand 2- (1H-tetrazol-5-yl) pyridine were applied as an emitter layer in an OLED because they present the best values of quantum yield ($> 20\%$ in solid), showing promise compared to the existing ones, presenting a luminance value of up to 623.8 cd m^{-2} .

Keywords: copper complexes (I), luminescence, TADF, OLEDs.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
1.1 PROPRIEDADES E PRINCÍPIOS FOTOFÍSICOS.....	24
1.1.1 Os processos de fotoluminescência	25
1.1.2 Dinâmica do Estado Excitado	26
1.1.2.1 Cruzamento intersistemas e formação de estados tripleto	28
1.1.2.2 A dependência da temperatura na luminescência.....	29
1.2 OLEDs.....	30
1.2.1 Estrutura e fabricação	31
1.2.2 Mecanismo de funcionamento.....	32
1.3 MATERIAIS LUMINESCENTES	33
1.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE (I)	34
1.4.1 Mecanismo de emissão dos complexos de Cobre (I).....	35
1.4.2 Influência dos ligantes nas propriedades luminescentes nos complexos de cobre (I)	37
1.4.3 OLEDs de cobre (I)	41
3 OBJETIVOS	43
2.1 OBJETIVO GERAL.....	43
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4 METODOLOGIA	44
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	44
3.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	44
3.2.1 Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)	44
3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	45
3.2.3 Análise Elementar C, H, N	45
3.2.4 Espectrometria de Massa.....	45
3.2.5 Difractometria de Raios-X	45

3.2.6	Análise Termogravimétrica	46
3.2.7	Voltametria Cíclica	46
3.2.8	Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis	47
3.2.9	Espectroscopia de Fotoluminescência	47
3.2.10	Rendimento Quântico	48
3.2.11	Tempo de vida no estado excitado	48
3.2.12	Predições Teóricas	48
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
3.3.1	Síntese dos ligantes	49
3.3.2	Síntese dos complexos	54
	5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	63
4.2	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE COBRE (I)	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE (I)	65
4.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	65
4.3.2	Análise elementar de C, H e N	66
4.3.3	Espectrometria de massas	67
4.3.4	Difratometria de raios X	69
4.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	72
4.3.6	Voltametria Cíclica	73
4.3.7	Estudos fotofísicos	76
4.3.7.1	Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	76
4.3.7.2	Espectroscopia de fotoluminescência.....	78
4.3.7.3	Tempo de vida e rendimento quântico em função da temperatura.....	82
4.3.8	Predições teóricas e correlações	89
4.3.8.1	Cálculo das estruturas dos complexos.....	89
4.3.8.2	Cálculo das propriedades eletrônicas dos complexos	92

4.3.9	Possível mecanismo de emissão	99
4.3.10	Desempenho eletroluminescente	101
	6 CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS	103
	APÊNDICE	112
	Apêndice I – Espectros de massas dos complexos C1, C2, C3, N1, N2 e N3.	112
	Apêndice II – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura dos complexos	118
	Apêndice III – Espectros de tempo de vida em função da temperatura.	121
	Apêndice IV – Gráficos de intensidade relativa de fosforescência <i>versus</i> TADF.	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.....	25
Figura 2. 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).	27
Figura 3. Estrutura de um OLED convencional: Ânodo/HTL/EL/ETL/Cátodo.....	31
Figura 4. Mecanismo de funcionamento de um OLED em quatro etapas: (I) Injeção, (II) Transporte, (III) Recombinação, (IV) Decaimento e emissão de luz.....	33
Figura 5. Diferentes estruturas de complexos luminescentes de cobre (I) já reportadas na literatura.	35
Figura 6. Mecanismo de emissão dos complexos de Cu (I) de geometria tetraédrica.	36
Figura 7. Exemplos de complexos contendo ligantes imínicos com diferentes substituintes responsáveis pela modulação de cor.....	38
Figura 8. Fosfinas utilizadas em complexos de cobre (I).....	39
Figura 9. Exemplos de complexos contendo ligantes fosfínicos com diferentes substituintes responsáveis pela modulação de cor.....	40
Figura 10. Exemplos de complexos contendo ligantes mistos.....	40
Figura 11. Complexos de cobre (I) já aplicados em OLEDs.	41
Figura 12. Esquema da síntese do ligante a partir da clorodifenilfosfina.	50
Figura 13. Espectro na região do IR do composto PNNP.....	50
Figura 14. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.....	51
Figura 15. Espectro de ^{13}C NMR em 50 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.....	51
Figura 16. Espectro de ^{31}P NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.	52
Figura 17. Espectro na região do IR do composto Me-PNNP.	52
Figura 18. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP. ...	53
Figura 19. Espectro de ^{13}C NMR em 50 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP. ...	53
Figura 20. Espectro de ^{31}P NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP...	54
Figura 21. Síntese do complexo catiônico com POP (C1).....	55

Figura 22. Síntese dos complexos catiônicos com aminofosfinas (C2 e C3).....	55
Figura 23. Síntese do complexo neutro com POP (N1).....	55
Figura 24. Síntese dos complexos neutros com aminofosfinas (N2 e N3).	56
Figura 25. Espectro na região do IR do composto C1.	57
Figura 26. Espectro na região do IR do composto C2.	58
Figura 27. Espectro na região do IR do composto C3.	59
Figura 28. Espectro na região do IR do composto N1.	60
Figura 29. Espectro na região do IR do composto N2.	61
Figura 30. Espectro na região do IR do composto N3.	62
Figura 31. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de C3 com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.	70
Figura 32. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de N1 com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.	71
Figura 33. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de N3 com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.	71
Figura 34. Termograma para os complexos C1 – C3 e N1 – N3.....	72
Figura 35. Voltamogramas cíclicos dos complexos C1, C2 e C3. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 ° C. O par Fc ⁺ /Fc foi utilizado como padrão interno.....	74
Figura 36. Voltamogramas cíclicos dos complexos N1, N2 e N3. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 ° C. O par Fc ⁺ /Fc foi utilizado como padrão interno.....	75
Figura 37. Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os complexos C1, C2 e C3 (2,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.....	76
Figura 38. Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os complexos N1, N2 e N3 (2,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.....	77
Figura 39. Espectros de emissão na região do visível para os complexos C1, C2 e C3 (2,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.....	79
Figura 40. Espectros de emissão na região do visível para os complexos N1, N2 e N3 (2,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.....	80

Figura 41. Espectros de emissão na região do visível para o complexo N3 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C, sob atmosfera de argônio e oxigênio.	81
Figura 42. Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos complexos em filme com matriz de PMMA 10% (m/m) à 25 ± 1 °C.	82
Figura 43. Tempo de vida em função da temperatura do composto N3 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	84
Figura 44. Espectros de emissão no estado sólido a 298 K (linha vermelha) e 77 K (linha azul) dos complexos C1 – C3 e N1 – N3	86
Figura 45. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de N3	87
Figura 46. Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos C1 – C3 e N1 – N3	91
Figura 47. Orbitais de fronteira dos complexos C1 – C3 calculado usando PBE0/def2-TZVP para o centro metálico, def2-TZVP(-F) para os átomos coordenados e def2-SVP para demais átomos.	93
Figura 48. Orbitais de fronteira dos complexos N1 – N3 calculado usando PBE0/def2-TZVP para o centro metálico, def2-TZVP(-F) para os átomos coordenados e def2-SVP para demais átomos.	93
Figura 49. Sobreposição da curva de absorção simulada (linha tracejada) com o espectro eletrônico obtido experimentalmente (linha sólida preenchida) para os complexos em solução de CH ₂ Cl ₂ . As barras pretas verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14.	96
Figura 50. Mecanismo de emissão para os complexos C1 e C3	100
Figura 51. Mecanismo de emissão para os complexos N1 e N3	100
Figura 52. Diagrama de energia dos materiais utilizados na estrutura ITO/PEDOTT:PSS(25 nm)/ TAPC:OXD-7:CX(40 nm)/ TmPyPb(30 nm)/ LiF(1 nm)/ Al (120 nm).	101
Figura 53. (a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e figura do dispositivo e (b) Espectro de eletroluminescência e coordenadas de cromaticidade CIE.	102

Figura 54. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	112
Figura 55. Espectro experimental e simulado para m/z 781,14 (a) e 601,07 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$.	112
Figura 56. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	113
Figura 57. Espectro experimental e simulado para m/z 697 (a) e 517 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PNNP})]^+$.	113
Figura 58. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Me-PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	114
Figura 59. Espectro experimental e simulado para m/z 699 (a) e 519 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Me-PNNP})]^+$.	114
Figura 60. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	115
Figura 61. Espectro experimental e simulado para m/z 770 (a) e 601 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{POP})]^+$.	115
Figura 62. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	116
Figura 63. Espectro experimental e simulado para m/z 1180 (a) e 726 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{PNNP})]^+$.	116
Figura 64. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{Me-PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .	117
Figura 65. Espectro experimental e simulado para m/z 519 (a) e 1184 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{Me-PNNP})]^+$.	117
Figura 66. Tempo de vida em função da temperatura do composto C1 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	121
Figura 67. Tempo de vida em função da temperatura do composto C2 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	121
Figura 68. Tempo de vida em função da temperatura do composto C3 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	122

Figura 69. Tempo de vida em função da temperatura do composto N1 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	122
Figura 70. Tempo de vida em função da temperatura do composto N2 . O <i>inset</i> apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o <i>fit</i> resultante da Equação 5.	123
Figura 71. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de C1	124
Figura 72. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de C2	124
Figura 73. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de C3	125
Figura 74. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de N1	125
Figura 75. Intensidade relativa simulada de fosforescência <i>versus</i> TADF em função da temperatura de N2	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Complexos de cobre (I) aplicados em OLEDs descritos na literatura.....	42
Tabela 2. Deslocamento químicos em ppm (multiplicidade e integração) observados nos espectros de NMR ¹ H, NMR ¹³ C e NMR ³¹ P para os ligantes PNNP e Me-PNNP.....	64
Tabela 3. Principais bandas e atribuições dos espectros na região do infravermelho dos complexos.	66
Tabela 4. Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).	67
Tabela 5. Espécies referentes ao íon molecular dos complexos e relação m/z calculada e experimental.....	68
Tabela 6. Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos.....	69
Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os complexos C1 à C3 e N1 à N3.	73
Tabela 8. Dados obtidos a partir dos espectros eletrônicos de absorção dos complexos C1 – C3 e N1 – N3.....	78
Tabela 9. Dados dos espectros de emissão dos complexos em diclorometano 2 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	79
Tabela 10. Dados fotofísicos a temperatura de 298 e 77K para complexos C1 – C3 e N1 – N3.	83
Tabela 11. Rendimento quântico e emissão em filme com matriz de PMMA 10% (m/m).	88
Tabela 12. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios X e calculado para o complexo N3.....	90
Tabela 13. Erro percentual médio entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios X e calculado para os complexos.....	90
Tabela 14. Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.	94
Tabela 15. Elementos de matriz do SOC $\langle S_i H_{SO} T_j \rangle$ (cm ⁻¹) e energias entre os estados singleto e tripleto calculados na geometria do T ₁	97
Tabela 16. Contribuição das transições S ₀ → T _n obtidas pelo método SOC-TD-DFT.	98
Tabela 17. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C3.....	118

Tabela 18. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **N1**..... 119

Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **N3**.... 120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

δ	Deformação angular (IR)
δ	Deslocamento químico (NMR)
ϵ	Coefficiente de absorção molar
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
τ	Tempo de vida no estado excitado
ν	Frequência de estiramento axial
Φ	Rendimento quântico
Φ_A	Função trabalho do ânodo
Φ_C	Função trabalho no cátodo
ATR	Reflexão total atenuada, do inglês, <i>Attenuated total reflectance</i>
C1	Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina){1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre (I)
C2	Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina)[1,4-bis(difenilfosfino)piperazina] cobre (I)
C3	Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina)[<i>N,N'</i> -bis(difenilfosfino)- <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina] cobre (I)
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CPCM	Modelo de polarização contínua, do inglês, <i>conductor-like polarizable continuum model</i>
d	Dupleto (NMR)
D3BJ	Método D3 com o uso da função de amortecimento de Becke e Johnson
Def2-TZVP	Funções de base gaussianas triplo ζ com polarização
DF	Fluorescência atrasada, do inglês, <i>delay fluorescence</i>
DFT	Teoria do funcional de densidade, do inglês, <i>density functional theory</i>
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
EL	Camada eletroluminescente, do inglês, <i>electroluminescence layer</i>
E_{pa}	Potencial do pico anódico
E_{pc}	Potencial do pico catódico
ESI-MS	Espectrometria de massas via ionização por electrospray, do inglês, <i>electrospray ionization-mass spectroscopy</i>

EQE	Eficiência quântica externa
Fc/Fc ⁺	Par redox ferroceno/ferrocínio
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho transformada por Fourier, do inglês, <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia, do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>
IC	Conversão interna, do inglês, <i>internal conversion</i>
ILCT	Transferência de carga intraligante, do inglês, <i>intraligant charge transfer</i>
<i>i</i> _{pa}	Corrente de pico anódica
<i>I</i> _{pc}	Corrente de pico catódica
ISC	Cruzamento intersistemas, do inglês, <i>intersystem crossing</i>
<i>J</i>	Constante de acoplamento (NMR)
<i>k</i> _{nr}	Constante de decaimento não radiativo
<i>k</i> _r	Constante de decaimento radiativo
LCD	Display de cristal líquido, do inglês, <i>light crystal diodes</i>
LLCT	Transferência de carga ligante-ligante, do inglês, <i>ligant-ligant charge transfer</i>
LUMO	Orbital desocupado de mais baixa energia, do inglês, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>m</i>	Multiplete (NMR)
Me-PNNP	<i>N,N'</i> -bis(difenilfosfino)- <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina
MLCT	Transferência de carga metal-ligante, do inglês, <i>metal to ligant charge transfer</i>
N1	Tetrafluorborato de [2-(<i>IH</i> -tetrazol-5-il) piridina] {1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre (I)
N2	Tetrafluorborato de [2-(<i>IH</i> -tetrazol-5-il) piridina][1,4-bis(difenilfosfino)piperazina] cobre (I)
N3	Tetrafluorborato de [2-(<i>IH</i> -tetrazol-5-il) piridina][<i>N,N'</i> -bis(difenilfosfino)- <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina] cobre (I)
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, do inglês, <i>nuclear magnetic resonance</i>
OLED	Diodo emissor de luz orgânico, do inglês, <i>organic light-emitting diode</i>
PBE0	Funcional DFT híbrido de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e Hartree-Fock

pdpb	1,2-bis(difenilfosfino)benzeno
Phen	1,10-fenantrolina
PMMA	Polimetil-metacrilato
PNNP	1,4-bis(difenilfosfino)piperazina
ppm	Partes por milhão
PPh ₃	Trifenilfosfina
POP	1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]
PyrTet	2-(<i>1H</i> -tetrazol-5-il) piridina
rISC	Cruzamento intersistema reverso, do inglês, <i>reverse intersystem crossing</i>
RMSd	Desvio médio dos átomos, do inglês, <i>root mean square deviation</i>
s	Simpleto (NMR)
SOC	Acoplamento spin-órbita, do inglês, <i>spin-orbital coupling</i>
SVP	Conjunto de base split-valence com polarizações
T ²	Momento de dipolo transição ao quadrado
TADF	Fluorescência atrasada termicamente ativada, do inglês, <i>thermally activated delayed fluorescence</i>
TDDFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo, do inglês, <i>time-dependent density functional theory</i>
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês, <i>termogravimetric analysis</i>
TGS	Sulfato de triglicina, do inglês, <i>tryglyce sulfate</i>
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilenodiamina
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta visível
vr	Relaxamento vibracional, do inglês, <i>vibrational relaxation</i>
Xantphos	(9,9-dimetil-9H-xantano-4,5-dil)bis(difenilfosfina)
ZORA	Aproximação regular da ordem zero

1 INTRODUÇÃO

A busca por tecnologias sustentáveis e mais eficientes vêm ganhando espaço nas últimas décadas, sendo este o foco de muitas pesquisas. Areladas ao avanço do conhecimento científico, essas têm como princípios minimizar os impactos causados na utilização e construção de tecnologias no meio ambiente, como por exemplo o uso do mercúrio e a produção de resíduos tóxicos, bem como conservar os recursos naturais. (ALEX, 2014; ALMEIDA; CAMPOS; NETO, 2014)

Nesse âmbito, a procura por fontes alternativas de conversão de energia elétrica em luz tem se destacado (DEMARTINI, 2010). Os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light emitting diodes*), são modelo de uma nova tecnologia para a geração de luz, tendo como principais vantagens o baixo consumo de energia, menor dissipação de calor, uma melhor qualidade de imagem e um menor tempo de resposta em relação aos sistemas já amplamente utilizados, como lâmpadas incandescentes, fluorescentes e displays de cristal líquido (LCD, do inglês *light crystal display*) (SALLA, 2019). Atualmente, os fatores econômicos dificultam a maior comercialização desses dispositivos no mercado, uma vez que esses são baseados em complexos contendo metais menos abundantes, como irídio e a platina, que são onerosos e escassos. (MACHADO, 2011)

Em consequência disso, materiais baseados em complexos de metais da primeira série de transição em OLEDs começaram a ser explorados, em especial os de cobre. O baixo custo de produção e alto rendimento na síntese de complexos contendo esse metal, quando comparados com complexos de metais nobres, são alguns dos fatores que o tornam um bom candidato. (XU *et al.*, 2014)

Dentro deste contexto, na síntese de complexos de cobre (I) são comumente utilizados ligantes como as diiminas e difosfinas. Já foram reportados vários estudos com ligantes diiminas, mas poucos estudos envolvendo a modificação dos ligantes difosfinas foram realizados (DUMUR, 2015). Sendo assim, o presente trabalho busca avaliar como a utilização de aminofosfinas em complexos de cobre (I) irá alterar as propriedades luminescentes e a estabilidade do sistema. Considerando que esses sejam estáveis e que haja alteração nas características emissivas, seria possível utilizá-los no desenvolvimento de OLEDs, criando uma nova frente de pesquisa com o uso de materiais de baixo custo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Para compreender a importância do desenvolvimento de novas moléculas emissoras para a aplicação em OLEDs e quais são as relações entre a estrutura e as propriedades fotofísicas que podem ser feitas, alguns tópicos devem ser elucidados. Nesta seção serão abrangidos alguns aspectos teóricos do trabalho, como os princípios fotofísicos e a dinâmica envolvida no estado excitado, juntamente com a correlação de materiais luminescentes e o desenvolvimento de OLEDs. Por fim, a descrição do estado da arte dos complexos luminescentes de cobre (I) na eletrônica orgânica é realizada, a fim de embasar e elucidar todas as áreas compreendidas no trabalho.

2.1 PROPRIEDADES E PRINCÍPIOS FOTOFÍSICOS

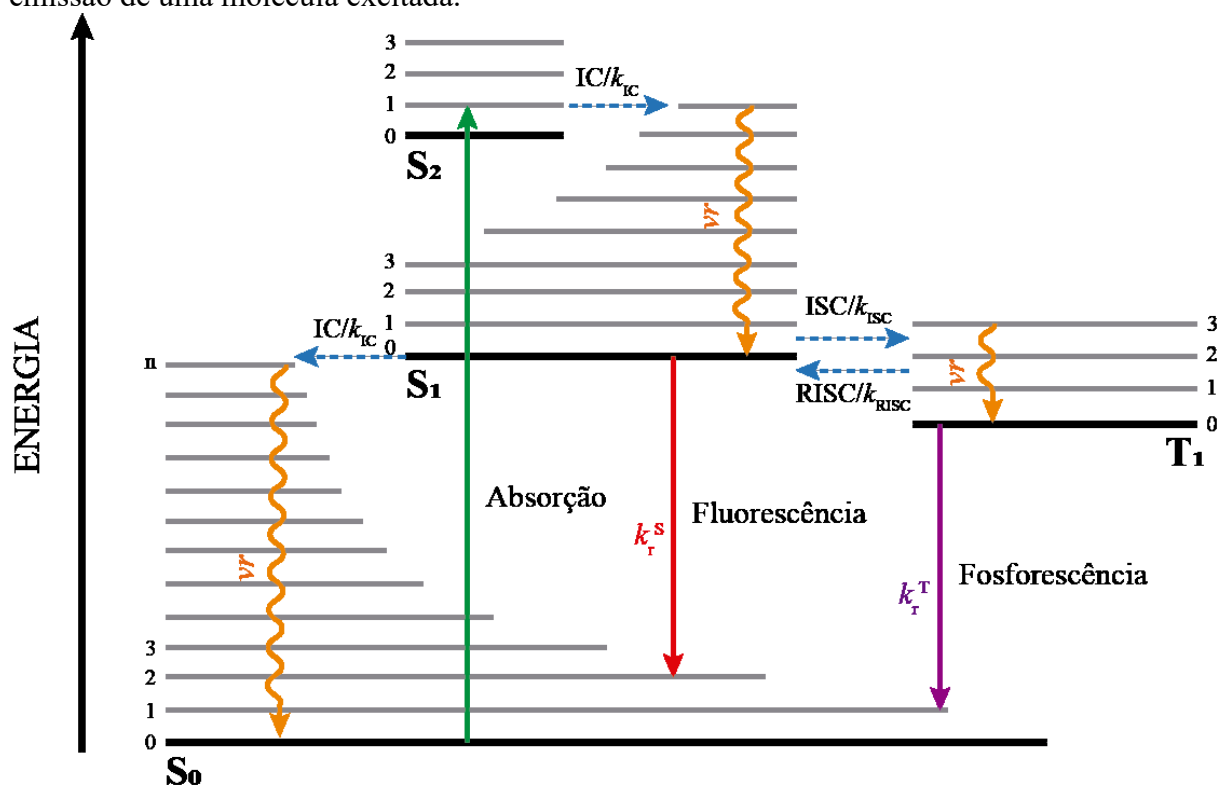
O termo luminescência foi empregado pela primeira vez em 1888 pelo físico Eilhardt Wiedemann a qual descreveu como “todos os fenômenos luminosos os quais não são apenas condicionados por aumento de temperatura”, distinguindo assim do fenômeno de incandescência. Atualmente, a luminescência é definida pela IUPAC como: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente”. Para tal, essa é classificada de acordo com o tipo de excitação e ocorre quando os elétrons em um estado excitado decaem ao estado fundamental de forma radiativa. Este, por sua vez, leva a emissão característica do material luminescente (BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012; FURETTA; KITIS, 2004; IUPAC, 1997).

Um dos processos de excitação que pode ocorrer é a fotoluminescência, a qual é iniciada pela absorção de fótons pela matéria com energia discreta. A probabilidade da transição depende de fatores como simetria dos estados envolvidos e energia, sendo essa aumentada quando a energia da fonte de luz se aproxima da diferença de energia dos estados. Posteriormente a excitação, a molécula no estado excitado tende a retroceder para o estado de menor energia através da emissão da energia absorvida. Dentre os caminhos possíveis, a emissão de fótons é de particular interesse, ainda que outros mecanismos não radiativos sejam prováveis (BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012).

2.1.1 Os processos de fotoluminescência

Com o desígnio de melhor compreender os processos radiativos e não radiativos da fotoluminescência um diagrama foi desenvolvido pelos físicos Aleksander Jablonski e Francis Perrin. Ele representa as curvas de energia potencial, dentro da aproximação de Bohn-Opperheimer com núcleos fixos, resumando os principais fenômenos de uma espécie fotoexcitada (BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012). O diagrama é apresentado na Figura 1 a seguir:

Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.



Fonte: Adaptado de RABBANI-HAGHIGHI, 2011.

Alguns fenômenos fotofísicos podem ser descritos a partir do diagrama. Inicialmente, tem-se o processo permitido por spin de absorção de fótons ($S_n \leftarrow h\nu + S_0$), o qual se caracteriza experimentalmente por um coeficiente de absorção molar (ϵ). Através de um processo de relaxamento vibracional (νr), com duração de 10^{-14} a 10^{-11} s, a molécula pode decair a um nível vibracional de menor energia. Essas transições não-radiativas entre os estados de mesma

multiplicidade (ex. $S_2 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$) são denominadas de conversão interna (IC) e podem ocorrer com a transferência de energia vibracional para outras moléculas.

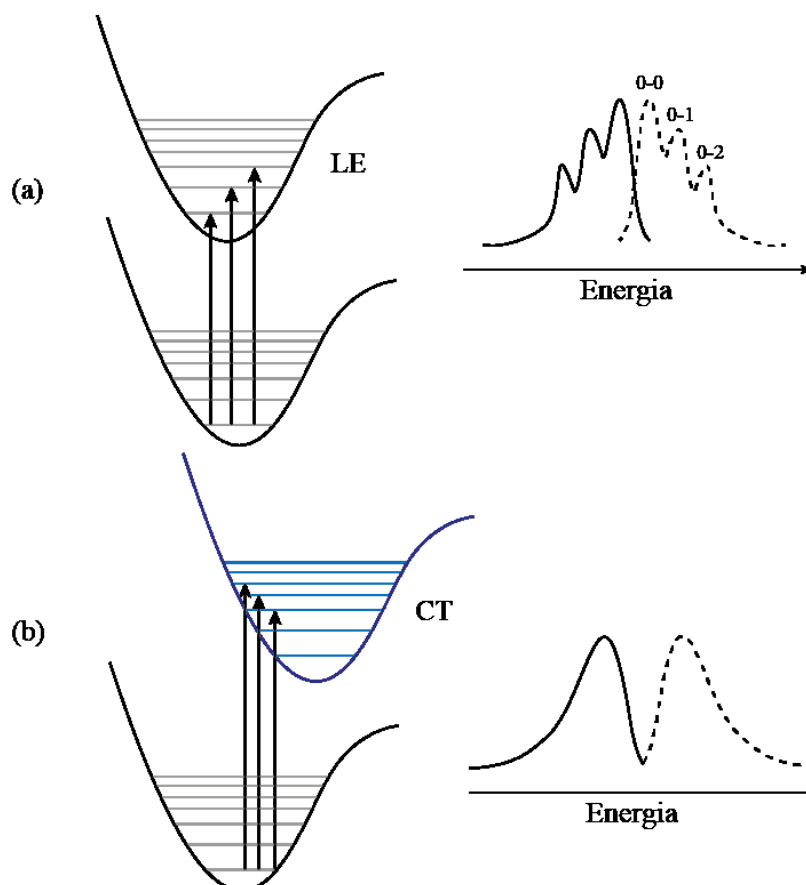
Quando há um decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade do fundamental, tem-se um processo de fluorescência (ex. $S_1 \rightarrow S_0$), com tempos de vida curtos, da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} s (ns a μ s). Na possibilidade de acoplamento spin-órbita (SOC), a transição eletrônica não-radiativa inicialmente proibida entre estados excitados de diferente multiplicidade (ex. $S_1 \rightarrow T_1$) denominada de cruzamento intersistema (ISC), pode acontecer. Neste cenário, uma transição eletrônica radiativa de distinta multiplicidade de spin (ex. $T_1 \rightarrow S_0$), de longa duração (10^{-6} a 10^2 s) pode ocorrer, denominada fosforescência. Para este caso, a banda de emissão da fosforescência é geralmente deslocada para menores energias (e maiores comprimento de onda) relativos à fluorescência, uma vez que o estado T_1 é geralmente mais estável do que o S_1 . Por fim, outros processos de decaimento radiativos a partir do estado tripleto podem ocorrer e que inicialmente não fazem parte do diagrama de Perrin-Jablonski. Entre eles está o fenômeno conhecido como fluorescência atrasada (DF), o qual é caracterizado pela reconversão não radiativa dos tripletos (rISC), seguida da emissão de fótons. Se a diferença de energia entre os estados tripleto e singleto excitado for da mesma ordem da energia térmica, o processo se torna termicamente ativado (TADF) cujo tempo de vida é intermediário aos outros dois processos radiativos citados anteriormente (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014; BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012).

2.1.2 Dinâmica do Estado Excitado

Como observado no diagrama de Perrin-Jablonski, os decaimentos radiativos geralmente são observados do modo vibracional de menor energia do primeiro estado excitado para qualquer multiplicidade (regra de Kasha). Deste modo, o princípio de Franck-Condon é determinante para a forma das bandas de emissão, assim como na absorção. Na Figura 2a, emissões provenientes de um estado excitado com menor mudança das coordenadas nucleares resultarão em uma banda fina, com resolução vibracional e com pequenos deslocamentos de Stokes. Em geral, estados locais de emissão (LE), como por exemplo uma emissão decorrente de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, apresentam esse tipo de comportamento. Já para emissões do tipo transferência de carga (CT), cujo estado excitado gera uma mudança nas coordenadas nucleares, a banda será alargada e centrada em energias menores à energia 0-0, não apresentando resolução vibracional e com grandes deslocamentos de Stokes (Figura 2b). Tanto estados locais como

transferência de carga podem estar presentes em uma mesma molécula, o que pode influenciar no tipo de mecanismo de decaimento, além de parâmetros fotofísicos como rendimento quântico e tempo de vida (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014).

Figura 2. 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; CERONI; JURIS, 2014.

Uma vez que cada decaimento se trata de um processo cinético, tem-se a ele atribuído uma constante k de ordem um. O rendimento quântico mede a eficiência de um dado fenômeno frente aos demais, sendo definido como a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos pela espécie luminescente, ou de forma equivalente entre a constante cinética do processo pelo somatório das demais constantes (Equação 1) (BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012; TURRO, 2008).

$$\Phi^f = \frac{k_f}{\sum_i k_i} \quad \text{Equação (1)}$$

Com a lei de velocidade para cinéticas de primeira ordem também é possível determinar o tempo médio de permanência da espécie no estado excitado, sendo esse definido como o inverso do somatório das constantes radiativas e não radiativas (Equação 2). (BERBERAN-SANTOS; VALEUR, 2012; TURRO, 2008). A partir dele, pode-se avaliar as características de cada processo radiativo em que o luminóforo está envolvido, no qual caminhos que envolvem multiplicidades distintas do estado fundamental possuem em geral maiores tempos de vida.

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

A partir dos valores de tempo de vida e do rendimento quântico, é possível atribuir o tipo de emissão e a quantificação da eficiência da mesma. Contudo, o comportamento de uma molécula excitada é resultado de um sistema complexo de processos competitivos, onde diferentes elementos podem influenciar nos parâmetros fotofísicos (TURRO, 2008).

2.1.2.1 Cruzamento intersistemas e formação de estados tripleto

Dentre os aspectos a serem considerados nos processos de emissão decorrem da possibilidade de uma transição não radiativa entre estados de diferentes multiplicidades (ISC), os quais inicialmente não são permitidos pela regra de seleção de spin. Entretanto, uma perturbação entre os estados singletos e tripletos conhecida como acoplamento spin-órbita (SOC) pode favorecer o ISC. Este processo é resultado da combinação de fatores: a presença de um átomo que possua uma alta constante de acoplamento spin-órbita (ζ_{SO}); uma mudança do momento angular orbital durante a transição eletrônica, conforme previsto pela regra de El-Sayed (BABA, 2011); e os estados com maior SOC em geral são os que possuem uma pequena diferença de energia e envolvem orbitais espacialmente pouco distantes. A magnitude do SOC pode ser mensurada a partir do elemento de matriz do operador de acoplamento spin-órbita (E_{SO}) descrito pela Equação 3 (TURRO, 2008):

$$E_{SO} = \langle \psi_1 | \hat{H}_{SO} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \xi_{SO} \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi_2 \rangle \quad \text{Equação (3)}$$

Assim, para moléculas em que o SOC é relevante, também será maior a probabilidade de processos de emissão originados de estados com multiplicidade distinta ao fundamental, como o caso da fosforescência comumente apresentada por complexos diamagnéticos de metais de transição. Para estes, geralmente as CT envolvendo diferentes orbitais d que dão origem aos estados singletos e tripletos e metais contendo constantes de SOC, em geral altas (quando comparados a elementos como C, N e O que formam em grande maioria as moléculas orgânicas), possibilitam a existência de mecanismos de emissão que envolvem os estados tripletos (TURRO, 2008; YERSIN *et al.*, 2011).

Com relação as espécies luminescentes com emissão envolvendo esses estados, o processo de *quenching* ou desativação do estado excitado a partir da interação com o oxigênio molecular pode ser evidenciado, levando a supressão do sinal da emissão. A interação entre estado fundamento do oxigênio ($^3\Sigma$) com estados tripleto excitados se sucede em virtude da pequena energia de transição entre os dois estados singletos excitados do oxigênio, $^1\Delta$ e $^1\Sigma$, cujas energias são de aproximadamente 0,995 e 1,648 eV, respectivamente. Como consequência, para moléculas excitadas que possuam energia maior ou igual a 0,995 eV, podem ter sua eficiência luminescente suprimida pela transferência de energia para o oxigênio tripleto, sendo esse efeito mais pronunciado em solução (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014; SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

2.1.2.2 A dependência da temperatura na luminescência

Outro fator que pode afetar o processo de luminescência é a temperatura. Para a maioria dos casos o que se observa é que uma elevação da temperatura aumenta a probabilidade de colisões no estado excitado, favorecendo o processo de conversão interna e relaxamento vibracional. Isso resulta em um aumento da constante não radiativa (k_{nr}) e na redução do rendimento quântico. Entretanto, o aumento da temperatura pode ser responsável pela ativação de processos como a reconversão de estados tripletos em estados singletos (*rISC*), podendo induzir o mecanismo de TADF. Nesse caso, a eficiência é dependente da diferença entre os dois estados (ΔE_{ST}) e pode ser expressa seguindo a distribuição de Boltzmann dada pela Equação 4 (WONG; ZYSMAN-COLMAN, 2017; YANG *et al.*, 2017):

$$k_{\text{rISC}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad \text{Equação (4)}$$

onde k_{rISC} é a constante de taxa de rISC, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Deste modo, para o mecanismo de TADF um ΔE_{ST} grande resultará em um k_{rISC} baixo, levando a maiores tempos de vida ($k_{\text{DF}}=1/\tau_{\text{DF}}$). Isso também é observado para a redução da temperatura, a qual o mecanismo de reconversão é dificultado, reduzindo a constante radiativa de fluorescência atrasada (DIAS; PENFOLD; MONKMAN, 2017). Assumindo que todos os estados envolvidos estejam em rápido equilíbrio térmico e que as energias do estado tripleto sejam próximas, a constante observada (k_{obs}) é equacionada a partir de uma derivação da distribuição de Boltzmann:

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = \frac{3k_{T1} + k_{S1} \times \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação (5)}$$

De tal modo que para baixas temperaturas o exponencial tende a zero fazendo com que o mecanismo fosforescente seja predominante, ao passo que em temperaturas maiores, tanto a fosforescência quanto a fluorescência atrasada podem coexistir (WONG; ZYSMAN-COLMAN, 2017; YANG *et al.*, 2017).

Nesse sentido, mecanismos de DF vêm se mostrando relevantes no âmbito da eletrônica orgânica, em especial para construção de OLEDs, onde materiais com esse tipo de emissão começaram a ser explorados para conversão de éxcitons de tripleto em fótons, em especial nos últimos anos (CHEN; KIM; BRÉDAS, 2018; LI *et al.*, 2019b; WONG; ZYSMAN-COLMAN, 2017).

2.2 OLEDs

O OLED é um dispositivo formado por filmes finos de materiais orgânicos que emite luz em resposta a um potencial elétrico. Dentro da eletrônica orgânica, ele se destaca pela possibilidade de flexibilidade, transparência e baixa densidade, além de oferecer um menor consumo de energia, maior qualidade de imagem e menor tempo de resposta. Suas aplicações compreendem tanto na produção de telas para dispositivos eletrônicos, como em lâmpadas. No

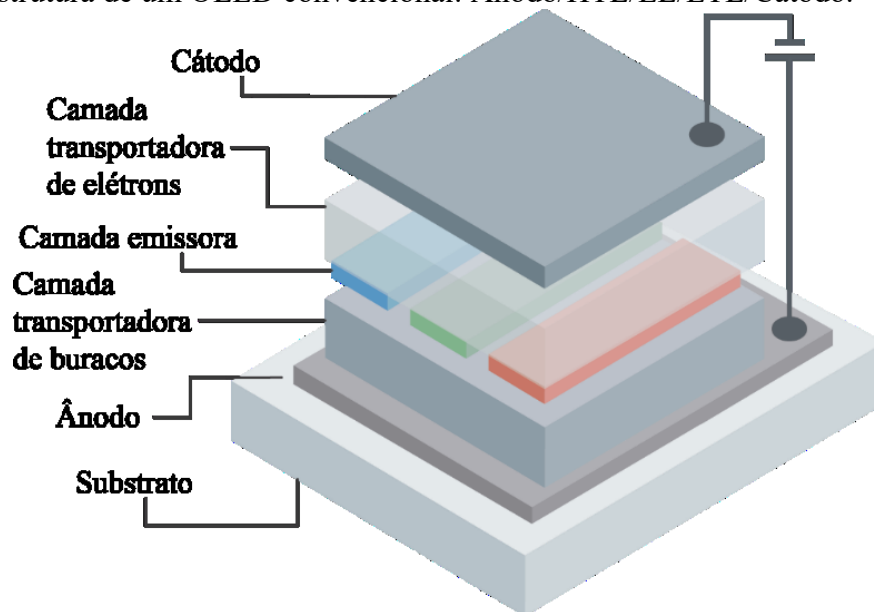
que se diz respeito a sua fabricação, já são conhecidas diversas estruturas possíveis e diferentes métodos de deposição de filmes (SALLA, 2019).

2.2.1 Estrutura e fabricação

O processo de construção dos OLEDs varia conforme o tipo de material escolhido e suas propriedades. Geralmente, para uma grande maioria dos dispositivos, a deposição do filme é conduzida através de evaporação térmica resistiva em sistemas de alto vácuo. Em caso de moléculas, que degradam com a temperatura, ou de espécies carregados que apresentam altíssimo ponto de vaporização, são adotadas técnicas de deposição via solução, como o *spin coating*, o *spray coating* e a impressão (QUIRINO, 2007; SALLA, 2019).

A estrutura dos OLEDs também é dependente do material empregado, bem como o número de camadas e sua espessura. Inicialmente estruturas mais simples eram utilizadas, contendo apenas um cátodo, uma camada emissora (EL) e um ânodo. Contudo, estruturas mais complexas foram desenvolvidas com a finalidade de obter dispositivos mais eficientes e com baixas tensões de operação. Na Figura 3 está representada uma estrutura convencional, a qual consiste em um ânodo transparente, uma camada transportadora de buracos (HTL), uma EL, uma camada transportadora de elétrons (ETL) e um cátodo metálico (LIU *et al.*, 2018).

Figura 3. Estrutura de um OLED convencional: Ânodo/HTL/EL/ETL/Cátodo.



Fonte: Adaptado de LIU *et al.*, 2018.

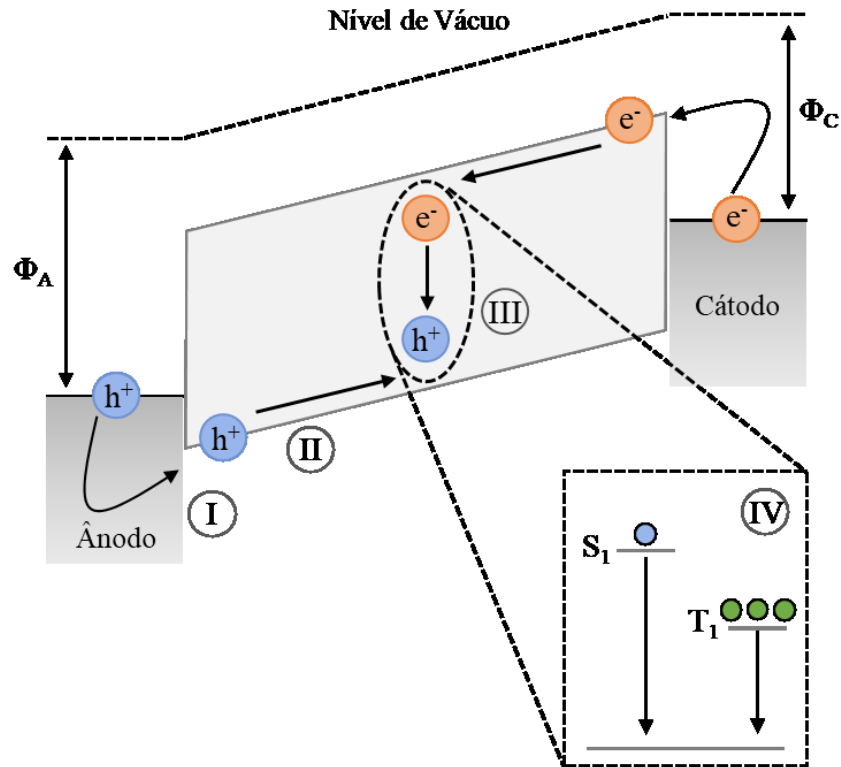
Quando estamos tratando de uma estrutura mais simples, a utilização de um semicondutor de boa natureza emissiva, boa mobilidade de portadores de carga e níveis de HOMO e LUMO próximos da função trabalho dos contatos ôhmicos se torna necessária. Caso contrário, a adição de camadas transportadoras e bloqueadoras com níveis de energia adequados podem aumentar a eficiência do processo. Isso contribui na injeção, confinamento e balanço dos portadores de carga na EL, auxiliando no mecanismo de emissão (YERSIN, 2008).

2.2.2 Mecanismo de funcionamento

O funcionamento de um OLED é baseado no princípio da eletroluminescência, onde a recombinação entre um elétron e um buraco na camada emissora gera radiação luminosa, sendo que seu mecanismo pode ser descrito em quatro etapas, ilustradas na Figura 4 (TEIXEIRA, 2014):

- I. Injeção: Quando aplicada uma voltagem externa nos eletrodos, buracos são injetados pelo ânodo (análogo a retirar um elétron), e elétrons são injetados pelo cátodo. Para isso, os buracos devem vencer uma barreira de energia que consiste na diferença entre HOMO do material transportador e a função trabalho do ânodo (Φ_A). Da mesma forma, elétrons devem se sobrepor a barreira energética entre o LUMO e a função trabalho do cátodo (Φ_C).
- II. Transporte: Posteriormente a injeção, os portadores de carga são levados através das camadas transportadoras e bloqueadoras até chegarem à camada emissora. Geralmente esse transporte acontece por “saltos” (do inglês, *hopping*) entre o HOMO e o LUMO, dos semicondutores.
- III. Recombinação: Depois do transporte, os elétrons e os buracos se encontram na região denominada zona de recombinação (localizada na camada emissora), levando a formação de um estado ligado neutro denominado éxciton.
- IV. Decaimento e emissão de luz: Por ser uma espécie altamente instável, o éxciton decai, excitando os estados singleto e tripleto, numa proporção estatística de 1:3. Este por sua vez decai para o estado fundamental, geralmente, emitindo fótons. A diferença de energia desses estados é responsável pela cor emitida.

Figura 4. Mecanismo de funcionamento de um OLED em quatro etapas: (I) Injeção, (II) Transporte, (III) Recombinação, (IV) Decaimento e emissão de luz.



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA, 2014.

A eficiência dos dispositivos está arraigada ao seu mecanismo de emissão, de acordo com as estatísticas de spin. Assim os materiais que não possuem participação do estado tripleto na emissão, terão uma limitação de 25% de eficiência teórica máxima interna no dispositivo. Já para materiais que tem o envolvimento do estado tripleto, como processos de fosforescência e fluorescência atrasada termicamente ativada poderão atingir a eficiência teórica máxima de 100% (YERSIN, 2004).

2.3 MATERIAIS LUMINESCENTES

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades luminescentes tem atraído considerável atenção devido a suas propriedades ópticas especiais, tendo aplicações na área médica, biológica e tecnológica. Até o momento, são inúmeros os materiais como proteínas fluorescentes, corantes orgânicos, complexos metálicos, semicondutores e lantanídeos, os quais

tem sido aprimorado conjuntamente com a evolução técnica e científica, levando a sistemas com desempenho e propriedades otimizadas (SONI; SINGH, 2019; ZHOU *et al.*, 2015).

Na área da eletrônica orgânica, Tang e van Slyke foram os pioneiros no estudo de complexos metálicos luminescentes com o alumínio-tris (8-hidroxi-quinolato), o qual se apresentou bastante promissor (TANG; VANSLYKE; CHEN, 1989). A partir disso, outros estudos foram realizados contendo outros centros metálicos, principalmente de zinco (II), alumínio (III), irídio (III) e platina (II), o que levou a um rápido entendimento da correlação entre as propriedades luminescentes e sua estrutura, permitindo o desenvolvimento de eficientes dispositivos emissores (XU *et al.*, 2014).

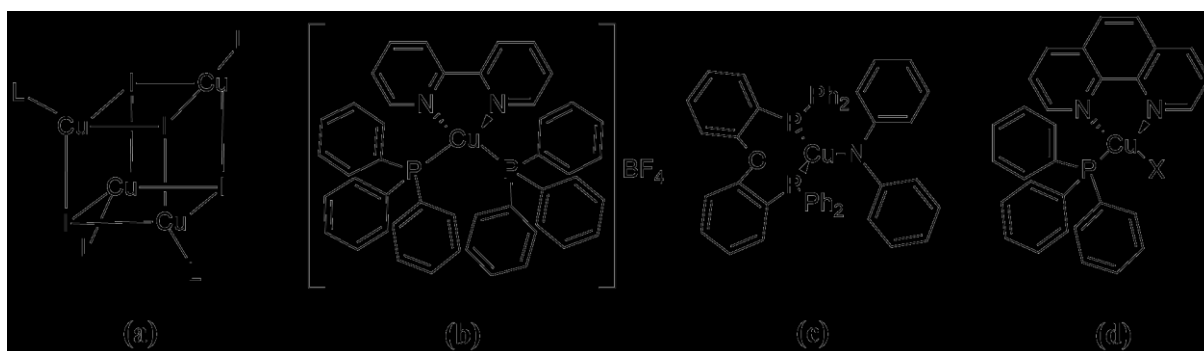
Atualmente complexos baseados nos metais irídio (III), platina (II) e ósmio (II) são os mais empregados, uma vez que esses comumente apresentam um mecanismo de emissão fosforescente, o que possibilita um alto rendimento dos dispositivos construídos. Entretanto, por apresentar um alto custo de produção, além de poderem ser nocivos para a saúde e para o meio ambiente, um dos desafios na fabricação de OLEDs é a substituição desses metais pouco abundantes utilizados por materiais de menor custo e facilmente disponíveis (YERSIN *et al.*, 2011).

2.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE (I)

Nas últimas três décadas, as pesquisas envolvendo as propriedades fotofísicas do cobre vêm ganhando destaque. Suas aplicações abrangem o desenvolvimento de células solares, sensores eletroquímicos e OLEDs (ZHANG *et al.*, 2018). Entre as justificativas por tal interesse estão a maior abundância do metal na crosta terrestre, menor custo de produção e alto rendimento na síntese de complexos, quando comparados com complexos de metais como Ir e Pt (BIZZARRI *et al.*, 2018). Além disso, a diversidade estrutural dos complexos de cobre (I) vem permitindo aprofundar o estudo e correlação dos processos induzidos pela luz com a geometria adotada. O trabalho conduzido por McMillin e colaboradores (1985) foi um dos pioneiros nessa área ao descrever o processo fotofísico de interação de complexos de cobre (I) contendo ligantes fenantrolínicos e porfirínicos com o DNA (MCMILLIN; KIRCHHOFF; GOODWIN, 1985; MCMILLIN; MCNETT, 1998). Posteriormente, outras estruturas foram exploradas (Figura 5), dentre elas os clusters neutros **(a)** (KYLE *et al.*, 1991; MAZZEO *et al.*, 2014) comumente conhecidos como cubanos, estruturas tricoordenadas **(b)** (LOTITO; PETERS, 2010), complexos homolépticos contendo diiminas (SANDRONI *et al.*, 2014), e

heterolépticos contendo ligantes diiminas e difosfinas **(c)** (ZINK *et al.*, 2013), além de complexos neutros contendo um haleto coordenado ao centro metálico **(d)** (STAROSTA *et al.*, 2011). Sua versatilidade estrutural resulta em complexos que abrangem uma emissão por toda região do visível, através do mecanismo de TADF e/ou fosforescência.

Figura 5. Diferentes estruturas de complexos luminescentes de cobre (I) já reportadas na literatura.



Fonte: Adaptado de LOTITO; PETERS, 2010; MAZZEO *et al.*, 2014; MCMILLIN; MCNETT, 1998; STAROSTA *et al.*, 2011.

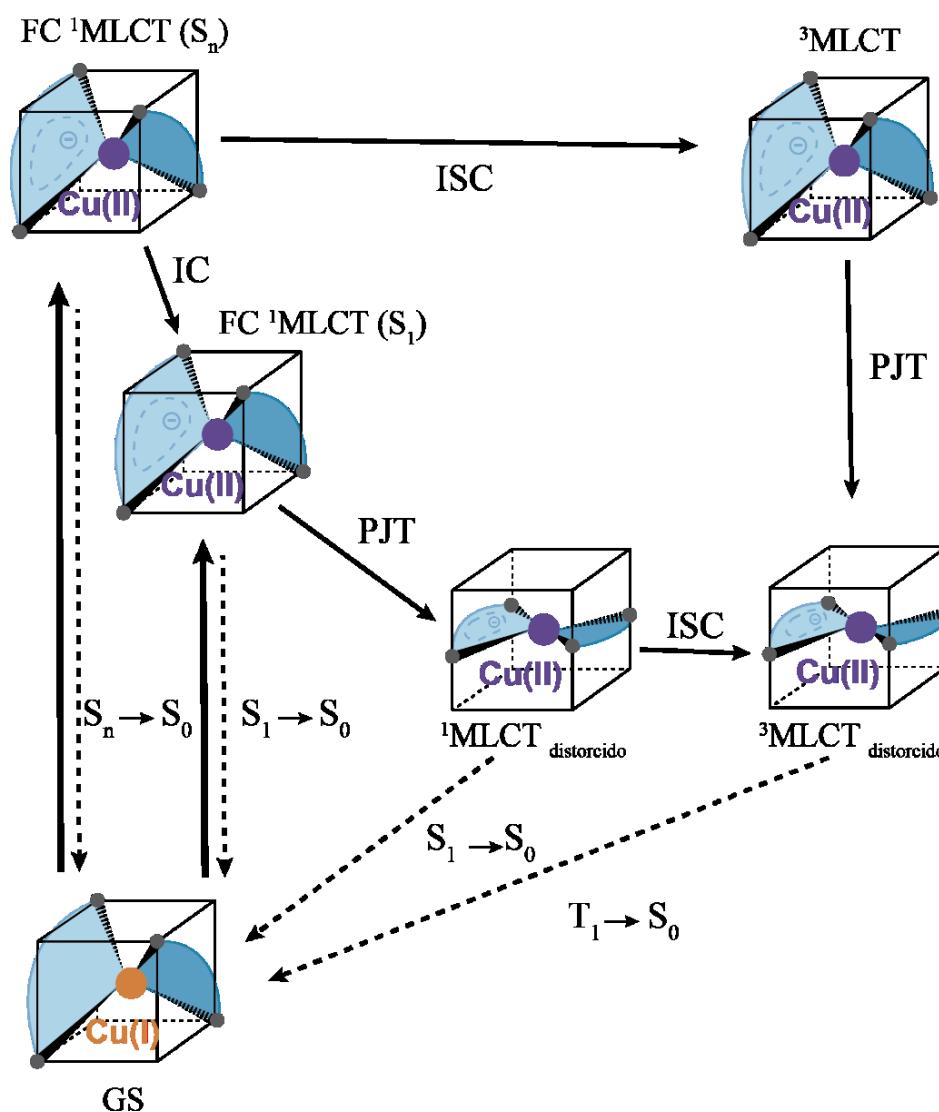
Apesar da grande variedade de estruturas, ainda existem desafios na obtenção de emissores eficientes, muitos deles decorrentes da dinâmica do estado excitado. Dentre essas, complexos de cobre (I) com estrutura tetraédrica possuem a particularidade de apresentar uma distorção pseudo quadrado planar no estado excitado, o que resulta num aumento da constante não radiativa, levando assim a uma redução do rendimento quântico (DING *et al.*, 2016; FELDER *et al.*, 2001).

2.4.1 Mecanismo de emissão dos complexos de Cobre (I)

Durante o processo de excitação de complexos de cobre (I), cujo caráter em sua maioria é do tipo MLCT, um estado transiente de mesma multiplicidade onde o centro metálico se encontra oxidado, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})(\text{L})]^+ \rightarrow [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\cdot})(\text{L})]^+$ é formado, com geometria de acordo com o princípio de Franck-Condon (FC $^1\text{MLCT}$) (Figura 6). Os processos não radiativos de relaxação vibracional, IC e ISC conduzem a espécie excitada a níveis vibracionais mais estáveis no estado excitado, S_1 e T_1 , respectivamente. Como consequência, o cobre (II) transiente

formado possui uma configuração eletrônica d^9 , sofre distorção do pseudo-Jahn-Teller (PJT), o qual altera a geometria do estado excitado para um sistema achatado, tendendo a um quadrado planar. Finalmente, os estados com geometria distorcida, decaem ao estado fundamental, em sua maioria de forma não radiativa (ZHANG *et al.*, 2018).

Figura 6. Mecanismo de emissão dos complexos de Cu (I) de geometria tetraédrica.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2018.

Dentre os fenômenos que ocorrem no estado excitado, o ISC se destaca por levar a formação dos estados tripletos. O átomo de cobre (I) possui uma constante de SOC relativamente alta, $\zeta_{\text{Cu}} = 851 \text{ cm}^{-1}$, facilitando o processo de interconversão, ainda que em menor eficiência em comparação com metais como irídio. Adicionalmente, complexos de cobre (I) apresentam geralmente uma diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 pequena ($\Delta E_{S_1-T_1} <$

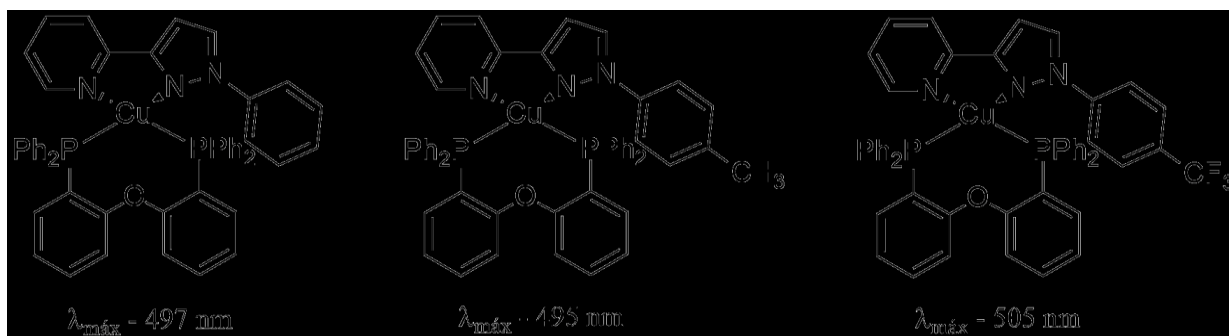
1000 cm^{-1}). Ambos os fatores contribuem para o mecanismo por TADF, o que permite a construção de emissores eficientes (STAROSTA *et al.*, 2011).

Outro processo de grande relevância é o PJT, o qual favorece os caminhos não-radiativos, não se tornando interessante para aplicações fotofísicas. Como forma de contornar esse processo e favorecer o ISC, diferentes ligantes vêm sendo usados e modulados, como *N*-heterocíclicos, haletos e fosfinas. Esses têm se mostrado eficientes ao modular as propriedades luminescentes dos complexos de cobre (I), uma vez que essas podem ser afetadas pelo efeito estérico, eletrônico e conformacional do ligante coordenado (CHEN *et al.*, 2012; GNEUSS *et al.*, 2015).

2.4.2 Influência dos ligantes nas propriedades luminescentes nos complexos de cobre (I)

Desde que o estudo de Mcmillin e colaboradores (1985) compreendendo a fotofísica de complexos homolépticos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ e do primeiro complexo heteroléptico reportado de cobre (I) ($[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)_2]^+$), muito tem-se conhecido na importância dos ligantes na emissão (MCMILLIN; KIRCHHOFF; GOODWIN, 1985). A partir dos trabalhos concentrados em complexos contendo ligantes imínicos, foi proposta a emissão originada da excitação na banda transferência de carga metal \rightarrow ligante (MLCT), qual envolve os orbitais $d\pi$ do cobre (I) e orbitais π^* das diiminas (ZHANG *et al.*, 2018). Assim, observou-se que era possível modular as propriedades fotofísicas, em especial a cor de emissão dos complexos pela adição de grupos doadores e retiradores ou pela modificação do sistema π . Isso pôde ser evidenciado no trabalho de Zhang e colaboradores (2015), onde no ligante pirazolínico, a substituição de um grupo trifluormetano por metil levou a um deslocamento de batocrômico e hipsocrômico do máximo de emissão, respectivamente, em relação ao complexo contendo o ligante substituído com hidrogênio (Figura 7). Ainda, a possibilidade de modificação da cor já permite o desenvolvimento de emissores na região do azul, que ainda são um desafio em se tratando de dispositivos eficientes (HUANG; JIANG; DUAN, 2018; TAO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2015).

Figura 7. Exemplos de complexos contendo ligantes imínicos com diferentes substituintes responsáveis pela modulação de cor.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2015.

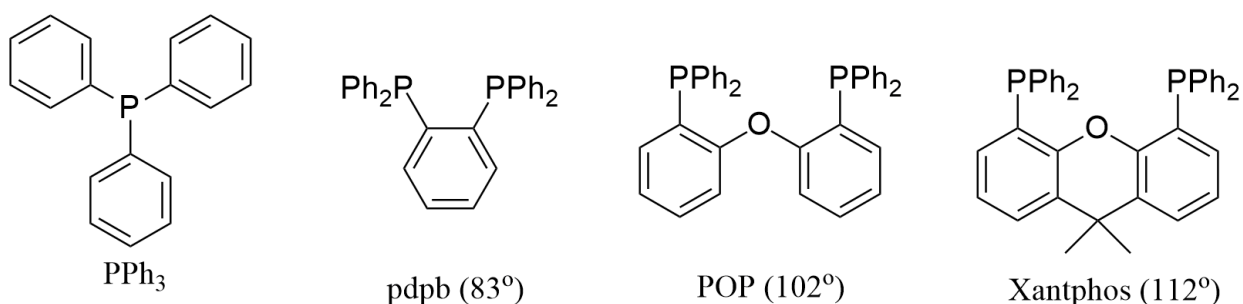
Além da adição de grupos doadores e retiradores, o trabalho de Bergmann e colaboradores (2018) mostraram que a desprotonação de ligantes diimínicos pode levar a um aumento no rendimento quântico, além de um deslocamento hipsocrômico, resultante da maior desestabilização do LUMO (BERGMANN *et al.*, 2018). Vários ligantes aniônicos também já foram reportados, apresentando um baixo tempo de vida, excelentes rendimentos quânticos e alta estabilidade térmica (CRESTANI *et al.*, 2011; CZERWIENIEC; YERSIN, 2015; CZERWIENIEC; YU; YERSIN, 2011).

Outras pesquisas relativas ao comportamento do tempo de vida de complexos de cobre (I) apontaram uma dependência a mudança de temperatura, mostrando uma predominância no mecanismo de TADF e condizentes com a proposta de PJT no estado excitado (BLASKIE; MCMILLIN, 1980; CUTTELL *et al.*, 2002; HOSOKAI *et al.*, 2017; KUANG *et al.*, 2002). Desde então, diversos trabalhos têm utilizado diferentes ligantes, em especial as fosfinas, com a finalidade de reduzir o processo de PJT que tende a aumentar a constante não radiativa destes complexos, além de melhorar a estabilidade eletroquímica e térmica dos complexos (ZHANG *et al.*, 2018).

Nesse âmbito, o aumento da rigidez e o ângulo de mordida conferido por fosfinas como a trifenilfosfina (PPh₃), 1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina] (POP), (9,9-dimetil-9H-xantano-4,5-dil)bis(difenilfosfina) (Xantphos) e derivadas (Figura 8) apresentam uma estratégia interessante ao reduzir o decaimento não radiativo. Ao aumentar o efeito estérico das fosfinas, a geometria tetraédrica do complexo é estabilizada, o que dificulta o processo de PJT, levando a um aumento o rendimento quântico (ZHANG *et al.*, 2018, 2017). O trabalho de Zhang e colaboradores (2014) valida essa hipótese, onde em um complexo de cobre (I), a mudança de duas trifenilfosfinas pelo ligante POP levou a uma redução de 50% da constante

não radiativa (ZHANG; ZHANG, 2014). O mesmo é evidenciado para os complexos de Liang e Lu (2016) abordando como a rigidez impactava na estabilidade do complexo e no rendimento quântico. Foi observado que o complexo com o ligante Xantphos apresentou uma redução de 39% da constante não radiativa em CH_2Cl_2 e 11% em filme relação ao complexo com POP, além de aumentar a estabilidade térmica do complexo, de 341 °C para o complexo com POP para 347 °C com o Xantphos (LIANG *et al.*, 2016).

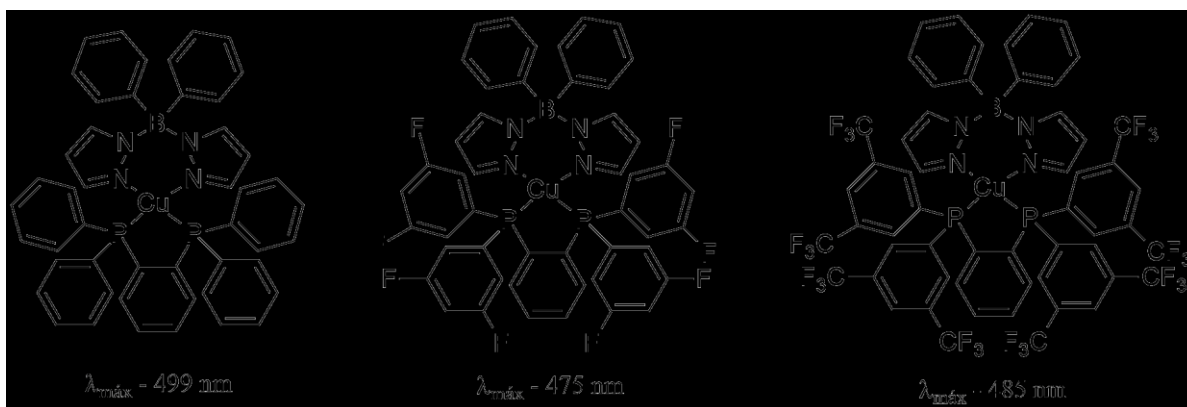
Figura 8. Fosfinas utilizadas em complexos de cobre (I).



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2018.

Mais recentemente, a influência das fosfinas em outras propriedades como o máximo de emissão, vem sendo estudada. Em geral, o HOMO possui contribuições igualitárias do orbital $d\pi$ do cobre (I) e do orbital π das difosfinas, e assim como nas diiminas, é possível modular a cor pela adição de grupos doadores e retiradores. Isto pode ser evidenciado no trabalho de Igawa e colaboradores (2013), através da utilização de grupos retiradores que estabilizaram a energia do HOMO, aumentaram o *bandgap* entre os orbitais, resultando em um deslocamento para região do azul (Figura 9) (IGAWA *et al.*, 2013). Esse é um dos poucos trabalhos reportados envolvendo modificação de fosfinas em foco não somente a estabilidade, mas também a modulação de propriedades.

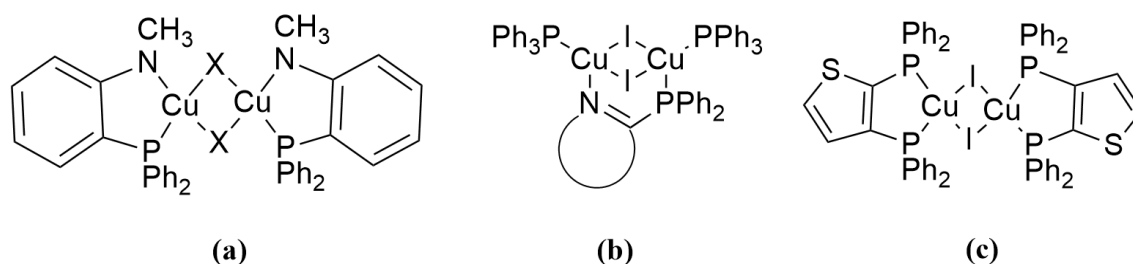
Figura 9. Exemplos de complexos contendo ligantes fosfínicos com diferentes substituintes responsáveis pela modulação de cor.



Fonte: Adaptado de IGAWA *et al.*, 2013.

Outra classe de ligantes que vem se destacando na modulação de propriedades em complexos de cobre (I) são os ligantes mistos. Eles são reportados em sua maioria em complexos binucleares de cobre (I) utilizando-se de haletos como pontes, o que pode dificultar na solubilidade desses em solventes. No entanto, eles têm apresentado resultados promissores no que compreende a eficiência dos processos radiativos. O trabalho de Leitl (2015) exemplifica essa relação, onde a substituição do ligante 1,2-bis(difenilfosfino)benzeno (pdpb, Figura 8) pelo ligante aminofosfínico (Figura 10a) levou a uma redução de 600 para 460 cm^{-1} de ΔE_{ST} e um aumento do rendimento quântico de 35 para 45% (LEITL, 2015; TSUBOYAMA *et al.*, 2007). O trabalho de Li e colaboradores (2019) (Figura 10b) mostrou que além do alto rendimento quântico, foi possível promover a modulação de cor pela modificação dos substituintes no ligante aminofosfínico (LI *et al.*, 2019b). Por fim, a utilização de átomos pesados em fosfinas (Figura 10c) levou a uma eficiência acima de 80% e um tempo de vida de 7,62 μs , muito abaixo da maioria dos complexos luminescentes de cobre (I) já reportados, se tornando um ótimo candidato para o desenvolvimento de OLEDs (ZINK *et al.*, 2013).

Figura 10. Exemplos de complexos contendo ligantes mistos.



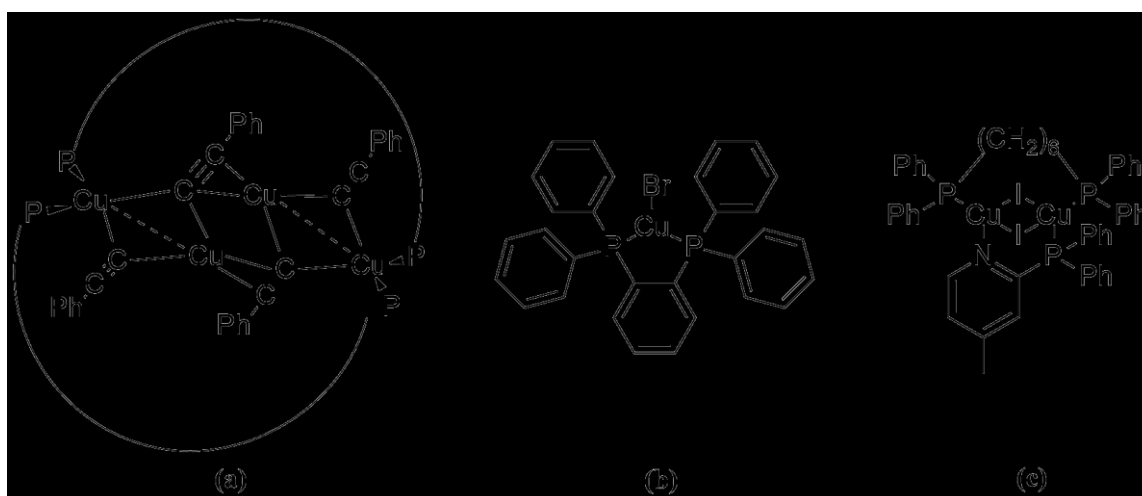
Fonte: Adaptado de LEITL, 2015; LI *et al.*, 2019b; ZINK *et al.*, 2013.

2.4.3 OLEDs de cobre (I)

O primeiro OLED compreendendo um emissor baseado em um complexo de cobre (I) foi relatado em 1999 por MA e colaboradores. O dispositivo contendo um complexo com quatro centros metálicos coordenados por quatro ligantes acetilídicos e dois ligantes fosfínicos em ponte apresentou um brilho de 50 cd m^{-2} em 12 V e uma eletroluminescência semelhante ao Alq₃ (MA *et al.*, 1999) (Figura 11a). Posteriormente, novos trabalhos de aplicação de compostos de Cu (I) no segmento de dispositivos eletrônicos surgiram, utilizando-se de diferentes estratégias de construção desses e mostrando ser um campo de potencial crescimento (BIZZARRI *et al.*, 2018).

Dentre esses, o estudo de Hashimoto e colaboradores (2011) se destaca ao utilizar complexos tricoordenados para a construção de um dispositivo de alta eficiência. Na série contendo diferentes haletos coordenados CuX(dtpb) (X = Cl, Br e I) (Figura 11b), o complexo CuBr(dtpb) foi aplicado em uma estrutura de dispositivo via deposição a vácuo apresentando uma eficiência externa (EQE) de 21,3%, valor próximo à complexos comerciais (HASHIMOTO *et al.*, 2011). Ainda, outros complexos contendo halogênios coordenados apresentaram boa performance, em especial o composto de Volz e colaboradores (2015) (Figura 11c), o qual apresentou uma EQE de 23%, que é o máximo alcançado até o momento para emissores baseados em cobre (I) em OLEDs (VOLZ *et al.*, 2015).

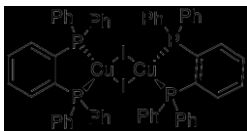
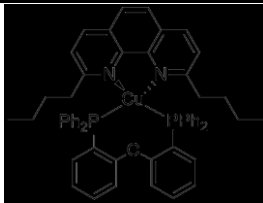
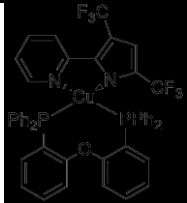
Figura 11. Complexos de cobre (I) já aplicados em OLEDs.



Fonte: Adaptado de HASHIMOTO *et al.*, 2011; MA *et al.*, 1999; VOLZ *et al.*, 2015.

No entanto, alguns problemas de estabilidade ainda precisam ser contornados quando se trata na construção de dispositivos envolvendo complexos de cobre (I). A sensibilidade intrínseca a solventes muito polares leva a dissociação dos complexos e, em especial, devido à presença do oxigênio e água, o processamento via solução de materiais contendo esse metal pode não apresentar uma alta performance. No que se diz respeito ao processamento via deposição a vácuo, apenas alguns complexos neutros não se decompõem e podem ser depositados. Assim, um dos principais desafios é desenvolver ligantes que confirmam maior estabilidade em solução e resistência térmica (BIZZARRI *et al.*, 2018). Na Tabela 1 estão alguns outros exemplos de complexos de cobre (I) com excelente desempenho eletroluminescente processados em solução.

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

	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)	(HSU <i>et al.</i> , 2011)
Complexo			
Φ^a / %	58	56	35
B_{\max} / cd m^{-2}	15450	3272	598
EQE / %	4,9	15	6,6
η_c / cd A^{-1}	16,2	49,5	20
V_{ON} / V	6,1	5,6	4,2
λ_{EL} / nm	530	507	530

^a Em filme

Tendo vista o que foi exposto, o presente trabalho visa a síntese e a caracterização de seis complexos de cobre (I), utilizando as estruturas já reportadas de [Cu(phen)(POP)]BF₄ e [Cu(PyrTet)(POP)] como referência. De modo que na literatura são encontrados poucos estudos envolvendo a modificação de fosfinas e quase nenhum relativo à utilização de aminofosfinas. Portanto, através do estudo das propriedades fotofísicas e teóricas, busca-se avaliar o efeito da presença desses ligantes nos complexos frente as propriedades luminescentes e a estabilidade visando a aplicações em OLEDs.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver complexos de cobre (I) contendo como ligantes fosfinas modificadas e diferentes diiminas, juntamente com a avaliação das propriedades luminescentes para aplicação em OLEDs.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os ligantes 1,4-bis(difenilfosfino)piperazina (PNNP) e *N,N'*-bis(difenilfosfino)-*N,N'*-dimetiletenodiamina (Me-PNNP);
- Obter os complexos de Cu (I) utilizando os ligantes sintetizados e caracterizar estes compostos de coordenação utilizando diferentes técnicas espectroscópicas e espectrométricas;
- Determinar parâmetros fotofísicos obtidos por espectroscopia na região do UV-Vis, espectroscopia de luminescência estacionária e resolvida no tempo, permitindo elucidar o mecanismo de emissão envolvido;
- Calcular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), as estruturas moleculares otimizadas e as estruturas eletrônicas para os complexos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental;
- Iniciar o desenvolvimento de dispositivos OLEDs processados em solução baseados nos compostos sintetizados.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes, empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: clorodifenilfosfina (Aldrich), *N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina (Aldrich), piperazina (Aldrich), *N,N'*dimetiletenodiamina (Aldrich), *N,N'*dietiletenodiamina (Aldrich), *n*-butil lítio em hexano 2,5 mol L⁻¹ (Aldrich), 1,10-fenantrolina monohidratada (Aldrich), celite 545 (Aldrich), cobre metálico (Aldrich), peneira molecular 3 Å (Aldrich), benzofenona (Aldrich), sódio metálico (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Vetec), tetrafluorborato de cobre (II) (Aldrich), nitrogênio líquido (Martins), argônio 5.0, acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), acetonitrila grau espectroscópico (Vetec), clorofórmio deuterado (Aldrich), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), diclorometano grau espectroscópico (Vetec), etanol absoluto (Vetec), hexano PA (Vetec), tetrahidrofurano PA (Vetec).

Os compostos tetrafluorborato de tetrakisacetoneitrilacobre (I) e 2-(*1H*-tetrazol-5-il)piridina (PyrTet) foram sintetizados, purificados e caracterizados de acordo com os procedimentos descritos na literatura (MANSOORI *et al.*, 2012; SOKOLOVS; LUBRIKS; SUNA, 2014).

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos, na região de 4000 a 450 cm⁻¹, em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas partir de Refletância Total Atenuada (ATR), cristal de ZnSe (45°) e um detector sulfato de triglicina (TGS). Para todas as medidas foi subtraído o espectro branco (*background*) realizado com o ar ambiente, do espectro contendo a amostra a ser analisada.

4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de ^1H NMR, ^{13}C NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente, contendo como referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm), para hidrogênio.

4.2.3 Análise Elementar C, H, N

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

4.2.4 Espectrometria de Massa

As análises de espectrometria de massa com ionização via eletrospray (ESI-MS) dos complexos foram realizadas em um equipamento Amazon - Ion Trap ESI-MS do Centro de Biologia Molecular (CEBIME) – UFSC. As análises foram realizadas em soluções com acetonitrila (CH_3CN) de grau espectroscópico, com concentração aproximadamente de 500 nmol L^{-1} , vazão de $5 \mu\text{L min}^{-1}$, no modo positivo e voltagem entre 3500 e 4500 V. Para os espectros simulados utilizou-se do programa gratuito mMass (versão 5.5.0) (STROHALM, 2013).

4.2.5 Difractometria de Raios-X

A análise por difratometria de raios-X teve seus dados 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, sendo realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Durante a análise a amostra foi mantida à temperatura de 200 K. A estrutura

crystalina foi resolvida por métodos diretos e refinada pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 e SHELXL- 97 respectivamente (ALTOMARE *et al.*, 1998; SHELDRIK, 1997). As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON (SPEK, 2009).

4.2.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) – UFSC em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Na análise, utilizou-se aproximadamente 2 – 4 mg de amostra num cadinho de alumínio, com 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.

4.2.7 Voltametria Cíclica

As voltametrias cíclicas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) modelo Epsilon, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química – UFSC. O experimento foi conduzido sob atmosfera de argônio, utilizando soluções dos complexos em diclorometano (DCM) a uma concentração de 1 × 10⁻³ mol L⁻¹. Foi utilizado tetrafluorborato de tetrabutilamônio (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte e uma cela eletroquímica contendo três eletrodos: trabalho – ouro; auxiliar – fio de platina; referência – fio de platina e a velocidade de *scan* foi de 100 mV s⁻¹. Para correção do eletrodo de referência foi utilizado o ferroceno como padrão interno (GAGNE; KOVAL; LISENSKY, 1980).

As energias dos orbitais HOMO dos complexos foi determinada usando a Equação 6, a partir do potencial catódico (E_{pa}) obtido graficamente e previamente corrigido com o E_{1/2} do ferroceno (CARDONA *et al.*, 2011). A diferença de energia entre os orbitais (E_{gap}, Equação 7) foi aferida no *onset* da banda de transferência de carga (CT) no espectro de absorção em solução de DCM. Para isso, foram traçadas três tangentes no início da banda, podendo assim determinar a energia do LUMO dos complexos.

$$E_{HOMO} = -(5,1 + E_{oxi}) \quad \text{Equação (6)}$$

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{Equação (7)}$$

4.2.8 Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos de todos os complexos em solução foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750, entre as regiões de 250 a 700 nm, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico a aproximadamente 25 °C. Para a análise, foi preparada inicialmente uma solução de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o qual foi diluída para as concentrações de 1×10^{-4} e $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O cálculo da absorvidade molar (ϵ) foi realizado variando as concentrações iniciais com a adição de 50 μL de solvente.

As medidas de espectroscopia UV-Vis em filme foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Ocean Optics composto de um detector do modelo USB4000, no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC. A fonte de luz utilizada foi da Ocean Optics Mikropack, modelo DT-Mini-2-GS, a qual abrange as regiões de 250 nm a 700 nm. Durante a realização das medidas são utilizadas fibras ópticas com diâmetro de 600 μm para guiar a luz. As amostras são preparadas por *casting* sobre uma superfície de quartzo, utilizando polimetil-metacrilato (PMMA) como matriz e 10% da massa de complexo.

4.2.9 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises serão realizadas empregando solventes de grau espectroscópico, o qual é previamente desgasificado, e cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico a aproximadamente 25 °C. Para as análises em filme, foram utilizadas lâminas de vidro com deposição do material por *casting*, com a adição de polimetil-metacrilato (PMMA) 10% como matriz. Por fim, os espectros de emissão em estado sólido foram obtidos utilizando um espectrômetro USB (OceanOptics USB2000 +) e uma

interface LabView caseira, no Instituto de Química da UNICAMP. Para as análises a 77 K foi utilizado um criossistema fechado de ciclo He da APD Cryogenics.

4.2.10 Rendimento Quântico

As medidas de rendimento quântico absoluto (Φ) foram realizadas num sistema absoluto de medição de rendimento quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu photonics do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC. Este equipamento possui uma fonte de luz de xenônio de 150 W, com intervalo de comprimentos de onda de excitação de 350-950 nm. As amostras foram analisadas em filmes depositados em uma superfície de quartzo em matriz de PMMA matriz e 10% de massa de complexo e em estado sólido, sendo este último medido tanto à 298 K quanto à 77 K. Para isto, foi utilizado um criostato de nitrogênio líquido, cuja as amostras foram termo estatizadas durante dez minutos antes de cada medida.

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 contagem de fótons individuais (8000 contagens) correlacionados com o tempo utilizando o sistema TCSPC em um Fluorolog 3 FL3-22-iHR320, da marca Horiba Scientific. Para o resfriamento das amostras, foi utilizado um estágio de aquecimento e resfriamento THMS600 da marca Linkam, utilizando nitrogênio líquido. A excitação foi fornecida usando uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W com monocromador acoplado. A fotoluminescência foi coletada perpendicular à excitação e passou por um polarizador ajustado no ângulo mágico. O sistema de detecção consistiu em um monocromador e um fotomultiplicador (R928P).

4.2.12 Predições Teóricas

Todos os cálculos descritos foram realizados pelo programa gratuito ORCA (versão 4.1.2). As otimizações das geometrias foram obtidas no nível de teoria de funcional de

densidade (DFT), utilizando o funcional PBE0 revisado por Zhang e Yang (NEESE, 2018; ZHANG; YANG, 1998). Foram utilizadas como conjunto e funções de base gaussianas def2-SVP para os átomos leves, def2-TZVP para o centro metálico de Cu (I) e def2-TZVP(-F) para os átomos de fósforo e nitrogênios coordenados, sendo todas desenvolvidas por Ahlrichs (SCHÄFER; HUBER; AHLRICHS, 1994; WEIGEND; AHLRICHS, 2005). A correção de dispersão D3 desenvolvida por Grimme foi empregada em conjunto com o esquema de amortecimento BJ (GRIMME *et al.*, 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). As estruturas que tiveram sua estrutura resolvida por difratometria de raios X foram utilizadas como “chute” inicial. Todas as geometrias foram confirmadas como mínimo local pela ausência de valores imaginários na matriz Hessiana em cálculos de frequências harmônicas.

Posteriormente foi empregado a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT), utilizando a geometria do equilíbrio (S_0), para o cálculo das 50 excitações singleto-singleto de mais baixa energia. Para incluir os efeitos do solvente, todos os cálculos utilizarão o método de modelo de polarizabilidade contínua (CPCM) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). Neste caso o solvente utilizado (diclorometano) é representado por um dielétrico polarizável contínuo.

Da mesma forma, o cálculo de SOC foi realizado utilizando as funções de base ZORA-def2-TVZP para o átomo de Cu (I) e ZORA-def2-TVZP(-F) para os demais átomos, para correções de efeitos relativísticos do tipo ZORA (PANTAZIS *et al.*, 2008). As integrais do SOC foram calculadas utilizando um campo médio, RI-SOMF(1X), desenvolvido por Neese e colaboradores (NEESE, 2018). Por fim, os elementos de matriz do SOC entre os primeiros estados singleto-triplete foram obtidos utilizando o método SOC-TD-DFT, desenvolvido e implementado no ORCA por Souza e colaboradores (2018) (DE SOUZA; NEESE; IZSÁK, 2018). Todos os modelos moleculares foram obtidos utilizando o software Chemcraft (versão 1.8, build 489) (ANDRIENKO, 2019).

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes derivados da clorodifenilfosfina foram sintetizados, purificados e

caracterizados de acordo com a metodologia descrita por Veits e colaboradores (2001) (VEITS *et al.*, 2001). A rota sintética geral para o ligante PNNP, ilustrada a seguir (Figura 12), inicia-se com a desprotonação da amina pela adição do *n*-butil lítio, sob atmosfera inerte, utilizando-se da *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (TMEDA) como amina auxiliar. Após 5 horas a fosfina foi adicionada e, conseqüentemente tem-se a substituição do cloreto pela amina desprotonada. A reação foi deixada *overnight* e então extraída em diclorometano/água. A solução resultante foi então concentrada a vácuo e o produto foi cristalizado em acetona. Para o ligante Me-PNNP foi substituída a piperazina pela *N,N*-dimetiletilenodiamina. Os espectros de IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR e ^{31}P NMR dos ligantes PNNP, Me-PNNP estão apresentados nas Figuras 13-20.

Figura 12. Esquema da síntese do ligante PNNP a partir da piperazina.

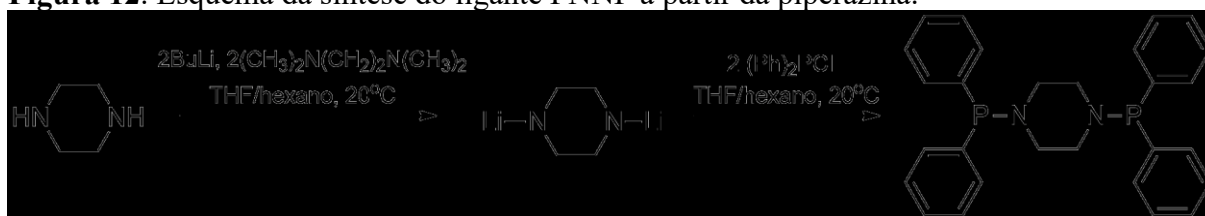
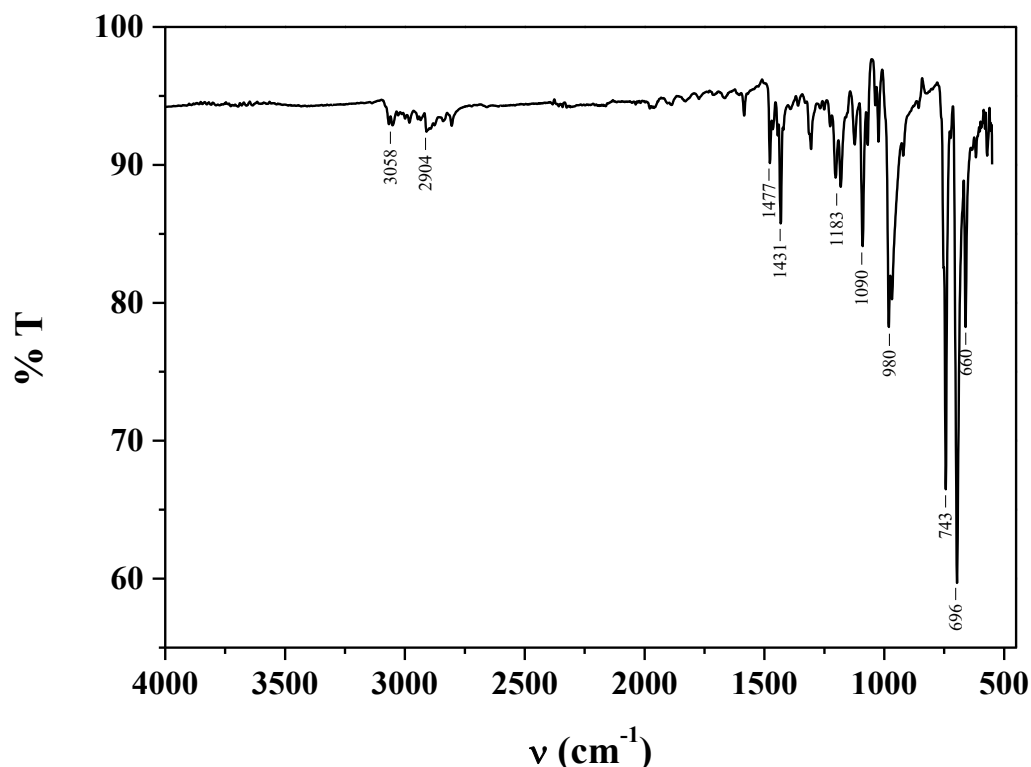
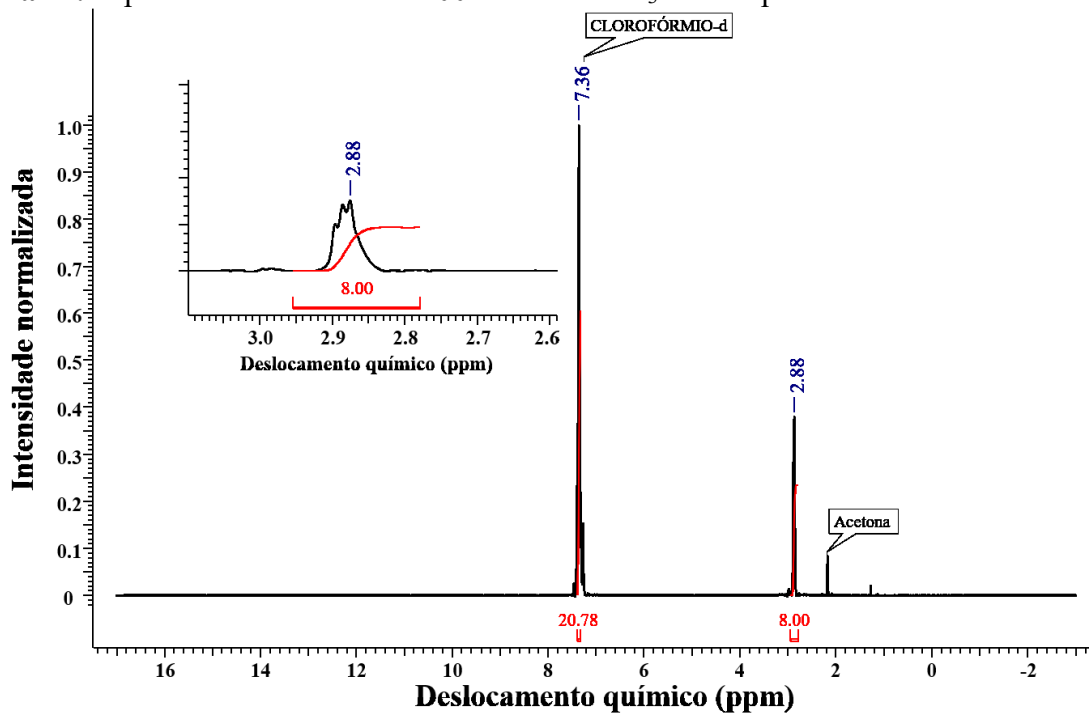


Figura 13. Espectro na região do IR do composto PNNP.



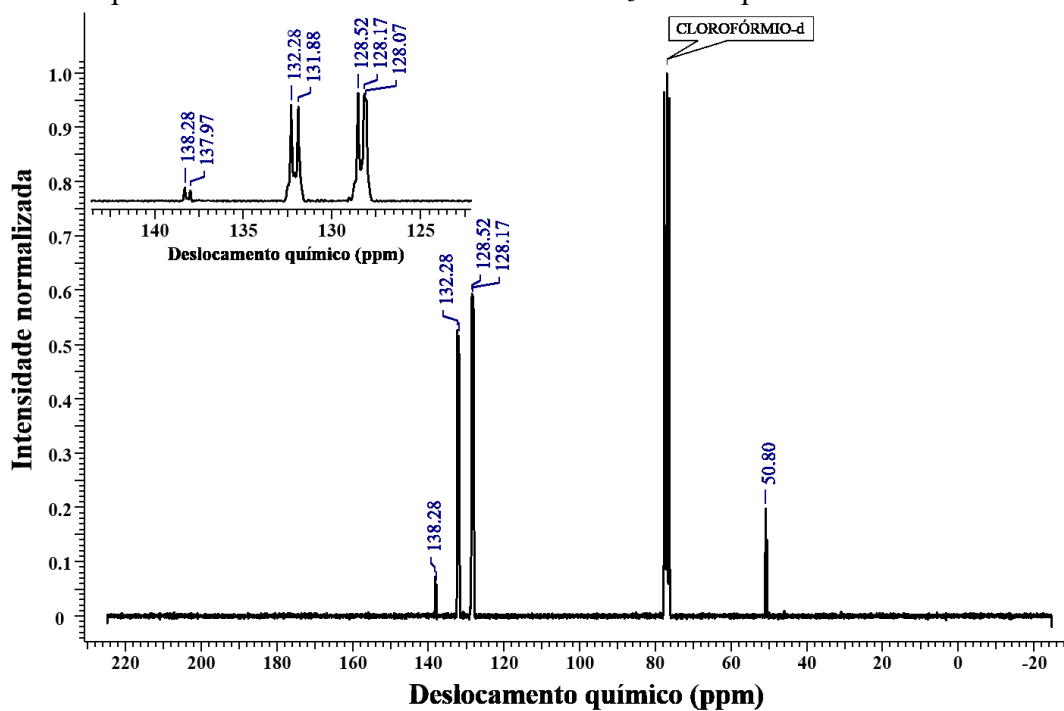
IR, em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3058, ν (C-H_{al}) 2904, ν (C-N, P-C e C=C) 1477 – 1090, δ (C-H_{ar}) 980 – 660.

Figura 14. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.



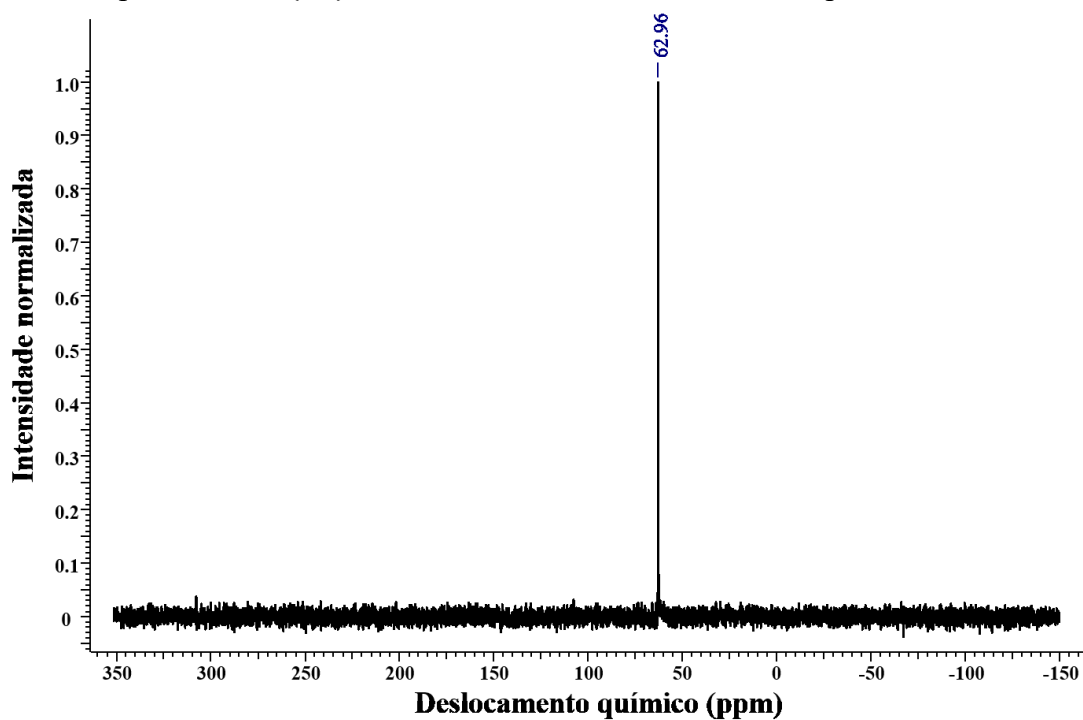
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 7,36 (m, 20H), 2,88 (m, 8H)

Figura 15. Espectro de ^{13}C NMR em 50 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.



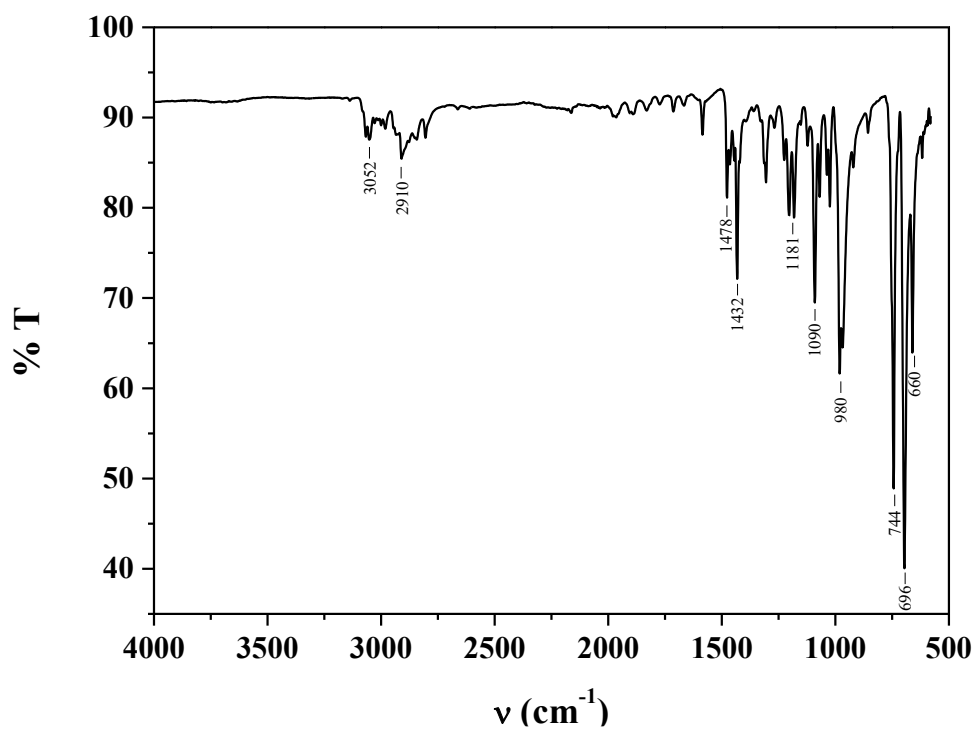
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 138,12 (d, $J=15,5$ Hz), 132,08 (d, $J=20$ Hz), 128,34 (d, $J=17,5$ Hz), 128,07, 50,80.

Figura 16. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto PNNP.



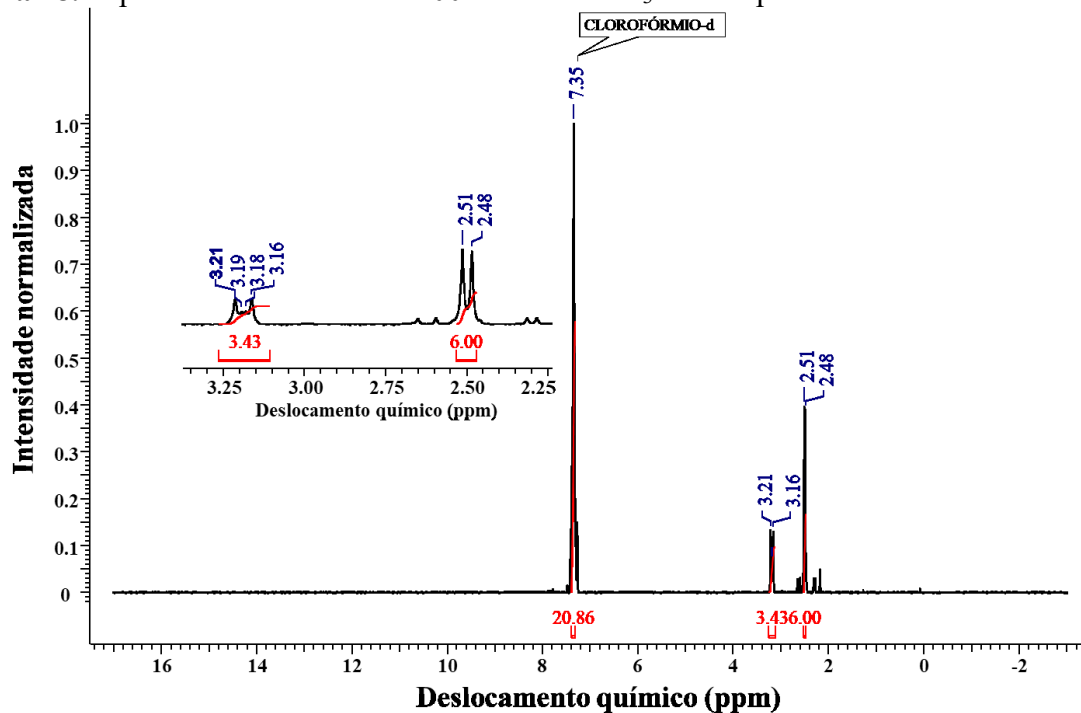
^{31}P NMR (200 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 62.96

Figura 17. Espectro na região do IR do composto Me-PNNP.



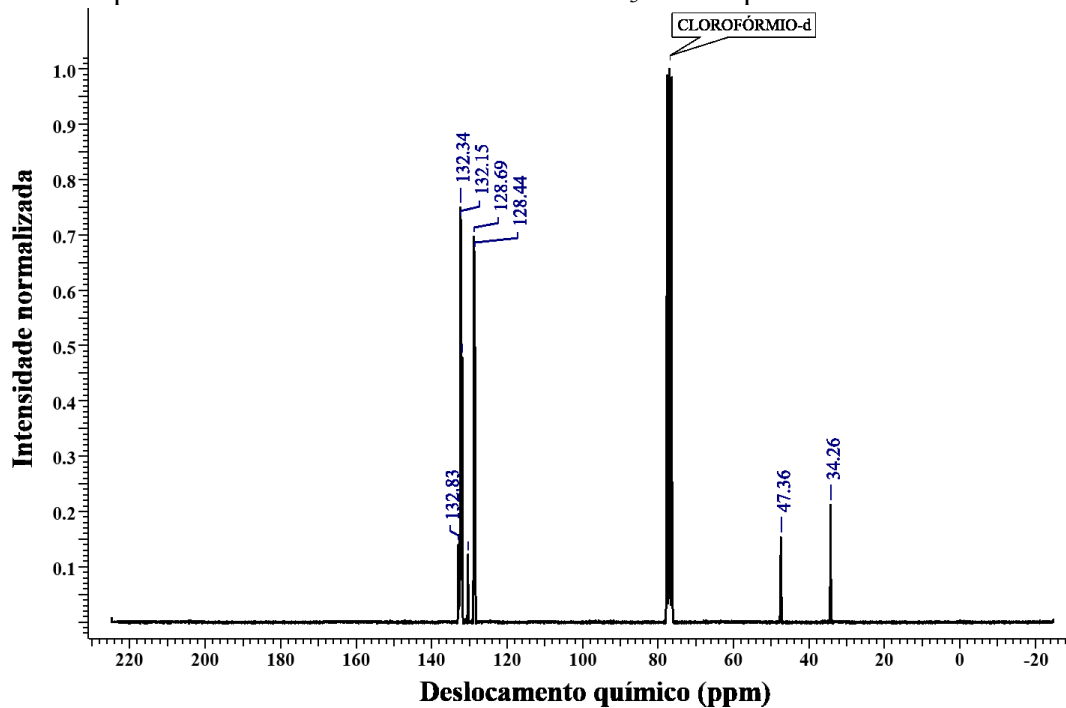
IR, em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3052, ν (C-H_{al}) 2910, ν (C-N , P-C e C=C) 1478 – 1090, δ (C-H_{ar}) 980 – 660.

Figura 18. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP.



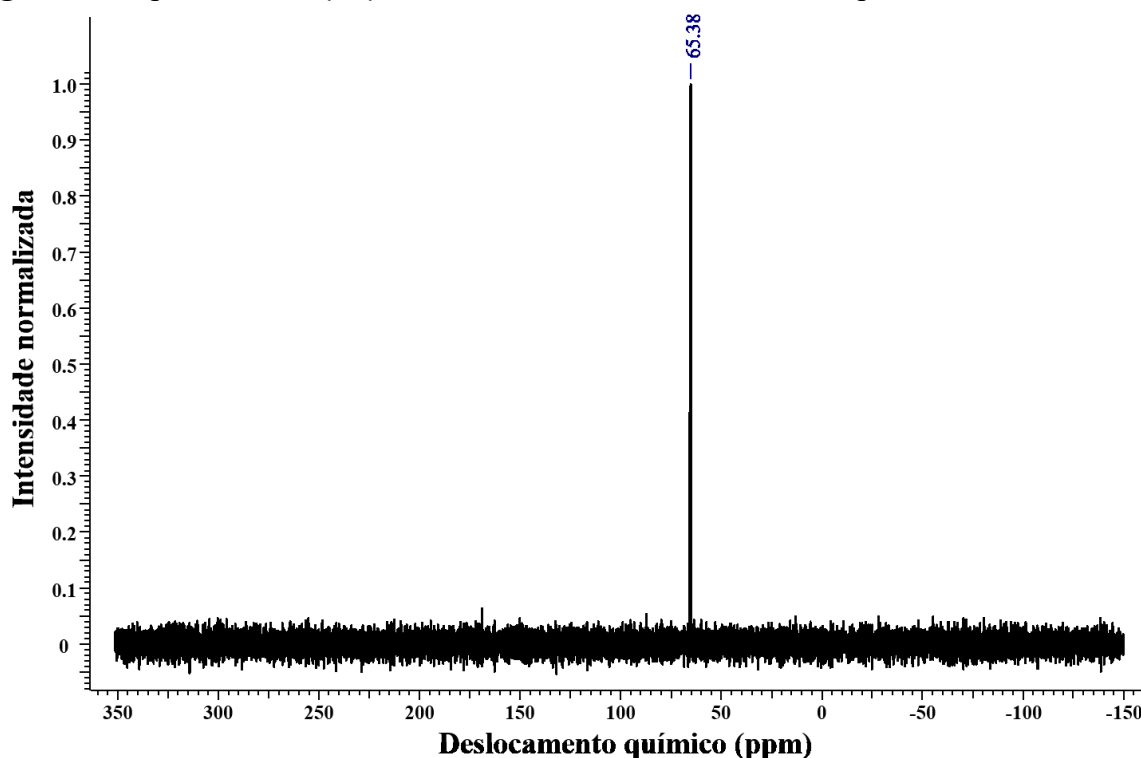
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 7.35 (m, 20H), 3.21-3.16 (dd, $J=3,85$ e $6,48$ Hz, 4H), 2.51-2.48 (d, $J=5,81$ Hz, 6H)

Figura 19. Espectro de ^{13}C NMR em 50 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP.



^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 132.83, 132.34, 132.15, 128.69, 128.44, 47.36, 34.26

Figura 20. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR em 200 MHz e CDCl_3 do composto Me-PNNP.



^{31}P NMR (200 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 65.38

4.3.2 Síntese dos complexos

Os complexos de cobre (I) catiônicos (C1-C3) foram preparados de acordo com o procedimento proposto por Zhang e colaboradores (2014) (ZHANG; ZHANG, 2014). Nesse procedimento, tem-se a adição de 91 mg (0,2 mmol) 1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenilfosfina] (POP) e 73 mg (0,2 mmol) do tetrafluorborato de tetrakisacetoneitrilacobre (I) em 20 mL de diclorometano, sob atmosfera inerte. A solução resultante foi refluxada durante 30 minutos. Após esse período, foi adicionado 40 mg (0,2 mmol) de 1,10-fenantrolina a mistura, a qual é refluxada por mais meia hora. A solução resultante foi então concentrada a vácuo e o produto foi recristalizado em uma mistura de etanol e diclorometano 50:50. Para os demais complexos, foi alterado ligante POP pelos ligantes PNNP e Me-PNNP, apresentados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21. Síntese do complexo catiônico com POP (C1).

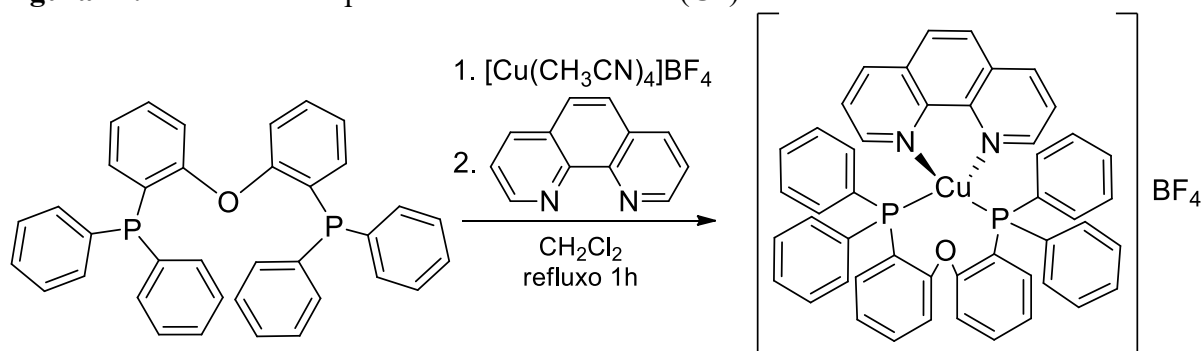
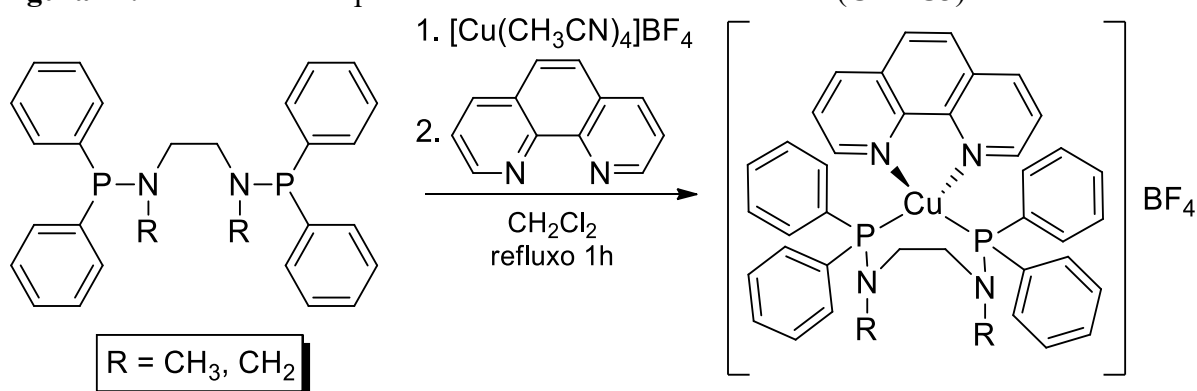


Figura 22. Síntese dos complexos catiônicos com aminofosfinas (C2 e C3).



Para os complexos de cobre (I) neutros (N1-N3), a síntese se difere pela substituição da 1,10-fenantrolina pela 2-(2*H*-tetrazol-5-il)piridina, a qual é desprotonada utilizando hidreto de sódio em etanol seco (Figuras 23 e 24).

Figura 23. Síntese do complexo neutro com POP (N1).

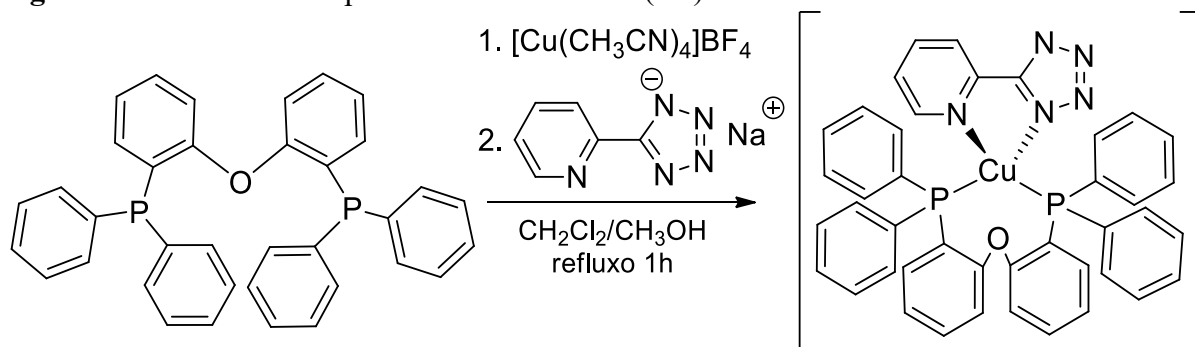
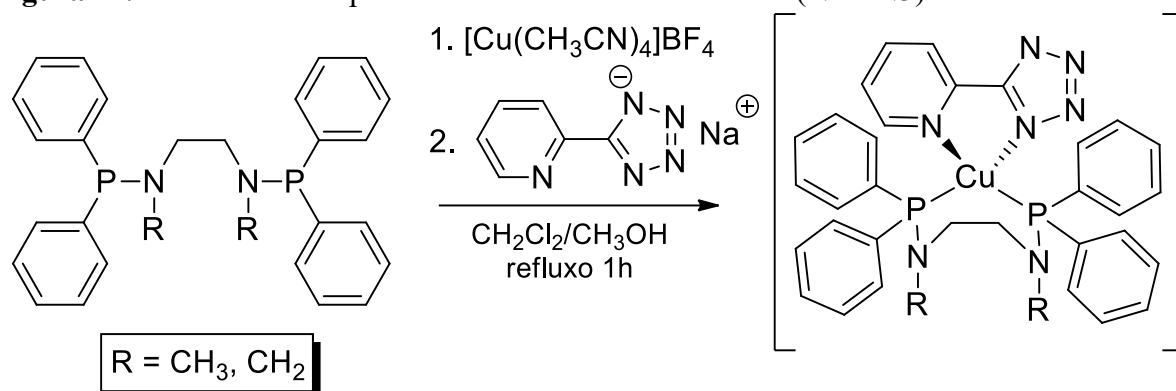
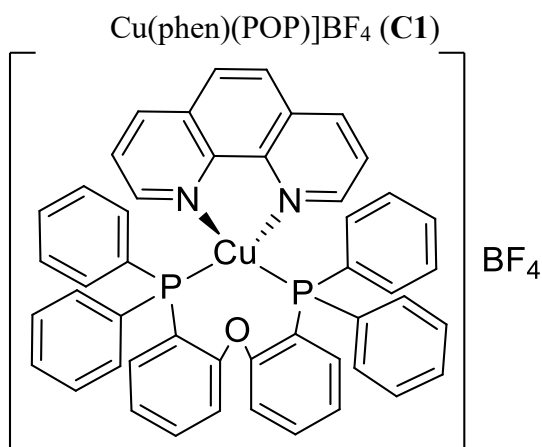


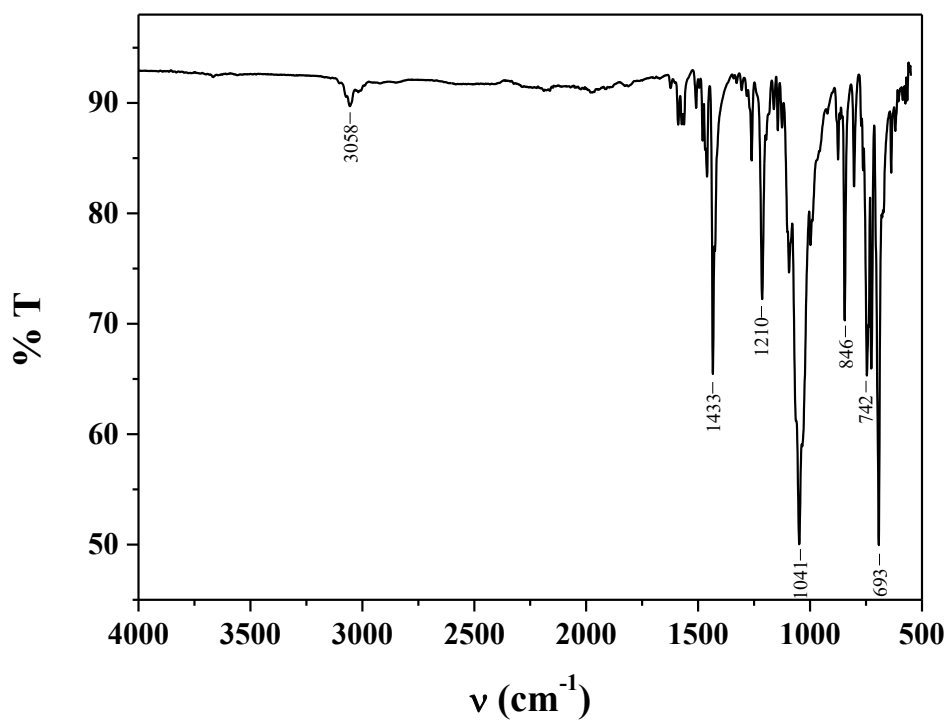
Figura 24. Síntese dos complexos neutros com aminofosfinas (N2 e N3).

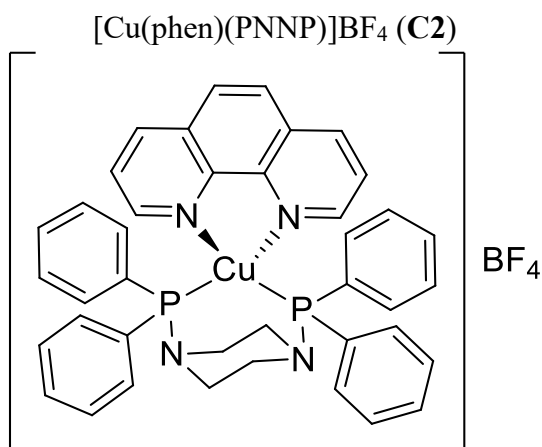




Sólido amarelo. Rendimento: 87 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂ / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹): 391 (2.840) 268 (38.620). IR, em cm⁻¹: ν (C-H_{ar}) 3058, ν (C=N, P-C e C=C) 1433, ν (C-O) 1210, ν (B-F) 1041; δ (C-H_{ar}) 846 - 693. ESI-MS: calculado para [C₄₈H₃₆CuN₂OP₂]⁺ 781,14, encontrado 781,14. Análise elementar (%) calculado para C_{52.5}H₄₅BClCuF₄N₂O₂P₂: C 64,52; H 4,77; N 2,95; Encontrado: C 64,76; H 4,64; N 2,89.

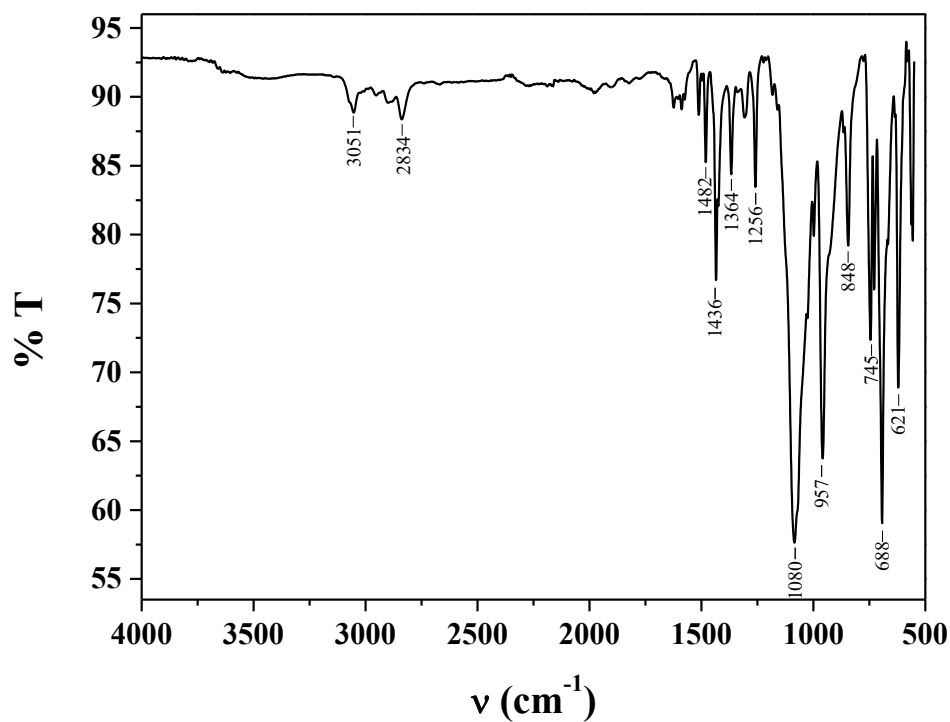
Figura 25. Espectro na região do IR do composto C1.

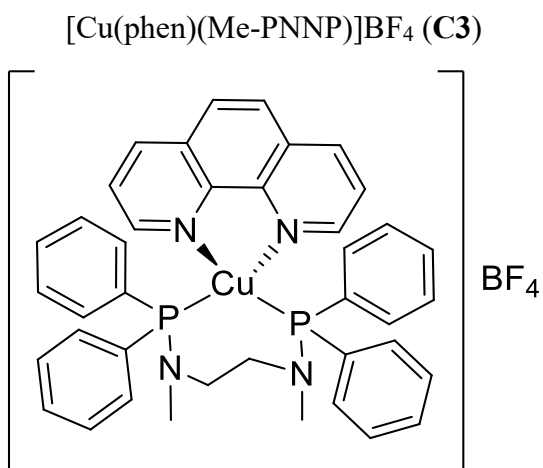




Sólido amarelo. Rendimento: 82 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂ / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹): 367 (6053) 267 (55842). IR, em cm⁻¹: ν (C-H_{ar}) 3051, ν (C-H_{al}) 2910, ν (C=N, P-C e C=C) 1482 – 1256, ν (B-F) 1080; δ (C-H_{ar}) 957 – 621. ESI-MS: calculado para [C₄₀H₄₆CuN₄P₂]⁺ 697,17, encontrado 697,36. Análise elementar (%) calculado para C₄₀H₃₆BCuF₄N₄P₂: C 61,20; H 4,62; N 7,14; Encontrado: C 65,94; H 4,19; N 3,17.

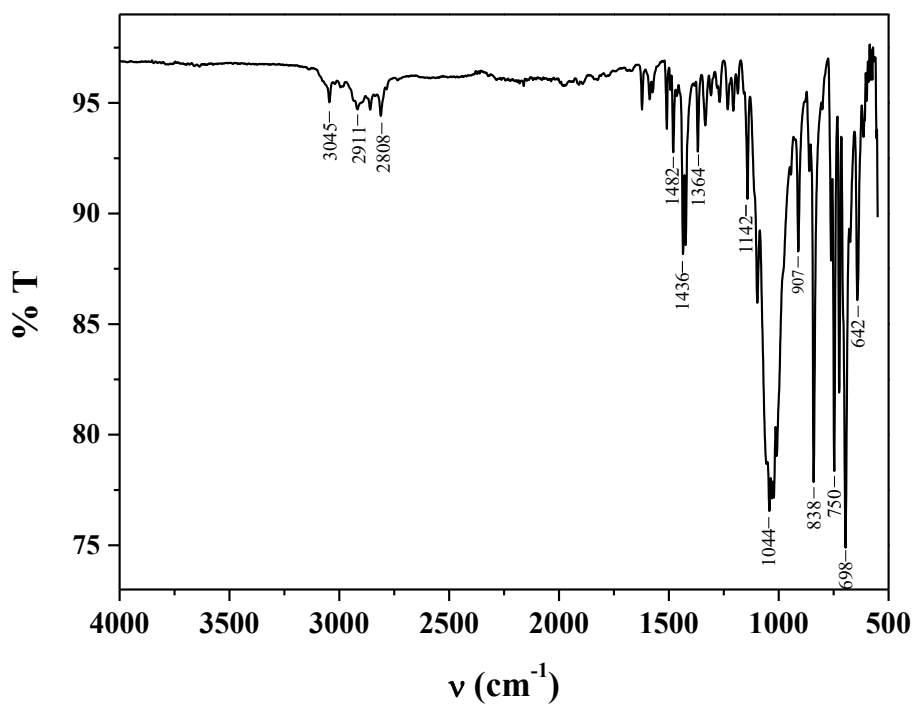
Figura 26. Espectro na região do IR do composto C2.

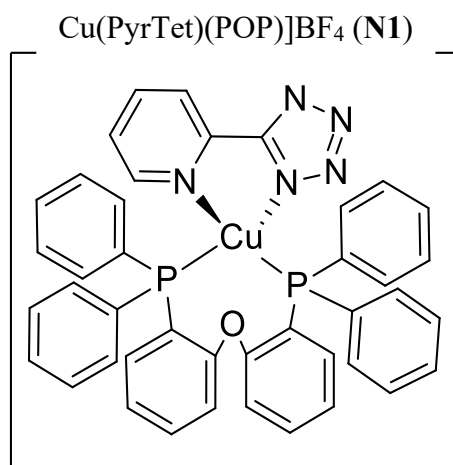




Sólido amarelo. Rendimento: 66 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂ / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹): 408 (2841) 269 (29425). IR, em cm⁻¹: ν (C-H_{ar}) 3045, ν (C-H_{al}) 2911 – 2808, ν (C=N, P-C e C=C) 1482 – 1142; ν (B-F) 1044; δ (C-H_{ar}) 1436 – 642. ESI-MS: calculado para [C₄₀H₃₈CuN₄P₂]⁺ 699,19, encontrado 699,39. Análise elementar (%) calculada para C₄₀H₃₈BCuF₄N₄P₂: C 61,04; H 4,87; N 7,12; Encontrado: C 61,40; H 4,80; N 7,15.

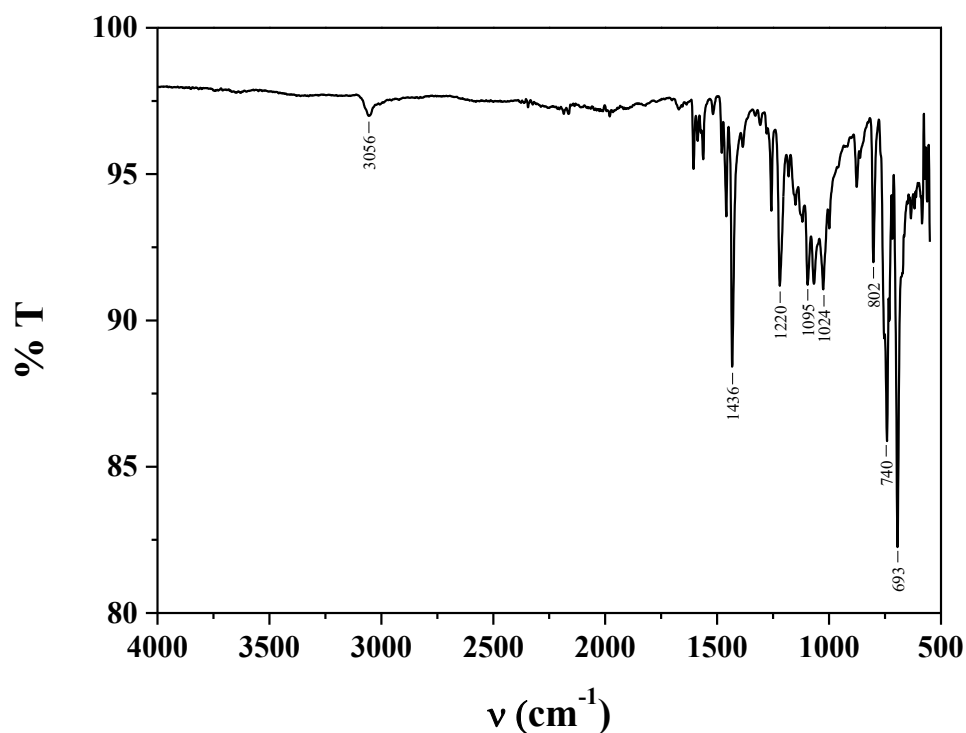
Figura 27. Espectro na região do IR do composto C3.

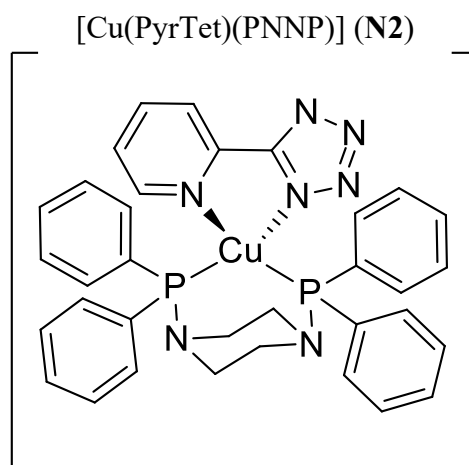




Sólido branco. Rendimento: 76 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂ / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹): 408 (2841) 269 (29425). IR, em cm⁻¹: ν (C-H_{ar}) 3056, ν (C=N, P-C e C=C) 1586 – 1436; ν (C-O) 1220; ν (N-N e N=N) 1095 – 1024; δ (C-H_{ar}) 802 – 693. ESI-MS: calculado para [C₄₂H₃₂CuN₅NaOP₂]⁺ 770,13, encontrado 770,21. Análise elementar (%) calculada para C₄₂H₃₂CuN₅OP₂: C 67,42; H 4,31; N 9,36; Encontrado: C 67,15; H 4,27; N 9,01.

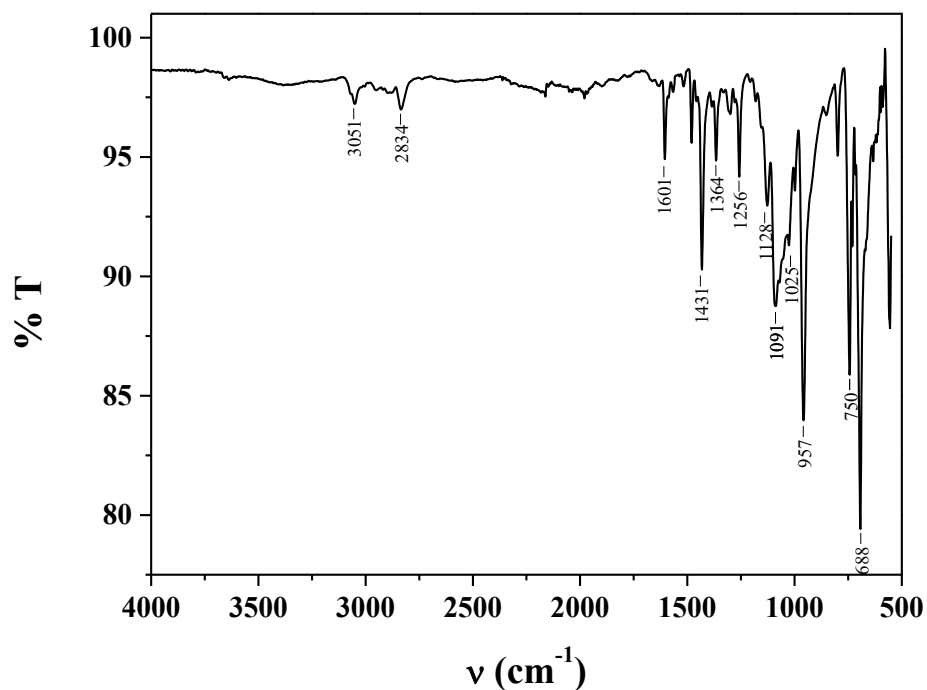
Figura 28. Espectro na região do IR do composto N1.

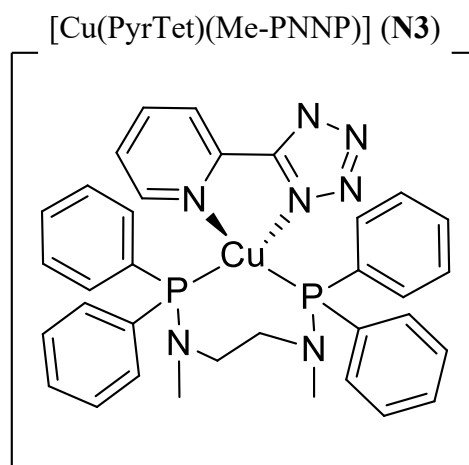




Sólido bege. Rendimento: 58%. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 267 (24487)
 IR, em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3051, ν (C-H_{al}) 2834, ν (C=N, P-C e C=C) 1601 – 1256, ν (N=N e N-N) 1128 – 1025, δ (C-H_{ar}) 957 – 688. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{40}\text{H}_{346}\text{CuN}_4\text{P}_2]^+$ 1182.25, encontrado 1182.26. Análise elementar (%) calculada para $\text{C}_{36,5}\text{H}_{39}\text{ClCuN}_7\text{O}_{0,5}\text{P}_2$: C 58,87; H 5,28; N 13,17; Encontrado: C 58,61; H 4,80; N 12,37.

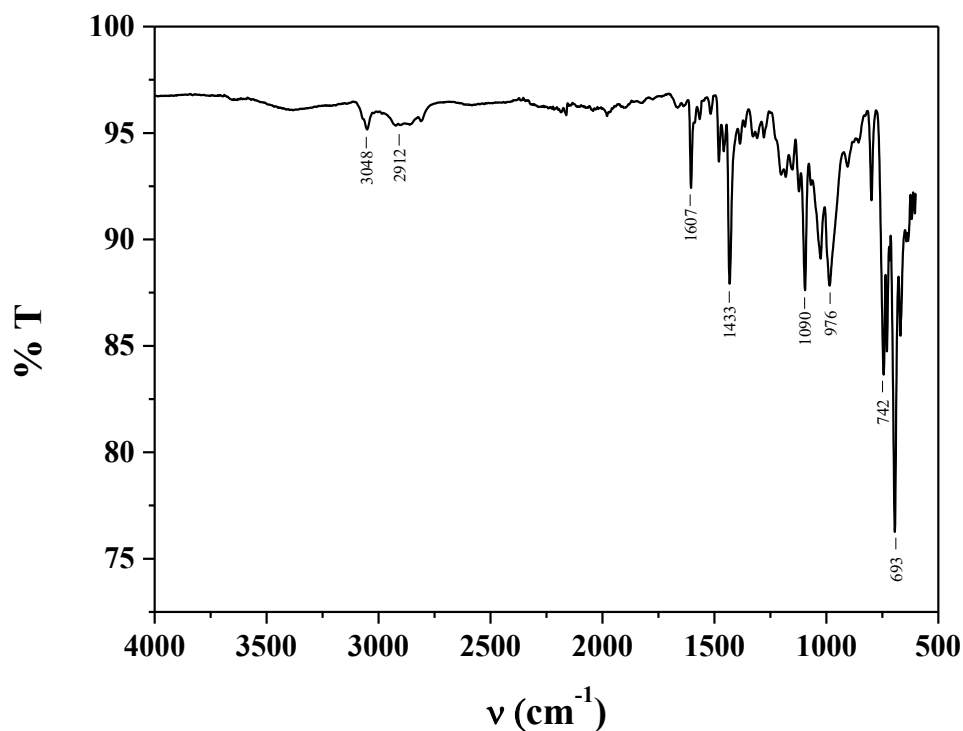
Figura 29. Espectro na região do IR do composto N2.





Sólido amarelo claro. Rendimento: 72%. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 267 (24487). IR, em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3048, ν (C-H_{al}) 2912, ν (C=N, P-C e C=C) 1607 – 1433; ν (N-N e N=N) 1090; δ (C-H_{ar}) 976 – 693. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{P}_4]^+$ 1184,28, encontrado 1184,32. Análise elementar (%) calculada para $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{CuN}_7\text{P}_2$: C 61,30; H 5,14; N 14,72; Encontrado: C 62,07; H 4,99; N 14,89.

Figura 30. Espectro na região do IR do composto N3.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na presente seção serão apresentados os resultados e discussões do trabalho, o qual será dividido em síntese e caracterização dos ligantes, síntese dos complexos de cobre (I) e nas suas caracterizações estruturais (espectroscopia na região do IR, análise elementar de CHN, espectrometria de massas e difratometria de raios X), propriedades relevantes para aplicação em dispositivos eletrônicos (análise termogravimétrica e voltametria cíclica) e propriedades fotofísicas (espectroscopia na região do UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo e em função da temperatura). As técnicas utilizadas compreendem tanto o estado sólido quanto em solução, podendo assim elucidar sua composição química, arranjo estrutural além de relacionar os fenômenos experimentais com as previsões teóricas.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

A síntese das aminofosfinas foi reproduzida de acordo com a metodologia desenvolvida por Veits e colaboradores, onde a dupla desprotonação da amina de interesse se dá pelo emprego de uma base forte (*n*-butil lítio) sob atmosfera inerte e sem a presença de água. O uso da TMEDA juntamente com o THF auxilia na estabilização do lítio, facilitando dessa maneira o ataque do carbânion, o qual da origem ao diamideto. Esse por sua vez, quando adicionado a clorodifenil fosfina, ataca o fósforo levando a substituição do cloreto, que precipita em solução como cloreto de lítio.

O *work up* da reação se dá pela adição de água e posterior extração em diclorometano, removendo o sal de cloreto de lítio formado e amina não reagida. O produto final é então concentrado, resultando na formação de um óleo, o qual é cristalizado em acetona, obtendo assim um sólido branco.

Ambos ligantes já foram reportados na literatura e sua caracterização foi conduzida inicialmente por FTIR (Figuras 13 e 17, seção de Metodologia). Nesta técnica foi possível identificar a presença do estiramento C-H de alifático, bem como a ausência dos estiramentos N-H da amina, o que indica que a substituição foi bem-sucedida.

Posteriormente, foram realizadas as análises de espectroscopia de NMR de ^1H , ^{13}C e ^{31}P , a fim de confirmar a obtenção dos ligantes. Na Tabela 2 estão descritos os valores de

deslocamento químico, conjuntamente com a sua integração, multiplicidade e constante de acoplamento (J).

Tabela 2. Deslocamento químicos em ppm (multiplicidade e integração) observados nos espectros de NMR ^1H , NMR ^{13}C e NMR ^{31}P para os ligantes PNNP e Me-PNNP.

Ligantes	PNNP	Me-PNNP
NMR ^1H		
CH ₃	-	2.51-2.48 (d, $J=5,81$ Hz, 2H)
CH ₂	2,88 (m, 8H)	3.21-3.16 (dd, $J=3,85$ e $6,48$ Hz, 4H)
CH _{ar}	7,36 (m, 20H)	7.35 (m, 20H)
NMR ^{13}C		
C _{ar}	138,12 (d, $J=15,5$ Hz), 132,08 (d, $J=20$ Hz), 128,34 (d, $J=17,5$ Hz), 128,07	132.83, 132.34, 132.15, 128.69, 128.44
C _{al}	50,80	47.36, 34.26
NMR ^{31}P		
P	62,96	65,38

No NMR de ^1H (Figuras 14 e 18, sessão de Metodologia) é atribuído as duas aminofosfinas o pico característico com deslocamento químico próximo a 7,35 ppm em forma de um multipletto, referente aos vinte hidrogênios aromáticos. No ligante PNNP se tem o sinal de oito hidrogênios em 2,88 ppm em forma de multipletto, resultante do acoplamento tanto com os hidrogênios adjacentes quanto os núcleos de fósforos próximos. Para o ligante Me-PNNP, o duplo dupletto entre 3,21 e 3,16 ppm ($J=3,85$ Hz e $J=6,48$ Hz) se refere aos quatro hidrogênios metilênicos e o dupletto entre 2,51 e 2,48 ppm ($J=5,81$ Hz) aos seis hidrogênios metílicos.

Nos espectros de NMR de ^{13}C (Figuras 15 e 19, sessão de Metodologia) foi identificado a presença dos cinco sinais dos carbonos aromáticos, bem como dos carbonos alifáticos em entre 30 e 50 ppm. Para o ligante PNNP foi observado a presença de dois sinais dupletos, resultantes do acoplamento entre os carbonos alifáticos com os átomos de fósforo, sendo condizente com dados já reportados na literatura (GRAY; CREMER; MARSI, 1976). No NMR de ^{31}P (Figuras 16 e 20, sessão de Metodologia) foi observado para ambos ligantes a presença de um simpleto na região acima de 60 ppm. Este valor está coerente quando comparado com ligantes similares e seu maior deslocamento químico está relacionada a presença de um átomo mais eletronegativo ligado ao fósforo (DA SILVA, 2016).

5.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE COBRE (I)

A síntese dos complexos de cobre (I) foi realizada conforme a metodologia de ZHANG e colaboradores (2014), a qual consiste inicialmente na solubilização de um equivalente de fosfina e um equivalente de sal de cobre (I) em diclorometano seco. A ordem de adição dos reagentes permite que o ligante macio auxilie na estabilização do cobre com baixo estado de oxidação. Ainda, o baixo potencial de oxidação do cobre demanda que a reação seja conduzida sob atmosfera de argônio, a qual evita a presença de oxigênio e vapor da água no meio (HOUSECROFT; SHARPE, 2008; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Após meia hora, é adicionado lentamente um equivalente do ligante imínico. Ambos são ligantes quelatos, completando os sítios de coordenação do cobre (I) (SAFIN *et al.*, 2015). Quando se trata do ligante PyrTet, este é solubilizado em metanol previamente. A adição do hidreto de sódio conduz a desprotonação do hidrogênio ácido do anel tetrazol, formando o sal correspondente (BERGMANN *et al.*, 2013). A formação do complexo se dá com uma geometria tetraédrica distorcida, uma vez que a presença de ligantes de caráter π -aceptores como a iminas e as fosfinas favorecem as interações π -backbonding com os orbitais d , fora dos eixos, do centro metálico (HOUSECROFT; SHARPE, 2008; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

O produto final é então concentrado, levando a formação de um pó, o qual é recristalizado em diclorometano/etanol (C1, C3, N1 e N2) (50:50 v/v) e diclorometano/THF (C1) (10:90 v/v). Para os complexos C2 e N2 não foi possível obter monocristais.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE (I)

5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do IR permitiu a identificação de alguns grupos funcionais característicos dos complexos estudados, se mostrando uma técnica preliminar muito útil. Eles apresentaram um espectro vibracional típico, com vibrações características de cada ligante coordenado e a determinação da presença ou não de um contraíon (Figuras 25 a 30, sessão de

Metodologia). Na Tabela 3 estão apresentadas as atribuições das principais bandas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005):

Tabela 3. Principais bandas e atribuições dos espectros na região do infravermelho dos complexos.

	C1	C2	C3	N1	N2	N3
ν (C-H _{ar})	3058	3051	3045	3056	3051	3048
ν (C-H _{al})	-	2910	2911-2808	-	2834	2912
ν (C=N, P-C e C=C)	1586-1433	1482-1256	1482-1142	1586-1436	1601-1256	1607-1433
ν (C-O)	1210	-	-	1220	-	-
ν (B-F)	1041	1080	1044	-	-	-
ν (N=N e N-N)	-	-	-	1095-1024	1128 - 1025	1090
δ (C-H _{ar})	846-693	957-621	912-642	802-693	957-688	976-693

Para todos os complexos analisados foram observadas bandas na região de 1600 – 1200 cm^{-1} associadas aos modos vibracionais C=C e C=N dos ligantes imínicos dos ligantes fosfinas coordenados. O mesmo pode ser evidenciado para os estiramentos e deformações angulares C-H típicas de aromático. O aparecimento de uma banda intensa entre 1040 e 1080 cm^{-1} nos complexos **C1** – **C3** infere a presença do contraíon BF_4 , diferentemente dos complexos **N1** – **N3**, que por serem neutros, não possuem estiramento B-F.

Com relação as fosfinas, o aparecimento de uma banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , referente a um estiramento C-H alifático, é o que caracteriza a presença das aminofosfinas para os complexos **C2**, **C3**, **N2** e **N3**. Para os complexos **C1** e **N1**, cujo ligante POP possui uma ponte éter, é possível atribuir o estiramento C-O característico em 1200 cm^{-1} .

5.3.2 Análise elementar de C, H e N

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

Tabela 4. Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).

Complexo	Fórmula Molecular	Massa			
		Molar (g mol ⁻¹)	% C	% H	% N
C1	C _{52,5} H ₄₅ BClCuF ₄ N ₂ O ₂ P ₂	983,68	64,52/64,76	4,77/4,64	2,95/2,89
C2	C ₄₀ H ₃₆ BCuF ₄ N ₄ P ₂	785,04	61,20/65,94	4,62/4,19	7,14/3,17
C3	C ₄₀ H ₃₈ BCuF ₄ N ₄ P ₂	787,05	61,04/61,40	4,87/4,80	7,12/7,15
N1	C ₄₂ H ₃₂ CuN ₅ OP ₂	748,23	67,42/67,15	4,31/4,27	9,36/9,01
N2	C _{36,5} H ₃₉ ClCuN ₇ O _{0,5} P ₂	744,69	58,87/58,61	5,28/4,80	13,17/12,73
N3	C ₃₄ H ₃₄ CuN ₇ P ₂	666,17	61,30/62,07	5,14/4,99	14,72/14,89
Composições químicas propostas					
C1	[Cu(Phen)(POP)]BF ₄ . 1 THF. 0,5 CH ₂ Cl ₂				
C2	[Cu(Phen)(POP)]BF ₄				
C3	[Cu(Phen)(Me-PNNP)]BF ₄				
N1	[Cu(PyrTet)(POP)]				
N2	[Cu(PyrTet)(PNNP)] . 0,5CH ₂ Cl ₂ . 0,5 CH ₃ CH ₂ OH				
N3	[Cu(PyrTet)(Me-PNNP)]				

É possível observar que para todos os complexos, obteve-se resultados concordantes com as moléculas propostas, com exceção de **C2**, o qual provavelmente degradou previamente à análise. Para alguns complexos, foram consideradas moléculas dos solventes diclorometano, etanol e tetrahydrofurano, os quais são oriundas do sistema de cristalização e síntese dos complexos. Outros eventuais erros percentuais também estão associados à umidade e moléculas de solvente.

5.3.3 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas via ionização eletrospray foi empregada com o propósito de caracterizar os complexos em solução. 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 elas separadas com base na razão massa/carga (m/z).

Os resultados obtidos nos espectros de massas para os complexos **C1** à **N3** estão descritos na Tabela 5. Os espectros de massas e as simulações de distribuição isotópica estão contidos nas Figuras 54 a 65 na seção I do Apêndice.

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

Cátion complexo	m/z	m/z calculado	Abundância relativa
[Cu(Phen)(POP)] ⁺	781,14	781,14	100
[Cu(POP)] ⁺	601,07	601,09	41,52
[Cu(Phen)(PNNP)] ⁺	697,36	697,17	100
[Cu(PNNP)] ⁺	517,25	517,10	11,27
[Cu(Phen)(Me-PNNP)] ⁺	699,39	699,19	100
[Cu(Me-PNNP)] ⁺	519,32	519,12	22,13
[Cu(PyrTet)(POP)]Na ⁺	770,21	770,13	37,95
[Cu(POP)] ⁺	601,18	601,09	100
[Cu ₄ (PyrTet) ₂ (PNNP) ₄] ²⁺	1182,26	1182,25	100
[Cu ₂ (PyrTet)(PNNP)] ⁺	726,07	726,08	18,47
[Cu(Me-PNNP)] ⁺	519,14	519,12	100
[Cu ₂ (PyrTet)(Me-PNNP) ₂] ⁺	1184,32	1184,28	42,45

Inicialmente, pode-se constatar como característica de todos os espectros de massa é o seu baixo perfil de fragmentação, o qual permitiu a identificação de espécies mais estáveis frente a outras. No que se diz respeito aos complexos catiônicos (**C1** à **C3**), foi identificado o pico referente ao íon molecular, confirmando a carga +1 do complexo e sendo condizente com a sua estrutura proposta. Os demais fragmentos observados são decorrentes da perda do ligante fenantrolina, mostrando uma maior estabilidade da ligação entre o íon de cobre (I) e a base mais macia.

Para os complexos **N1** à **N3**, a ausência de um pico correspondente ao complexo protonado sustenta a proposta estrutural já inferida na análise de FTIR, mostrando que apenas o complexo neutro está presente em solução. Por esse motivo, são apenas evidenciados fragmentos dimerizados ou o complexo somado a um cátion de sódio, no caso de **N1**

(BERGMANN *et al.*, 2018). Também são encontrados fragmentos contendo apenas a fosfina coordenada ao íon de cobre (I).

Ademais, não foram observadas espécies resultantes da recombinação dos complexos, como por exemplo a formação de complexos homolépticos ($[\text{Cu}(\text{N},\text{N})_2]^+$ e/ou $[\text{Cu}(\text{P},\text{P})_2]^+$). Isto mostra que as mesmas não estão presentes em solução, visto que estas podem agir como “supressores” nas análises fotofísicas (VOLZ *et al.*, 2015).

5.3.4 Difractometria de raios X

Dos compostos sintetizados nesse trabalho, foram obtidos monocristais dos complexos **C1**, **C3**, **N1** e **N3**, os quais tiveram sua estrutura resolvida por difratometria de raios X. Todas as estruturas possuem moléculas de solvente em sua célula unitária e as estruturas catiônicas (**C1** e **C3**) apresentaram o ânion tetrafluorborato como contra íon, corroborando com técnicas já discutidas anteriormente. As distâncias e ângulos de ligação selecionados para os complexos estão na Tabela 6 e os dados cristalográficos do refinamento das estruturas dos complexos nas Tabelas 17 a 19 da seção II do Apêndice.

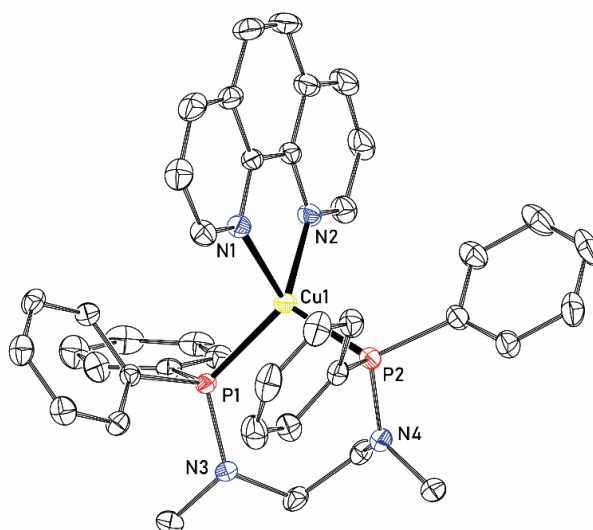
Tabela 6. Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos.

Ligação / Å	C1 ^a	C2	C3	N1	N2	N3
Cu-P1	2,231	-	2.2233(5)	2.2307(12)	-	2.2343(6)
Cu-P2	2,261	-	2.2320(5)	2.2665(11)	-	2.2603(6)
Cu-N1	2,063	-	2.0751(14)	2.081(4)	-	2.1403(17)
Cu-N2	2,071	-	2.0500(14)	2.075(5)	-	2.0321(17)
Cu---O	3,205	-	-	3,266	-	-
P1-Cu-P2	108,12	-	109.06(18)	117.61(4)	-	107.54(2)
P1-Cu-N1	110,81	-	108.49(4)	118.23(13)	-	109.99(5)
P2-Cu-N2	109,08	-	120.41(4)	112.71(12)	-	119.47(6)
N1-Cu-N2	80,8	-	81.38(6)	80,7(2)	-	80.14(7)

^a Valores adaptados de ZHANG; ZHANG, 2014.

Conforme apresentado, os valores médios entre as ligações Cu-N (2,07 Å) e Cu-P (2,25 Å) são condizentes com os valores já reportados na literatura para complexos similares (KIRCHHOFF *et al.*, 1985; SUN *et al.*, 2016; ZHANG; ZHANG, 2014; ZHANG *et al.*, 2012). Os complexos **C1** e **C3** cristalizaram em forma de monocristais amarelos de sistema cristalino monoclinico e pertencentes ao grupo espacial $P 2_1/n$ (Figura 31). A análise de difratometria de raios-X evidenciou que o íon de cobre (I) se encontra tetracoordenado com os átomos N1, N2, P1 e P2 na forma tetraédrica distorcida. Esta distorção pode ser mensurada através do ângulo diedro entre os planos formados pelas ligações N1-Cu-N2 e P1-Cu-P2 de 72,9° para **C1** e de 78,4° para **C3**, considerando que para um tetraedro perfeito é de 90° (FARIAS, 2018).

Figura 31. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de **C3** com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.



O mesmo comportamento é observado para os complexos **N1** e **N3**, os quais também pertencem ao sistema monoclinico, são de grupo espacial $P 2_1/n$ e cristalizaram em forma de monocristais incolores (Figuras 32 e 33). Seus ângulos diedros são de 72,5° para **N1** e 73,9° para **N3**, o que indica uma geometria tetraédrica mais distorcida em comparação com os complexos contendo fenantrolina como ligante, muito provavelmente resultante do menor impedimento estérico do ligante PyrTet. Ademais, para os complexos **C1** e **N1** é verificada a presença de uma interação fraca entre o oxigênio do ligante POP e o íon de cobre (I), cuja distância é de aproximadamente 3 Å. Essa interação já foi reportada em complexos similares e sua presença pode minimizar o processo de PJT no estado excitado, refletindo nas propriedades

fotofísicas e na estabilidade, o qual serão discutidas nas próximas seções (DING *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2016; ZHANG; ZHANG, 2014; ZHANG *et al.*, 2012).

Figura 32. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de N1 com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.

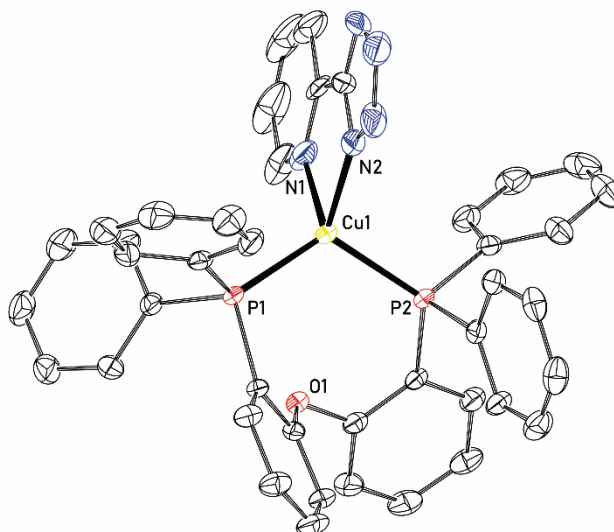
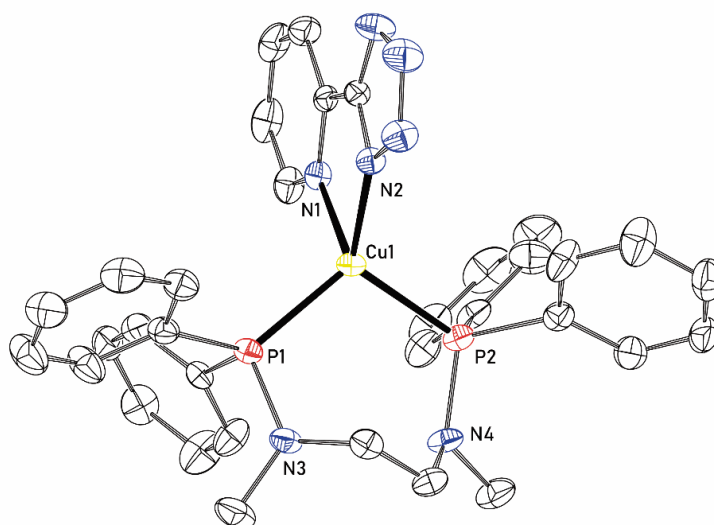


Figura 33. Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo de N3 com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides são demonstrados com 50% de probabilidade.

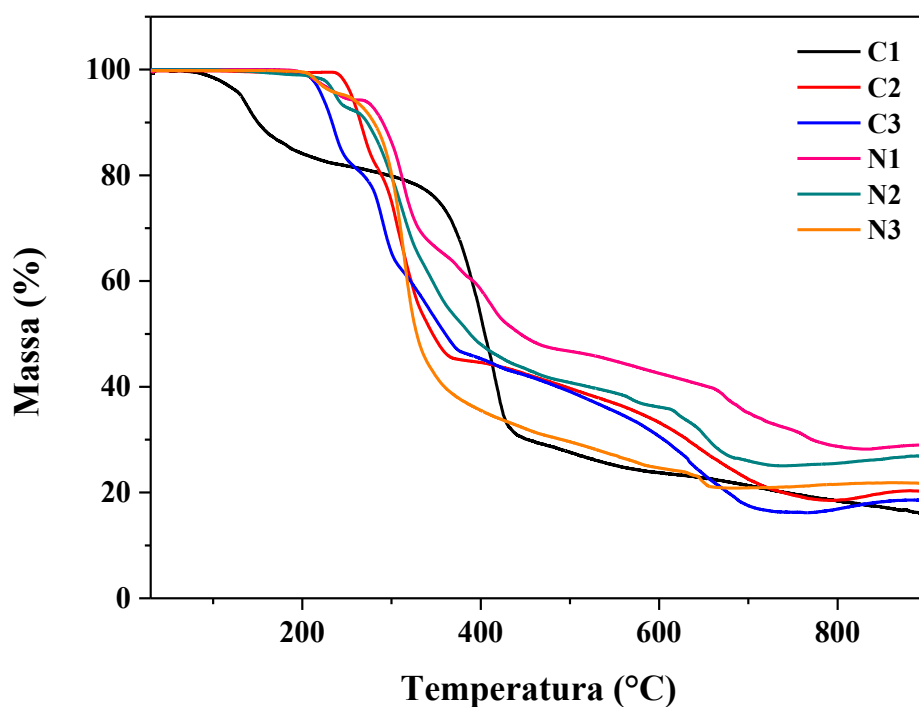


Por fim, utilizando-se das informações anexadas na Tabela 18 na seção II do Apêndice, é possível notar que os dados coletados para o complexo **N1**, observa-se uma alta densidade eletrônica residual, que está presente no refinamento final da estrutura, provavelmente por causa da correção por absorção, que neste caso não se mostrou eficiente para inibir a presença de um pico fantasma próximos a centro metálico. Entretanto, a presença deste pico não invalida o modelo refinado.

5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica dos compostos, a fim de viabilizar a utilização de diferentes metodologias para construção do dispositivo, tais como deposição via evaporação ou tratamento térmico. Os resultados obtidos são apresentados no termograma contido na Figura 34:

Figura 34. Termograma para os complexos **C1 – C3** e **N1 – N3**.



Inicialmente, é possível afirmar que todos os complexos são estáveis a temperatura ambiente. Observa-se que o complexo **C1** possui um decréscimo acentuado da sua massa em aproximadamente 100 °C, diferentemente dos outros complexos catiônicos (**C2** e **C3**) cuja

temperatura de degradação inicial (T_{di}) é acima de 210°C. Isso provavelmente decorre de uma menor interação do ligante POP com o átomo de Cobre (I) e com os ligantes imínicos em relação as aminofosfinas, verificado pela técnica de difratometria de raios X, resultando na decomposição do ligante fosfínico.

Para os complexos neutros (N1 – N3), foi constatado que todos possuem estabilidade térmica similar até aproximadamente 220 °C. Em comparação ao C1, o complexo neutro contendo POP aumentou sua estabilidade térmica, resultante de uma maior densidade de carga dos anéis do ligante PyrTet ao qual interage com os anéis do ligante POP, sendo essa inferida na análise de difratometria de raios X. Ao final do processo, observa-se uma estabilização da massa inicial de 10 e 20% da sob a forma de resíduos, possivelmente óxido de cobre (FARIAS, 2018).

5.3.6 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica permitiu extrair alguns parâmetros eletroquímicos dos complexos a fim de avaliar o comportamento redox e, conseqüentemente, determinar as energias do HOMO e LUMO. O par redox do ferroceno (Fc/Fc^+) foi utilizado como padrão interno para as análises (GAGNE; KOVAL; LISENSKY, 1980). Na Tabela 7 estão sumarizados os potenciais obtidos dos materiais C1 à C3 e N1 à N3.

Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os complexos C1 à C3 e N1 à N3.

Complexo	E_{oxi} / V	E_{HOMO} / V^a	E_{LUMO} / V^b	<i>Bandgap</i> / eV ^c
C1	0,84	-5,94	-3,09	2,85
C2	0,72	-5,82	-2,94	2,88
C3	0,76	-5,86	-3,23	2,63
N1	0,62	-5,72	-2,43	3,29
N2	0,61	-5,71	-2,45	3,26
N3	0,54	-5,64	-2,47	3,17

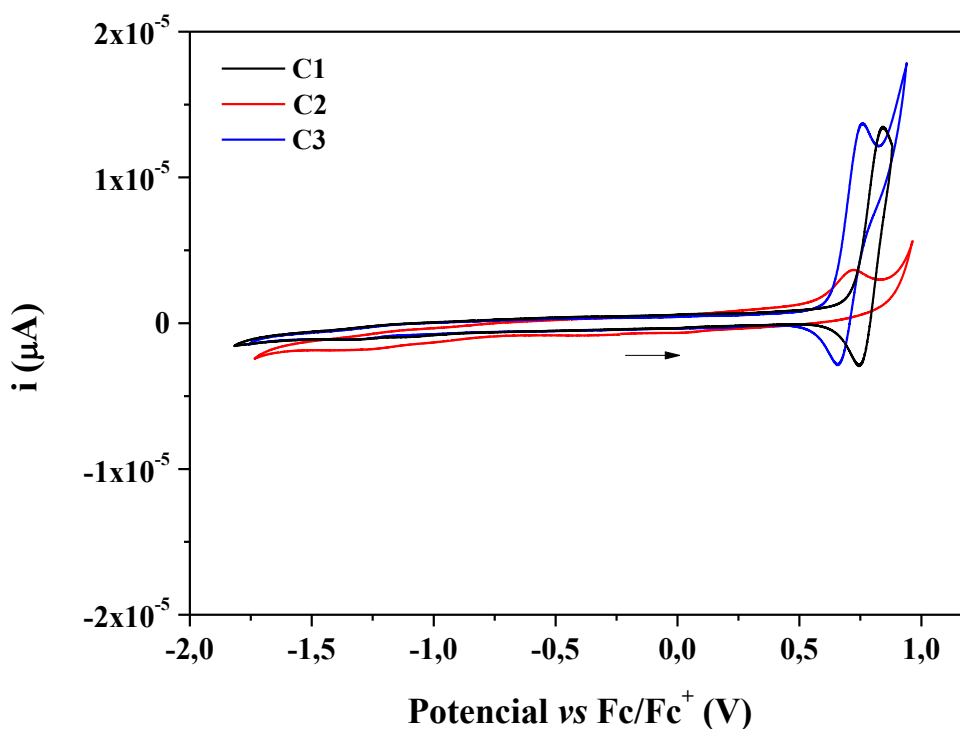
^a Calculado utilizando a equação $E_{HOMO} = - (5,1 + (E_{oxi}))$;

^b Calculado utilizando a equação $E_{LUMO} = E_{HOMO} + \textit{bandgap}$;

^c Determinado pelos espectros de absorção das soluções.

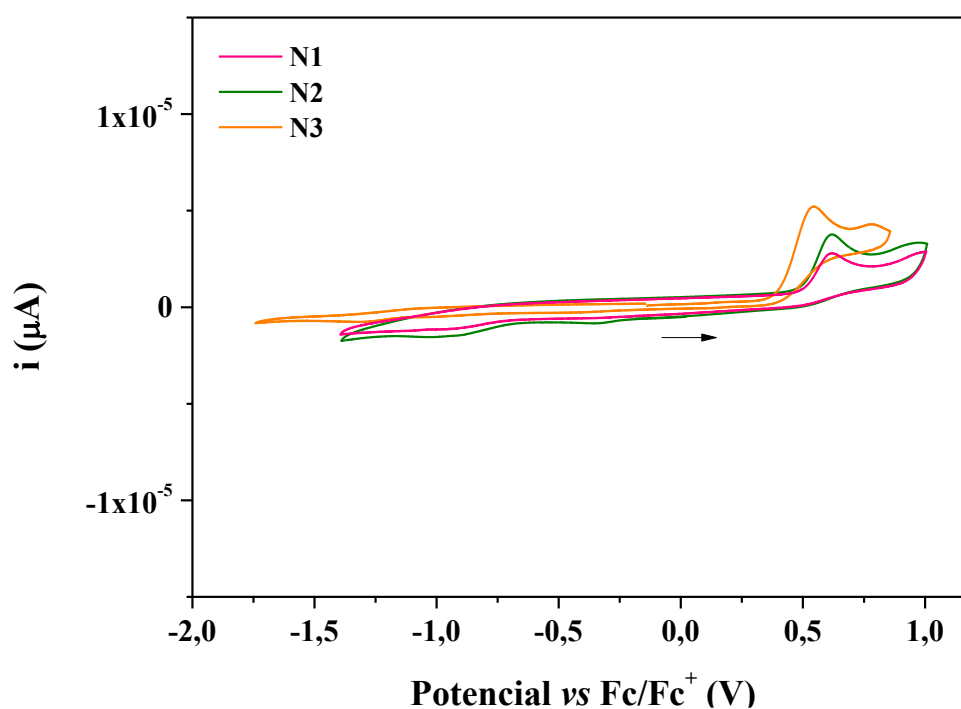
Para todos os complexos foi observado um processo anódico referente à oxidação do par $\text{Cu}^{\text{I}} \mid \text{Cu}^{\text{II}}$. Esse processo é usualmente irreversível e positivo, uma vez que se tem a dissociação do complexo em solução, sendo esse influenciado pela estabilidade e rigidez dele no ambiente. Nesse quesito, o ângulo de mordida das fosfinas pode conferir uma menor mudança das coordenadas nucleares, aumentando a rigidez do complexo e o dificultando o processo de oxidação. Além disso, uma maior capacidade de doação de densidade eletrônica dos ligantes fosfínicos gera uma maior desestabilização do sistema, resultando em uma redução do E_{oxi} (KUANG *et al.*, 2002; SANDRONI *et al.*, 2014). Isso pode ser evidenciado nos voltamogramas da série **C1** – **C3** (Figura 35), onde a presença das aminofosfinas (ligantes mais doadores) favorecem o processo anódico. Ainda, o menor ângulo de mordida do ligante PNNP (100,67°, observado na estrutura calculada, seção 5.3.8.1) no complexo **C2** em comparação com o ângulo dos ligantes fosfínicos de **C1** (108,12°) e **C3** (109,06°) facilita o processo de dissociação do ligante, se tornando mais positivo. Tais propriedades refletem na energia do HOMO obtida a partir do potencial de oxidação (E_{oxi}) corrigido e quando comparados com compostos similares, apresentam resultados condizentes (SCHULZ *et al.*, 2016).

Figura 35. Voltamogramas cíclicos dos complexos **C1**, **C2** e **C3**. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag^+ ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1^\circ \text{C}$. O par Fc^+/Fc foi utilizado como padrão interno.



Já para a série N1 – N3 (Figura 36) não foi observado grandes mudanças no potencial de oxidação, com exceção da Me-PNNP. A presença de uma fosfina mais doadora desestabiliza a energia do HOMO, aumentando assim o potencial de oxidação do complexo. Nesse caso, o menor potencial do complexo contendo o ligante PNNP foi influenciado por uma maior interação entre os anéis da fosfina com o ligante PyrTet, observados na estrutura calculada, presente na seção 5.3.8.1.

Figura 36. Voltamogramas cíclicos dos complexos N1, N2 e N3. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag⁺; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH₂Cl₂, à 25 ± 1 ° C. O par Fc⁺/Fc foi utilizado como padrão interno.



Como não foram observados para nenhum dos complexos processos catódicos, as energias do LUMO, orbital que é geralmente centrado nos ligantes nitrogenados, foram determinadas a partir do *bandgap* obtido no *onset* dos espectros de absorção (Figuras 37 e 38, seção 5.3.7.1) (CARDONA *et al.*, 2011). Para uma mesma série contendo o mesmo ligante fenantrolina, é notável a diferença entre as energias do LUMO, sendo a influência da fosfina na geometria e na distância adotada pelo complexo a causa desse fenômeno.

5.3.7 Estudos fotofísicos

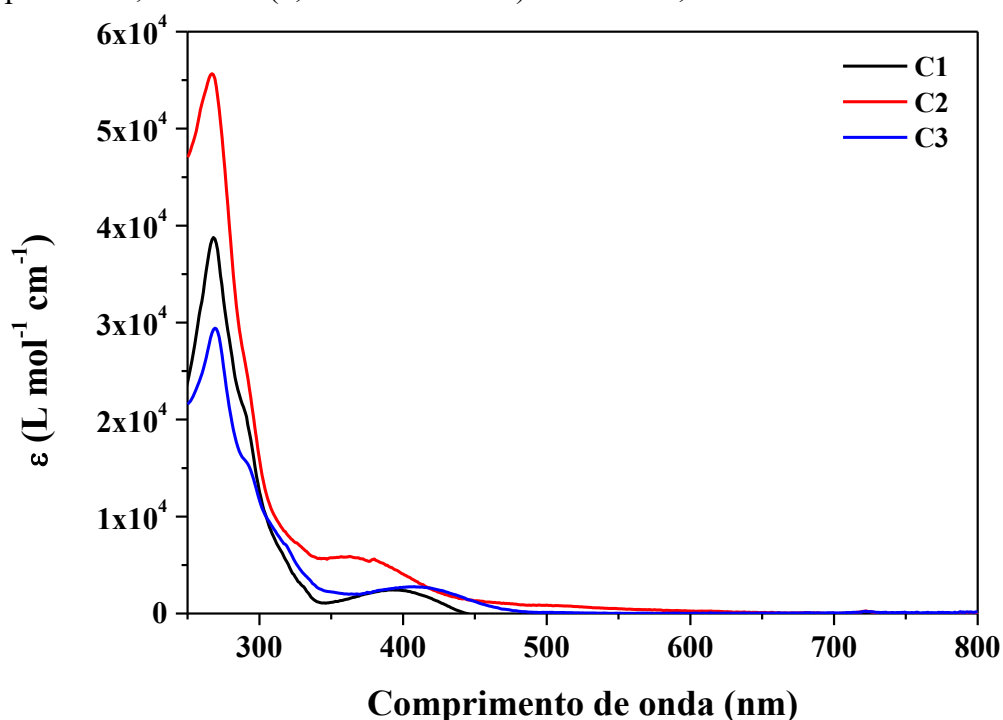
5.3.7.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Como forma de introduzir os estudos fotofísicos dos complexos, foi realizada a espectroscopia eletrônica com o intuito de investigar sobre as interações dos mesmos com a luz ultravioleta, visível e infravermelho próximo, corroborando com as análises estruturais já discutidas anteriormente.

O íon de cobre (I) tem sua camada *d* totalmente preenchida e, portanto, não se deve esperar transições do tipo *d-d*. Contudo, podem ser observadas bandas de maior energia referente a transições de transferência de carga do tipo metal → ligante (MLCT). Essas são permitidas por simetria e spin, levando a um coeficiente de absorção (ϵ) alto. Ademais podem ser evidenciadas bandas referentes a transições intraligante (ILCT), cujos valores de ϵ são elevados (HOUSECROFT; SHARPE, 2008; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

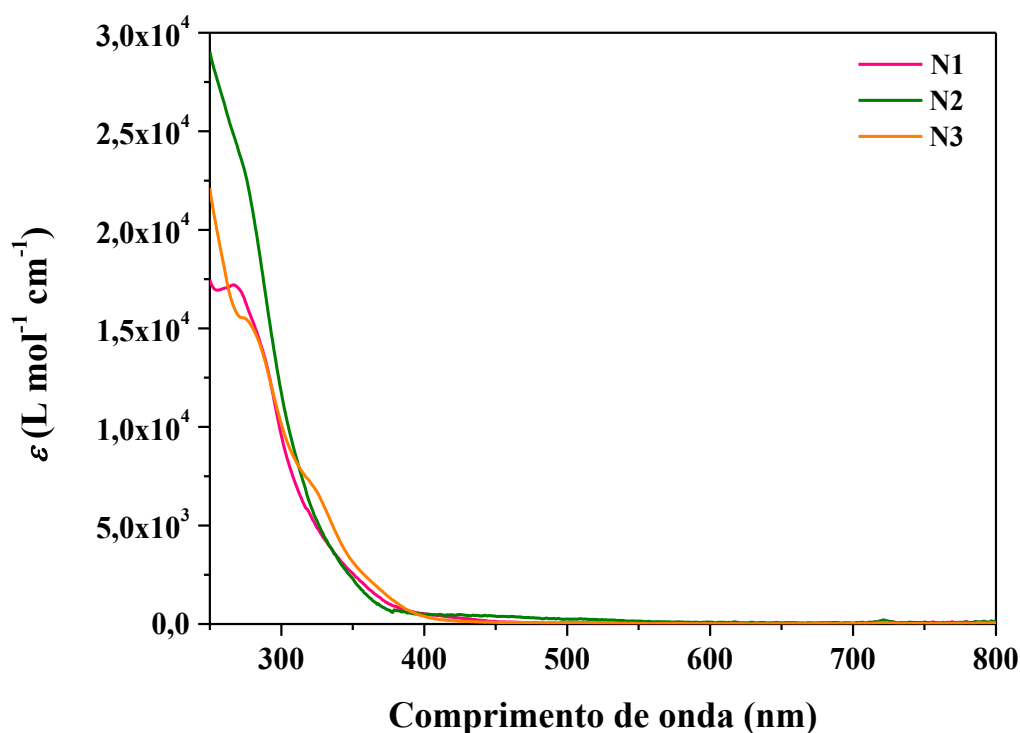
Os espectros referentes aos complexos de cobre (I) foram monitorados na região de 250 e 800 nm em diclorometano, à temperatura ambiente. Nas Figuras 37 e 38 são apresentados os espectros eletrônicos de absorção em solução dos complexos sintetizados e os resultados descritos na Tabela 8.

Figura 37. Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os complexos C1, C2 e C3 ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



A banda em entre 370 e 400 nm se refere à transferência de carga do tipo MLCT originada do orbital $d\pi$ do metal (HOMO) para o orbital de caráter π^* da fenantrolina (LUMO) (DING *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2016; ZHANG; ZHANG, 2014). Essa apresenta um valor de coeficiente de absorção molar (ϵ) na ordem de 10^3 , característico desse tipo de transição (ZHANG *et al.*, 2018). Com a modificação dos ligantes fosfínicos para grupos mais doadores, era de se esperar uma destabilização do HOMO, levando a um deslocamento batocrômico de C2 e C3 em relação a C1. No entanto, o que se observa é um deslocamento para maior energia entre C1 e C2. Isso pode ocorrer devido a pequenas mudanças na geometria do complexo e que possam causar grandes diferenças na estrutura eletrônica deste.

Figura 38. Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os complexos N1, N2 e N3 ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



No que se refere aos complexos N1 a N3, a troca do ligante fenantrolina pelo tetrazol aniônico aumenta a energia do LUMO, levando a um aumento do *bandgap* entre os orbitais de fronteira. Isso faz com que a banda de MLCT sofra um deslocamento hipsocrômico de tal forma que essa fique encoberta pelas demais transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (MIN *et al.*, 2011). No caso de N3, ainda é possível identificar um “ombro” em 315 nm referente a transferência de carga. Ademais,

uma banda intensa em aproximadamente 270 nm pôde ser observada em todos os complexos, correspondente a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas nos ligantes fosfínicos e imínicos (ZHANG; ZHANG, 2014). Essa apresentou um ϵ na ordem de 10^5 característico, onde os complexos **C1** – **C3** obtiveram os maiores valores, decorrentes de uma maior força de oscilador, associada a maior conjugação de ligações π da fenantrolina (TSUBOMURA *et al.*, 2015).

Tabela 8. Dados obtidos a partir dos espectros eletrônicos de absorção dos complexos **C1** – **C3** e **N1** – **N3** em CH_2Cl_2 e matriz de PMMA 10% (m/m) à 25 ± 1 °C.

Complexo	CH_2Cl_2	PMMA 10%
	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$
C1	391 (2840); 268 (38620)	394; 270
C2	367 (6053); 267 (55842)	366; 268
C3	408 (2841); 269 (29425)	404; 270
N1	266 (17203)	274
N2	267 (24487)	274
N6	316 (5277); 277 (18008)	315; 273

Posteriormente, também foram medidos os espectros eletrônicos de absorção em filme em matriz de PMMA 10% (m/m) (Figura 42). Foi possível notar pequenos deslocamentos nos máximos de absorção em relação aos espectros em solução, provavelmente devido a mudanças na geometria molecular resultantes das interações com o solvente e formação de agregados. Contudo, não foram constatadas mudanças significativas, mostrando que a esfera de coordenação se mantém tanto em solução como em estado sólido, como visto nas técnicas estruturais anteriores.

5.3.7.2 Espectroscopia de fotoluminescência

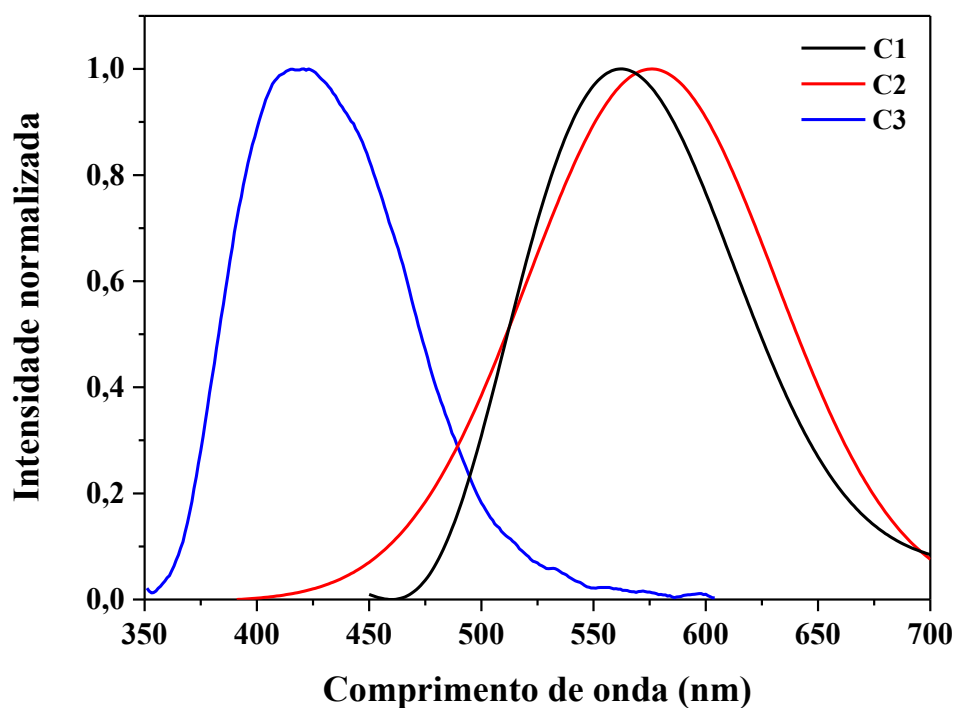
A partir da espectroscopia de fotoluminescência no estado estacionário, informações sobre a posição e o perfil dos picos de emissão são extraídas. Os experimentos foram conduzidos inicialmente em solução de diclorometano degaseificada, evitando assim a presença de oxigênio. A partir do *onset* da banda de MLCT do espectro de absorção, o comprimento de onda de excitação foi selecionado. Na Tabela 9 estão sumarizadas as informações referentes aos espectros das Figuras 39 e 40.

Tabela 9. Dados dos espectros de emissão dos complexos ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Complexo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$
C1	391	395	562
C2	367	380	576
C3	408	380 ^a	421
N1	-	350	492
N2	-	360	493
N3	316	360	471

^a Não foi observada emissão no *onset*.

Figura 39. Espectros de emissão na região do visível para os complexos C1, C2 e C3 ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

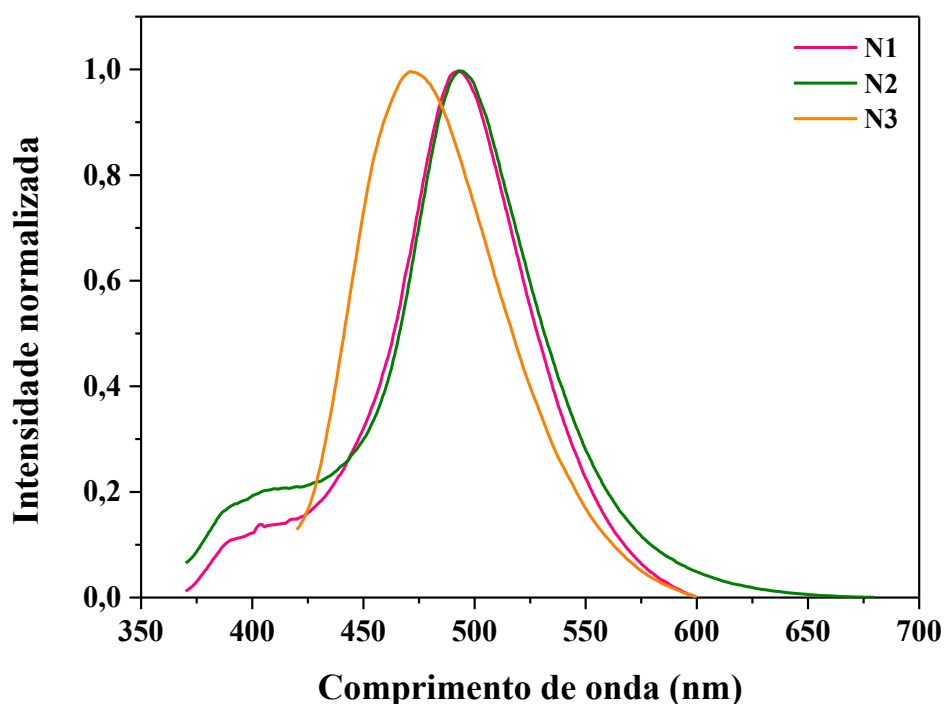


A ausência de resolução vibracional nos espectros é característica de emissões provenientes de uma transferência de carga, com exceção de C3, a qual não apresentou emissão quando excitada no *onset* (ZHANG; ZHANG, 2014; ZHANG *et al.*, 2018). No entanto, a fotoexcitação da amostra em menores comprimentos de onda causou a dissociação do ligante fenantrolina no estado excitado, o que leva a sua emissão fluorescente. Esse tipo de fenômeno

não se torna uma adversidade quando se trata da aplicação em OLEDs, uma vez que o mesmo é suprimido em estado sólido (FARIAS, 2018).

Outro indício que suporta a hipótese da emissão resultante de um estado de MLCT está no grande deslocamento de Stokes entre o λ máximo de absorção e máximo de emissão, o que indica que os complexos sofrem uma grande relaxação da geometria do estado excitado (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014). Isto, está atrelado ao processo de PJT, onde o estado do cobre (II) transiente pode resultar em grandes alterações da geometria do estado excitado (ZHANG *et al.*, 2018).

Figura 40. Espectros de emissão na região do visível para os complexos N1, N2 e N3 ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

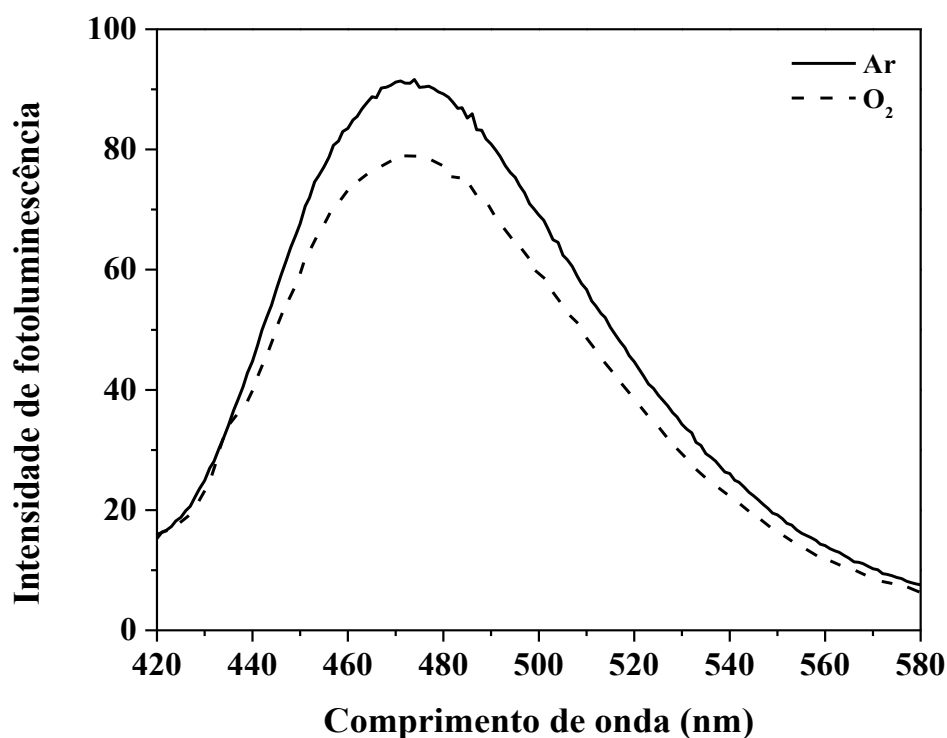


No perfil de decaimento dos complexos N1 à N3 é possível notar inicialmente um deslocamento hipsocrômico em relação aos C1 – C3 decorrente do aumento do *bandgap* entre os orbitais de fronteira, já evidenciado na espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (Figura 37 e 38). Além disso, é observado um menor alargamento da banda de emissão em relação a série catiônica, o que está relacionado com uma menor mudança das coordenadas nucleares durante a transição eletrônica (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014). Quando comparados com trabalhos de complexos similares publicados, nota-se que complexos neutros apresentam menores distorções no estado excitado, resultantes da forte coordenação com o

centro metálico (BERGMANN *et al.*, 2013). Na seção seguinte será discutida de que forma isso afeta as propriedades fotofísicas dos compostos, como o rendimento quântico e o tempo de vida.

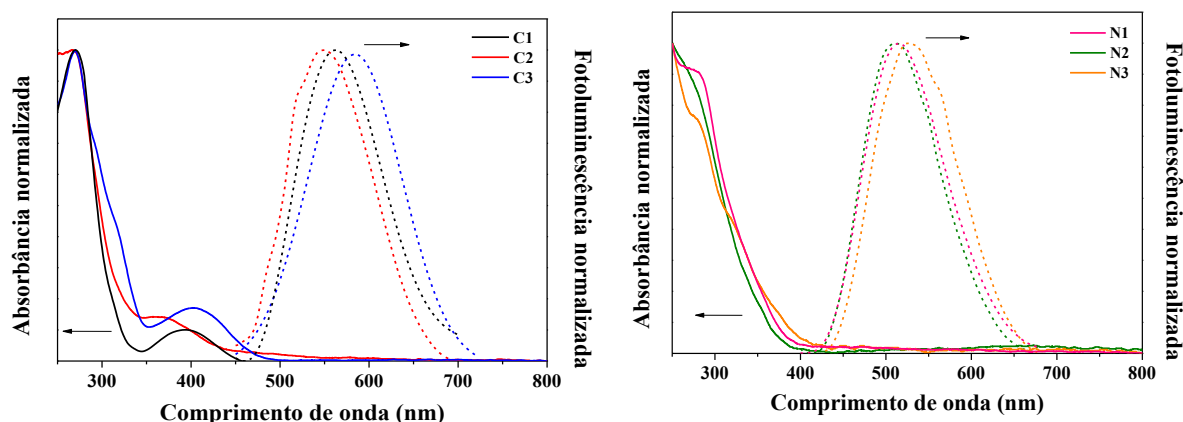
Como forma de evidenciar se a emissão de MLCT possui contribuição de um estado tripleto foram estudados os efeitos de *quenching* pela presença do oxigênio para todos os complexos. Todos apresentaram um redução na intensidade de fotoluminescência em atmosfera saturada de oxigênio, o que evidencia que o tripleto está envolvido no mecanismo de emissão (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014; SOTOMAYOR *et al.*, 2008). A Figura 41 exemplifica esse processo para o complexo **N3**.

Figura 41. Espectros de emissão na região do visível para o complexo **N3** ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em CH₂Cl₂, à 25 ± 1 °C, sob atmosfera de argônio e oxigênio.



Finalmente, as medidas de fotoluminescência em filme foram realizadas (Figura 42). A comparação com os espectros em solução mostrou uma mudança significativa em **C3**, onde o processo de dissociação e emissão do ligante não é mais observado. A banda alargada com máximo de emissão em 583 nm é então atribuída a MLCT para este complexo.

Figura 42. Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos complexos em filme com matriz de PMMA 10% (m/m) à 25 ± 1 °C.



Para os demais compostos, deslocamentos batocrômicos dos máximos de emissão de solução para filme estão relacionados a redução dos graus de liberdade anteriormente promovida pelo solvente, condizente com a proposta de emissão de um estado de MLCT. Esse fator também justifica o fato de as bandas serem menos alargadas no estado sólido, uma vez que o processo de PJT também é reduzido (SUN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

5.3.7.3 Tempo de vida e rendimento quântico em função da temperatura

A espectroscopia resolvida no tempo traz informações acerca da eficiência, tempo de decaimento e características do mecanismo de emissão. Inicialmente foram avaliadas as propriedades fotofísicas em sólido, onde os efeitos de interação com outras moléculas são minimizados (ZHANG *et al.*, 2018). Na Tabela 10 abaixo estão sumarizados os parâmetros fotofísicos obtidos a 298 e 77 K.

Tabela 10. Dados fotofísicos em sólido a temperatura de 298 e 77K para complexos **C1 – C3** e **N1 – N3**.

		C1	C2	C3	N1	N2	N3
298 K	λ_{em} / nm	537	573	617	517	547	524
	$\tau / \mu\text{s}$	26,24	20,71	13,73	45,70	49,71	45,45
	$\Phi / \%$	11,8	17,7	4,6	85,7	27,4	81,0
	k_r^a / s^{-1}	$4,5 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	$3,3 \times 10^3$	$1,9 \times 10^4$	$5,5 \times 10^3$	$1,8 \times 10^4$
	k_{nr}^b / s^{-1}	$3,4 \times 10^4$	$4,0 \times 10^4$	$6,9 \times 10^4$	$3,1 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$4,2 \times 10^3$
77 K	λ_{em} / nm	557	587	647	535	542	549
	$\tau / \mu\text{s}$	333,33	327,10	114,38	304,35	462,32	392,44
	$\Phi / \%$	8,2	23,0	3,2	100	74,8	84,0
	k_r^a / s^{-1}	$2,5 \times 10^2$	$7,0 \times 10^2$	$2,8 \times 10^2$	$3,3 \times 10^4$	$1,6 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$
	k_{nr}^b / s^{-1}	$2,7 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	0	$5,4 \times 10^2$	$4,1 \times 10^2$
	k_{SI} / s^{-1}	$3,4 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$	$5,0 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$
	k_{TI} / s^{-1}	$3,1 \times 10^3$	$3,2 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	$3,4 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$
	$\Delta E_{ST} / \text{cm}^{-1}$	822	715	382	837	948	750
	k_{rISC} / s^{-1}	$2,1 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$6,8 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$

$$^a k_r = \frac{\Phi}{\tau}$$

$$^b k_{nr} = \frac{(1-\Phi)}{\tau}$$

$$^c k_{rISC} = \frac{\Phi_{ISC}}{3\tau_S} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right), \text{ considerando que } \Phi_{ISC} = 1$$

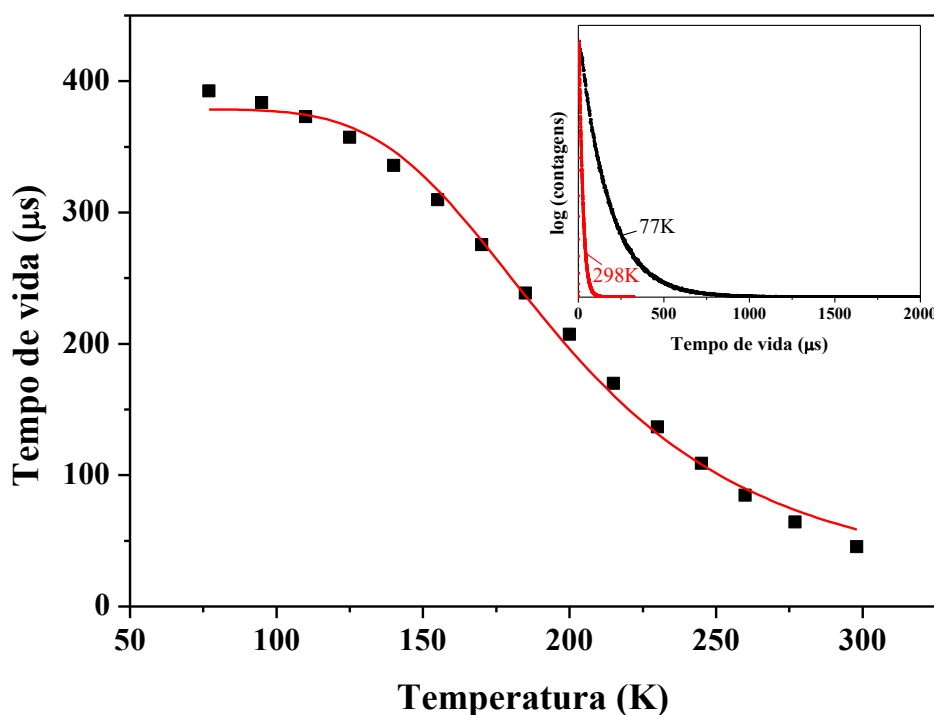
Observa-se que a série **N1 – N3** apresentou os maiores valores de rendimento quântico, variando de 27,4 a 85,7% na temperatura ambiente e 74,8 a 100% a 77 K, decorrente de uma menor constante não radiativa, aproximadamente dez vezes menor em relação a **C1 – C3**. Isso pode estar relacionado com uma menor mudança das coordenadas no estado excitado, evidenciada nos espectros da seção 5.3.7.2. Entre os complexos neutros, um maior Φ é observado para os complexos contendo o ligante POP (85,7% a 298 K), uma vez que esse possui uma maior rigidez em relação as aminofosfinas, o que levou a uma redução da k_{nr} de $1,5 \times 10^4$ de **N2** para $3,1 \times 10^3$ em **N1**. O mesmo comportamento pôde ser corroborado no trabalho de

Czerwieniec e Yersin (2015), onde os complexos neutros contendo ligantes fosfínicos mais rígidos apresentaram os maiores rendimentos, apresentando valores similares com os complexos deste trabalho (CZERWIENIEC; YERSIN, 2015).

Na série de complexos catiônica, o complexo **C2** apresentou o maior Φ no valor de 17,7%, podendo este ser justificado pelo aumento de k_r ($8,5 \times 10^3$) em relação a **C1** ($4,5 \times 10^3$) e **C3** ($3,3 \times 10^3$), ainda que o k_{nr} de **C2** ($3,4 \times 10^3$) seja maior que **C1** ($3,4 \times 10^3$) devido a uma menor rigidez do ligante aminofosfínico em relação ao POP.

Uma compreensão mais profunda das propriedades emissivas é obtida através do tempo de decaimento em função da temperatura. A partir desse estudo, é possível determinar a diferença de energia entre o primeiro estado singlete excitado e o primeiro tripleto e os tempos de vida associados ao decaimento radiativo de cada estado, obtendo informações relevantes para a determinação do mecanismo de emissão (WONG; ZYSMAN-COLMAN, 2017; YANG *et al.*, 2017). Na Figura 43 é apresentado o espectro de tempo de vida em função da temperatura do complexo **N3**, exemplificando a série (demais espectros estão contidos na seção III do Apêndice).

Figura 43. Tempo de vida em função da temperatura do composto **N3** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9946$.

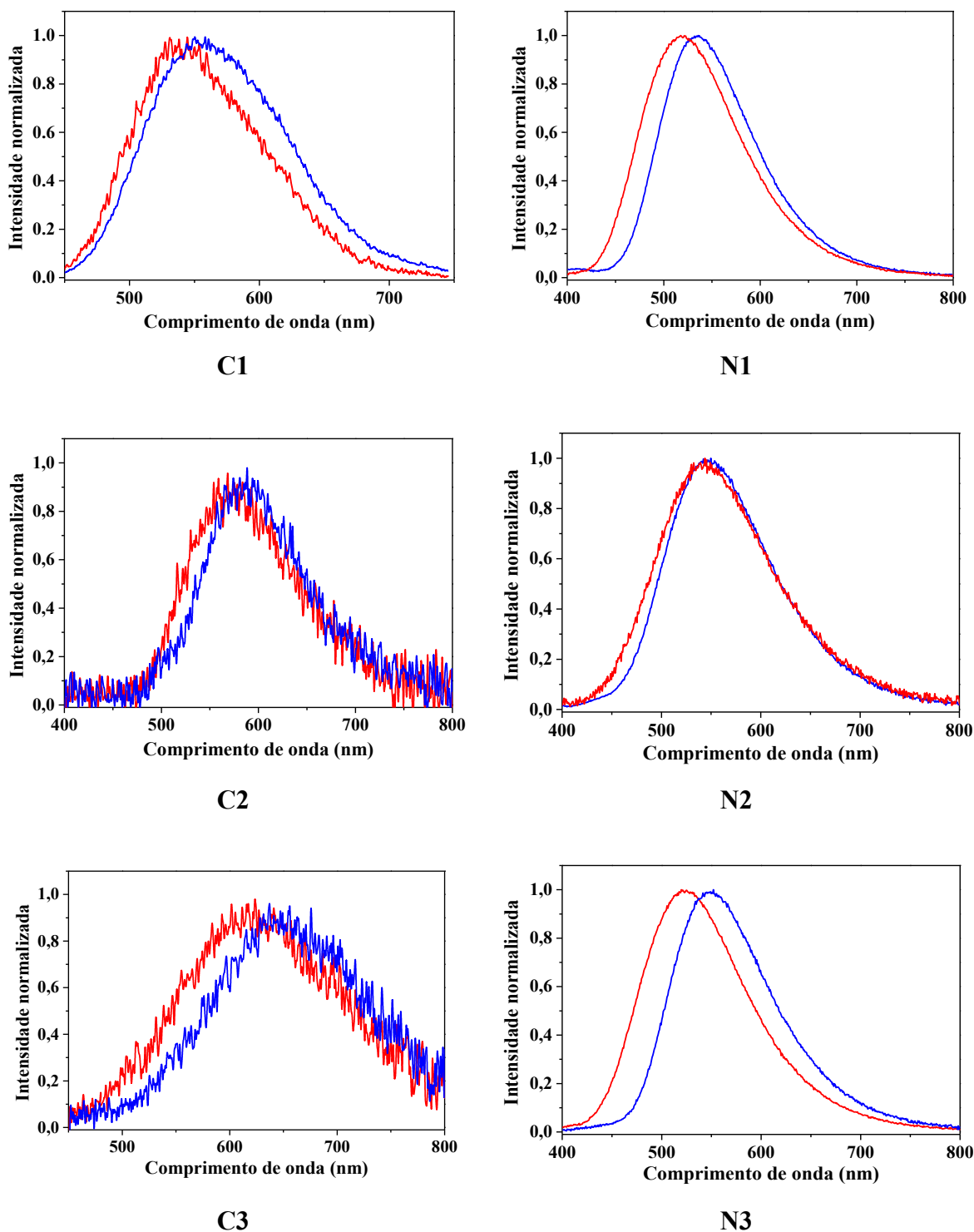


A partir do espectro é possível notar que até 95 K o tempo de vida se mantém essencialmente constante, na faixa de 392 μs . De acordo com o longo tempo de decaimento, essa emissão é atribuída como fosforescência do estado tripleto excitado para o estado fundamental. Com o aumento da temperatura, o tempo de vida diminui levando a um valor de 45 μs na temperatura ambiente, cerca de nove vezes menor com relação ao valor a 77 K. Isto demonstra que na temperatura ambiente um estado eletrônico diferente domina o comportamento da emissão comparado com baixa temperatura. Esse é atribuído a reconversão e posterior emissão do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 , ativado pelo aumento da temperatura (TADF) (HOSOKAI *et al.*, 2017; LEITL, 2015; YERSIN *et al.*, 2017).

Ainda, a partir do *fit* realizado pela Equação 5 (linha vermelha) são definidos parâmetros como a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto excitados (ΔE_{ST}) e suas respectivas constantes cinéticas. Essas estão dispostas na Tabela 11 e apresentam algumas tendências entre as séries. Em 298 K, os valores parecem ser governados por ΔE_{ST} , onde uma maior separação entre os estados levará a um maior tempo de vida. Para os complexos **N1** – **N3** se nota um menor tempo de vida para o complexo contendo o POP (45,70 μs) e um maior para o complexo do ligante PNNP (49,71 μs), resultados condizentes com a tendência da diferença entre os estados S_1 e T_1 (837 e 948 cm^{-1} , respectivamente). O mesmo acontece com os complexos **C1** – **C3**, onde o **C3** apresentou um tempo de vida de 13,73 μs e um ΔE_{ST} de 382 cm^{-1} e **C1** exibiu um maior tempo de vida (26,24 μs) e maior ΔE_{ST} (822 cm^{-1}). Já os tempos de vida em 77 K podem estar associados com outros parâmetros como por exemplo o SOC, o qual será discutido na seção 3.3.8.2.

Os espectros de emissão em estado sólido em 298 e 77 K foram realizados a fim de aferir a mudança do perfil de emissão, que indicam a natureza dos estados emissores. Na Figura 44, é possível notar um deslocamento para um maior comprimento de onda quando há uma redução na temperatura. Esse comportamento é típico de complexos metálicos com TADF, uma vez que a 77 K tem-se uma predominância da emissão a partir de estados tripletos, que em geral são mais estáveis que os singletos (LI *et al.*, 2019).

Figura 44. Espectros de emissão no estado sólido a 298 K (linha vermelha) e 77 K (linha azul) dos complexos **C1 – C3** e **N1 – N3**.



A partir dos parâmetros de rendimento quântico e tempo de vida entre 77 e 298 K, é possível simular a intensidade de emissão relativa originada do singlete (TADF) e do tripleto (Fosforescência) (LEITL, 2015; YERSIN *et al.*, 2017). Uma vez que a intensidade relativa de

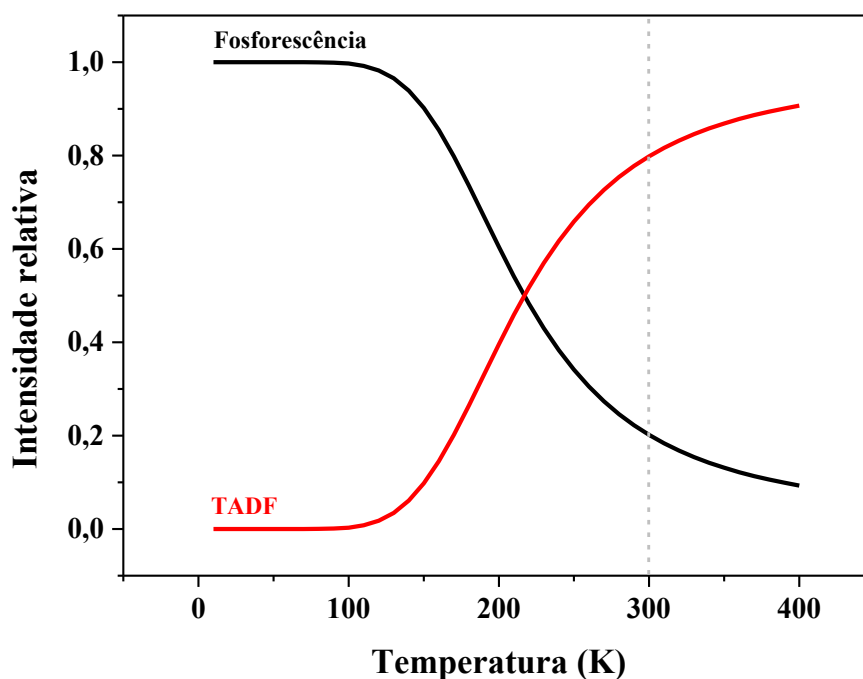
dado decaimento em uma dada temperatura é proporcional a população do estado, na constante radiativa do processo e assumindo a distribuição de Boltzmann, tem-se as Equações 8 e 9:

$$\frac{I(T_1)}{I_{TOT}} = \left[1 + \frac{\Phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)}{3 \times \Phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)} e^{\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}} \right]^{-1} \quad \text{Equação (8)}$$

$$\frac{I(S_1)}{I_{TOT}} = 1 - \left[1 + \frac{\Phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)}{3 \times \Phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)} e^{\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}} \right]^{-1} \quad \text{Equação (9)}$$

A Figura 45 exemplifica as curvas de intensidade relativa aos dois mecanismos para o complexo **N3** (as demais estão inseridas na seção IV do Apêndice). É possível notar que até a temperatura de 210 K tem-se uma predominância do mecanismo fosforescente. Com o aumento da temperatura, o mecanismo passa ser em sua maioria TADF, sendo a temperatura de 300 K quase toda a intensidade (78%) é proveniente de emissão do S_1 .

Figura 45. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de **N3** no estado sólido.



A intensidade de TADF observada pode estar relacionada com o maior tempo de vida dos complexos neutros frente aos catiônicos. Comparativamente, a série **C1 – C3** apresentou uma intensidade de TADF de aproximadamente 90% e os menores tempos de vida ($\approx 20 \mu\text{s}$), enquanto os complexos neutros apresentaram uma predominância inferior a 80% o qual refletiu nos maiores tempos de vida observados ($\approx 45 \mu\text{s}$).

Por fim foram realizados os estudos de rendimento quântico em filme com matriz de PMMA 10% (m/m) à temperatura ambiente (Tabela 11). Os valores de rendimento quântico obtidos mostram que há uma redução significativa entre o rendimento quântico do sólido (Tabela 10) para o filme. Isto está relacionado com uma maior distorção de geometria na matriz de PMMA em relação ao sólido, ocasionada pela interação entre o polímero e o complexo, o que pode contribuir para uma maior k_{nr} .

Tabela 11. Rendimento quântico e emissão em filme com matriz de PMMA 10% (m/m).

Complexo	Φ / %	λ_{ex}^a / nm	λ_{em} / nm
C1	9	395	562
C2	7,9	380	548
C3	4,6	390	584
N1	29,2	350	515
N2	21,7	360	510
N3	11,5	360	526

^a Comprimento de onda escolhido a partir do *onset* da absorção.

Da mesma forma, a diferença geometria e a maior interação com as moléculas adjacentes também pode estar relacionada na mudança das tendências na série **C1 – C3**, onde os complexos contendo POP apresentaram os maiores rendimentos para ambos os casos. Quando comparados com complexos catiônicos contendo fosfinas modificadas já reportadas, esses apresentaram valores superiores (MCCORMICK; JIA; WANG, 2006). Os complexos neutros apresentam resultados promissores quando comparados aos já publicados (CRESTANI *et al.*, 2011; CZERWIENIEC; YERSIN, 2015; CZERWIENIEC; YU; YERSIN, 2011).

5.3.8 Predições teóricas e correlações

Com o desígnio de compreender os resultados experimentais e buscar elucidar mais o mecanismo de emissão, cálculos de estrutura eletrônica dos complexos foram realizados. Para sistemas multieletrônicos, a maioria dos métodos apresentam custos computacionais elevados, como os métodos pós Hartree-Fock, não se tornando viáveis para aplicação. Desta forma, os métodos da teoria do funcional de densidade (DFT) se tornam uma alternativa para cálculos de moléculas contendo um elevado número de elétrons, com menor exigência computacional e que incluem um pouco de correlação eletrônica através dos funcionais. Dessa forma, para esse trabalho foi adotado a teoria do funcional de densidade utilizando o funcional de correlação e troca PBE0 e o conjunto de funções de base do professor Ahlrich, os quais já obtiveram resultados coerentes para complexos similares (CRAMER; TRUHLAR, 2009; DING *et al.*, 2016; FARIAS, 2018; SCHÄFER; HUBER; AHLRICH, 1994; WEIGEND; AHLRICH, 2005). Ademais, todos os cálculos foram realizados utilizando o programa gratuito ORCA (NEESE, 2018).

5.3.8.1 Cálculo das estruturas dos complexos

Como forma de validar o método teórico adotado, inicialmente foi verificada a compatibilidade entre a estrutura experimental obtida pela técnica de difratometria de raios X e a calculada. Na Tabela 12 são apresentados a distância e ângulos de algumas ligações selecionadas do complexo **N3** conjuntamente com o erro percentual associado. Este apresentou um erro médio de 1,74% e um desvio médio dos átomos (RMSd) de 4,79, o que está dentro do esperado para com complexo grande contendo um metal diamagnético.

Tabela 12. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios X e calculado para o complexo N3.

Ligação / Å	Cal.	Exp.	erro %	Ângulo / °	Cal.	Exp.	erro %
Cu-P3	2,237	2,260	1,01	P2-Cu-P3	109,0	107,5	1,398
Cu-P2	2,241	2,234	0,31	P2-Cu-N46	119,8	125,0	4,386
Cu-N46	2,002	2,032	1,51	P2-Cu-N52	104,3	110,0	5,445
Cu-N52	2,145	2,140	0,23	N46-Cu-N52	81,1	80,1	1,218
P2-N8	1,686	1,671	0,87	P3-Cu-N46	124,4	119,5	3,997
P3-N15	1,699	1,702	0,14	P3-Cu-N52	111,8	109,9	1,668
N8-C9	1,452	1,459	0,48	Cu-P3-N15	120,3	115,5	3,981
C9-C12	1,526	1,511	0,97	Cu-P2-N8	106,4	108,9	2,335
N47-N48	1,310	1,321	0,867	P3-N15-C12	121,4	118,099	2,725
C57-C58	1,389	1,37839	0,771	N46-C50-C51	120,3	120,175	0,094

^a |erro %| = (((d_{calc} - d_{exp})/(d_{calc}))×100) onde d é a distância de ligação.

Para os demais complexos os quais foram possíveis a obtenção de monocristais está apresentado na Tabela 13 os erros associados ao cálculo da estrutura. Em geral, tem-se um maior erro médio para os ângulos de ligações, sendo esse relacionado provavelmente com a maior interação *π-stacking* ocorrida na estrutura calculada no vácuo e que não se mostra tão presente nas estruturas obtidas na difratometria de raios X.

Tabela 13. Erro percentual médio entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios X e calculado para os complexos.

Ligação / Å	erro % ^a	erro % ^b	RMSd	Ângulo / °
C1	1,41	3,47	0,77	76,9
C2	-	-	-	-
C3	0,96	2,46	0,58	78,4
N1	1,13	6,10	4,51	72,5
N2	-	-	-	-
N3	0,72	2,72	4,79	73,9

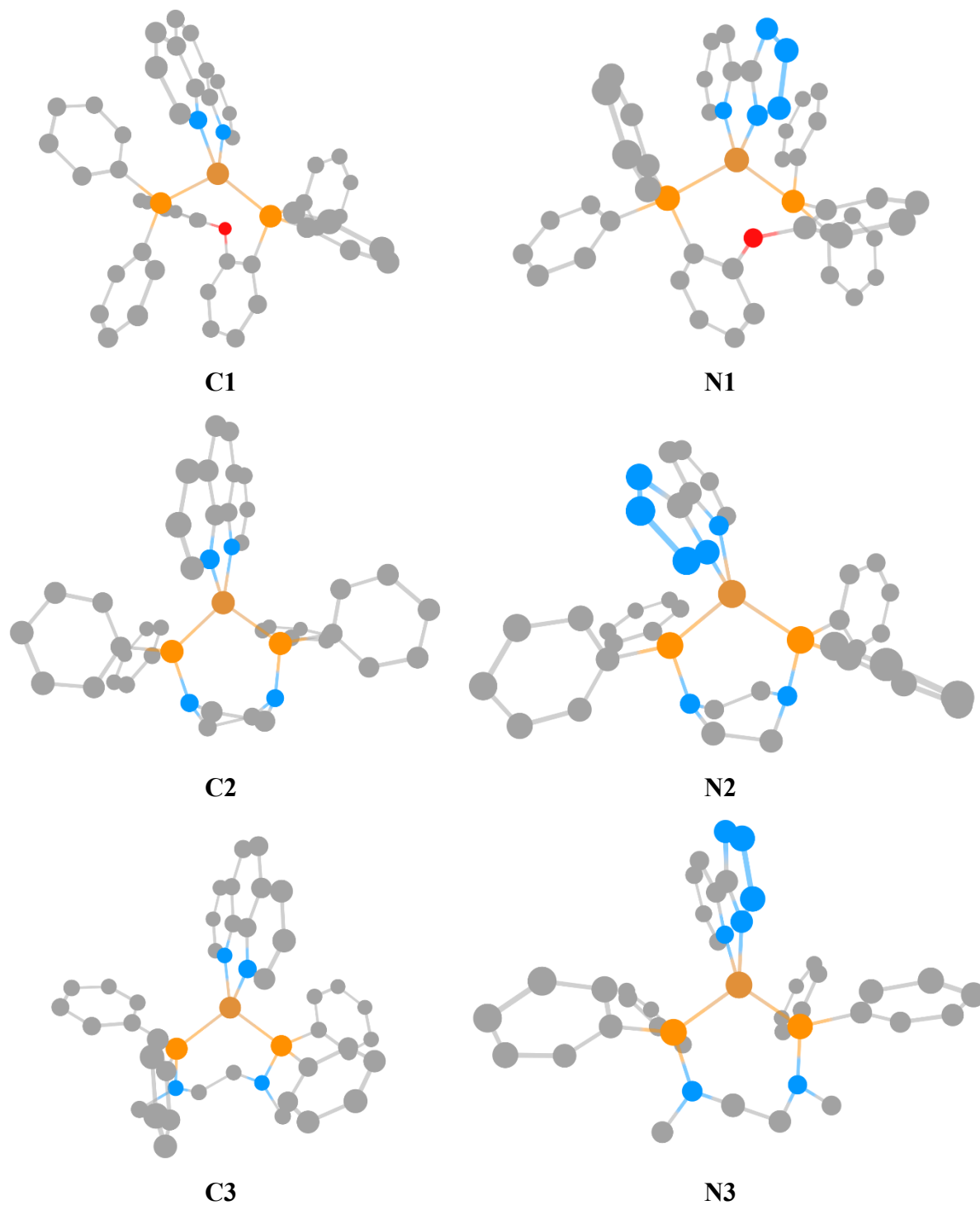
^a Para os comprimentos de ligação

^b Para os ângulos de ligação

A obtenção de um mínimo de energia na otimização das estruturas foi confirmada a partir do cálculo das frequências, onde não foram encontradas frequências negativas para os

complexos, o que sugere que essas se encontram na sua estrutura de equilíbrio. As representações das estruturas calculadas estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46. Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos C1 – C3 e N1 – N3 no vácuo.



As estruturas otimizadas permitiram identificar interações secundárias para as estruturas que não foi possível obter monocristais para a difratometria de raios X. O ligante PNNP apresentou um ângulo de mordida de $100,67^\circ$ para **C2** e de $94,35^\circ$ para **N2**. Além disso, é observada uma interação entre um dos nitrogênios do anel tetrazol com o hidrogênio, a uma distância de aproximadamente $2,7 \text{ \AA}$. Ambas interações refletiram na estabilidade e propriedades fotofísicas já discutidas nas seções anteriores

5.3.8.2 Cálculo das propriedades eletrônicas dos complexos

A compreensão das propriedades eletrônicas dos complexos é iniciada a partir da análise das características dos orbitais de fronteira, sendo esses apresentados nas Figuras 47 e 48. É possível notar que o HOMO e o HOMO-1 dos complexos possuem contribuições significativas de orbitais *d* centrados no átomo de cobre (I), bem como do par de elétrons dos átomos de fósforo coordenados, sendo que para os complexos contendo as aminofosfinas, tem-se uma maior contribuição dos átomos de fósforo. Os orbitais LUMO estão localizados nos orbitais π^* da diimina em todos os casos e os orbitais LUMO+1 estão distribuídos entre os ligantes nitrogenados para os complexos carregados e nos ligantes fosfínicos para os complexos neutros, sendo essas observações concordantes com a proposta da primeira transição eletrônica ser uma MLCT anteriormente mencionada. Os orbitais HOMO-1 do **C1** e **N1** são derivados um orbital dz^2 do cobre e estão direcionados a um orbital *p* de mesma fase do átomo de oxigênio da função éter. Esta observação suporta a interação entre estes átomos vistas na estrutura de raios X e que possivelmente afeta as demais propriedades observadas, como a constante não radioativa e por consequência, o rendimento quântico.

Figura 47. Orbitais de fronteira dos complexos **C1** – **C3** calculado usando PBE0/def2-TZVP para o centro metálico, def2-TZVP(-F) para os átomos coordenados e def2-SVP para demais átomos.

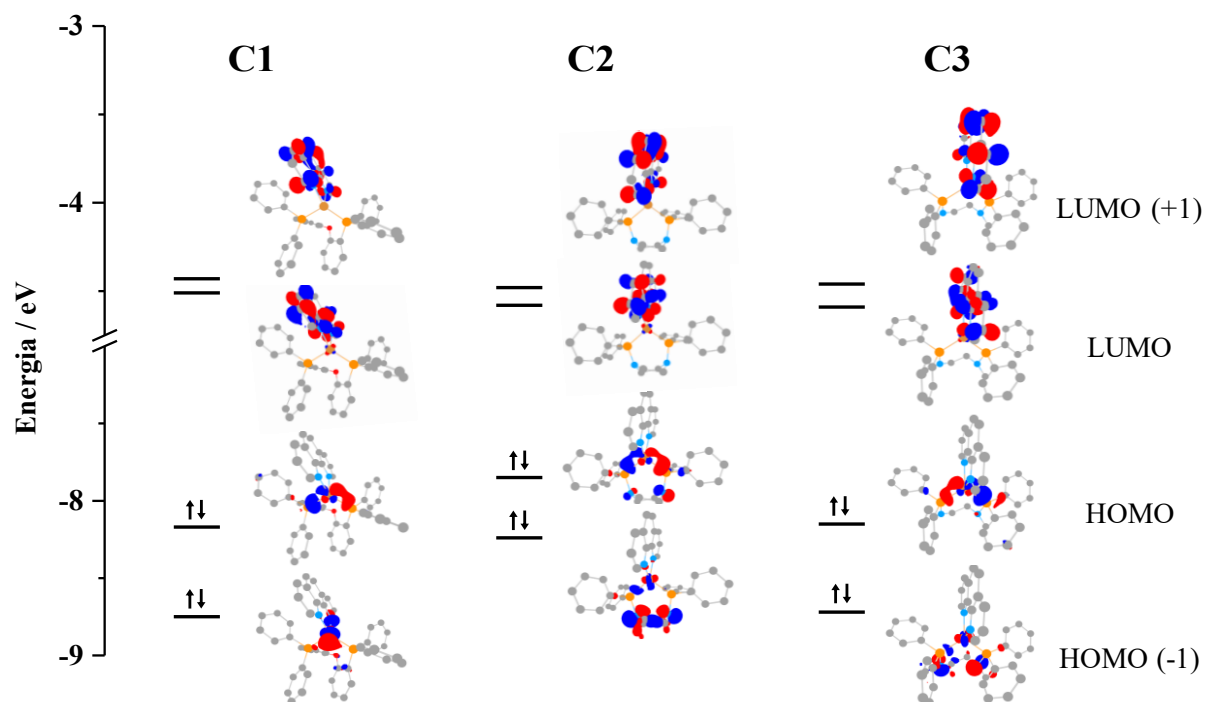
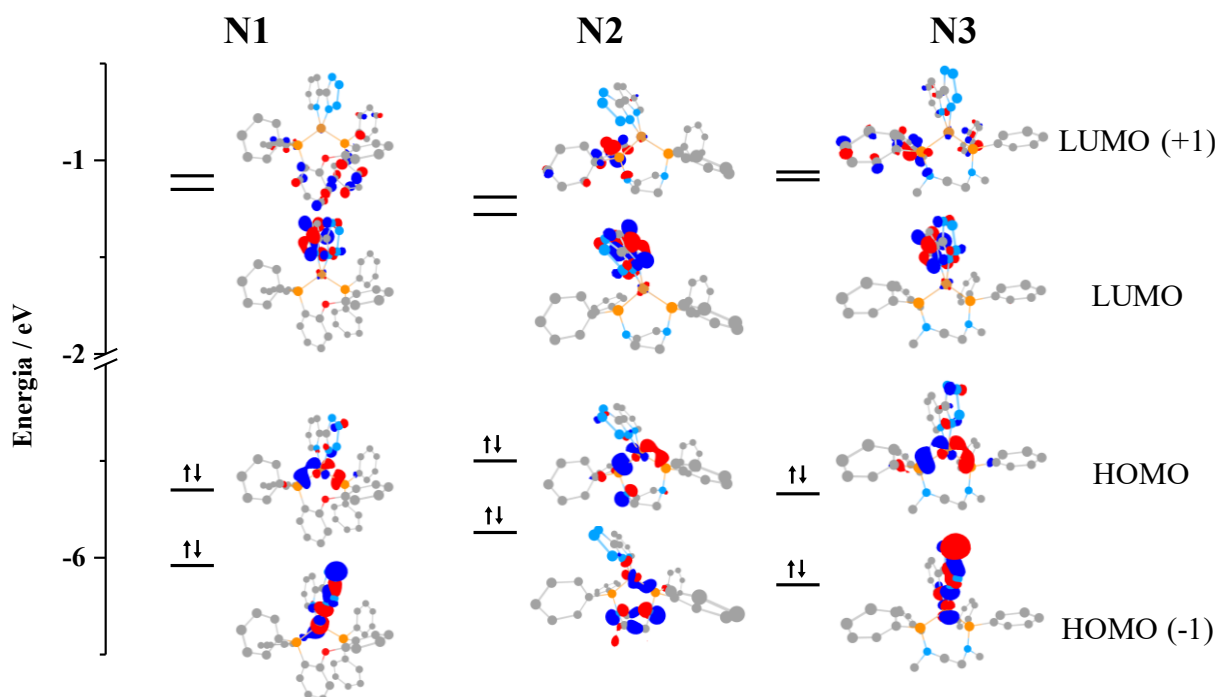


Figura 48. Orbitais de fronteira dos complexos **N1** – **N3** calculado usando PBE0/def2-TZVP para o centro metálico, def2-TZVP(-F) para os átomos coordenados e def2-SVP para demais átomos.



A partir das geometrias de equilíbrio no estado fundamental foram calculadas as propriedades eletrônicas utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT). Para simulação do solvente do meio, neste caso diclorometano, foi utilizado o modelo de polarização continua (CPCM) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). Os valores de energia, força do oscilador, elemento de matriz do momento de dipolo de transição e as configurações para as principais transições eletrônicas para os complexos estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.

Estado ^a	Energia		<i>f</i>	T ²	Configuração (%) ^b	Atribuição
	eV	nm				
C1						
S ₁	2,80	443	0,0778	1,1349	H → L (88)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₈	3,86	321	0,0634	0.6702	H → L+3 (87)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₁₉	4,45	279	0,0628	0.5762	H → L+7 (72)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C2						
S ₁	2,43	511	0,0915	1,53846	H → L (99)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₉	3,75	330	0,0772	0,83927	H → L+4 (49) H-1 → L+2 (17) H → L+5 (17)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₃₆	4,64	267	0,0567	0,47314	H-10 → L (10) H-1 → L+9 (11)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C3						
S ₁	2,71	458	0,0775	1,16895	H → L (96)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₇	3,74	331	0,0371	0,40421	H → L+2 (95)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂₄	4,63	265	0,0559	0,49259	H-2 → L+2 (55) H-2 → L+3 (16)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
N1						
S ₁	3,26	380	0,0726	0,90925	H → L (86)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₃	3,78	328	0,0482	0,52021	H → L+1 (77) H → L+2 (16)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₁₉	4,61	269	0,0657	0,58155	H-4 → L (29) H-2 → L+2 (17) H-2 → L+1 (1)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
N2						
S ₁	2,95	420	0,0019	0,00031	H → L (98)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	3,29	377	0,0030	0,00054	H → L+1 (96)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₉	3,93	315	0,1082	1,12281	H → L+4 (86) H → L+5 (17)	¹ MLCT/ ¹ LLCT

N3						
S ₁	3,26	380	0,0489	0,61212	H → L (98)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	3,74	331	0,0308	0,33638	H → L+1 (78)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₁₁	4,38	283	0,0533	0,49666	H-2 → L+1 (45) H → L+6 (33)	¹ MLCT/ ¹ LLCT

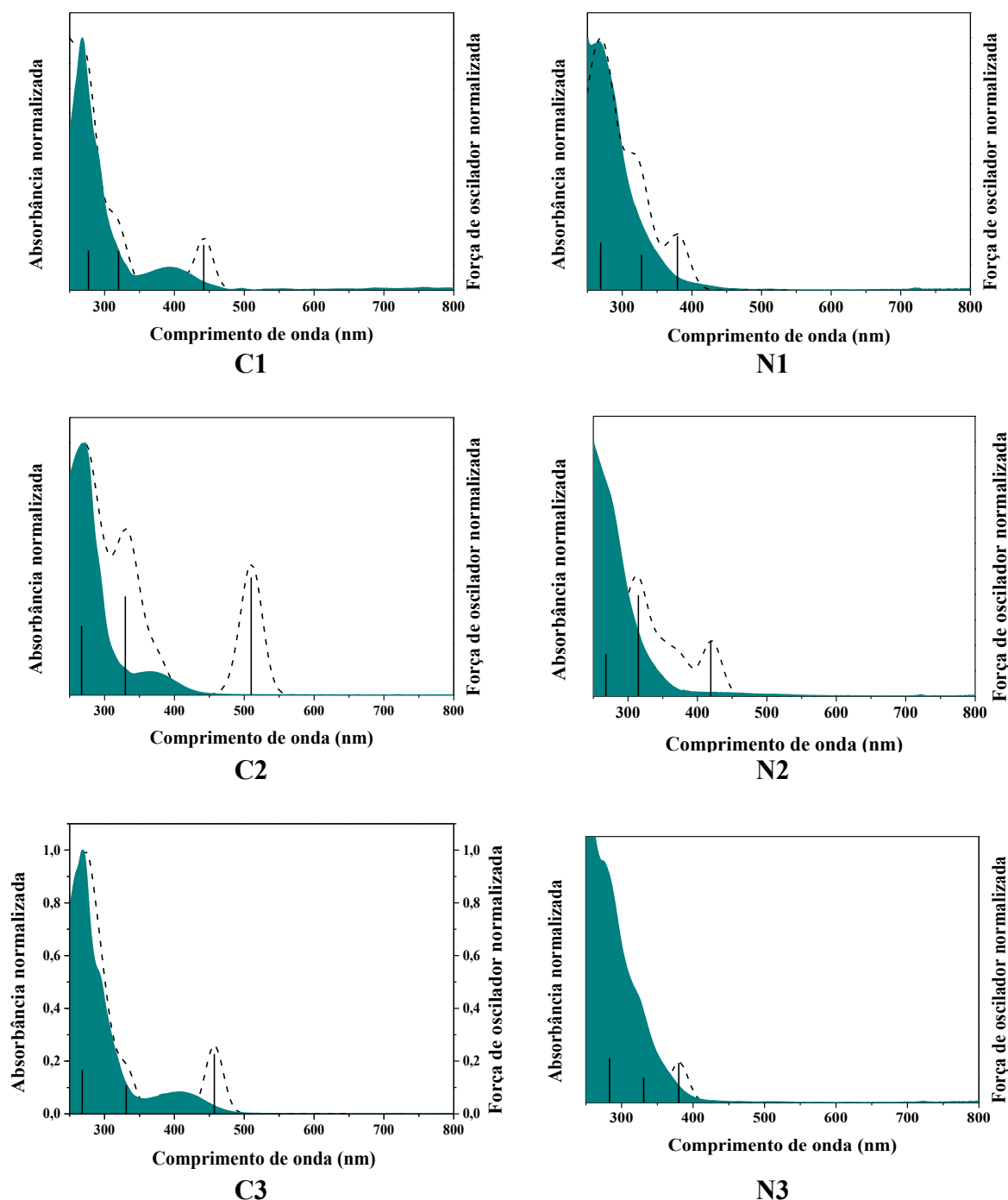
^a Em relação a transição S₀ → S_n

^b Transições com maior contribuição.

Na Figura 49 são sobrepostas as curvas de absorção teóricas construídas a partir de uma convolução utilizado Gaussianas de largura à meia altura de 15 nm e as curvas experimentais. É notório que todas apresentam desvios, contudo o erro está dentro do esperado para o método adotado (± 50 cm), com exceção de **C2**. Como já visto na seção 5.3.7.1, a banda referente a transição de CT apresentou um deslocamento hipsocrômico, ocasionadas por pequenas mudanças na conformação do complexo, não podendo ser corretamente modelada a partir da metodologia de cálculo adotada.

Contudo, é possível atribuir a característica de algumas transições do tipo singlete-singlete, advindas do estado fundamental. A banda de menor energia de todos os complexos possui a contribuição majoritária da transição HOMO → LUMO de caráter ¹MLCT/¹LLCT. Para os complexos **C1** à **C3** outras transições em maiores energias e grandes forças de oscilador são provenientes dos orbitais de fronteira HOMO e HOMO-1 para orbitais de maiores energias, originada dos orbitais *d* do íon cobre (I) para os orbitais π^* dos ligantes e outras transições do tipo LLCT de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes. Já complexos **N1** à **N3** apresentam transições em menores comprimentos de onda oriundas de orbitais de menor energia para os orbitais de fronteira desocupados e dos orbitais HOMO e HOMO-2 para orbitais de mais alta energia, ainda de caráter ¹MLCT/¹LLCT.

Figura 49. Sobreposição da curva de absorção simulada (linha tracejada) com o espectro eletrônico obtido experimentalmente (linha sólida preenchida) para os complexos em solução de CH_2Cl_2 . As barras pretas verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14.



Finalmente, o cálculo dos elementos de matriz do acoplamento spin-órbita dos complexos foi conduzido pela abordagem de SOC-TD-DFT (DE SOUZA; NEESE; IZSÁK, 2018), a fim de correlacionar com os resultados experimentais. Para isso, são avaliados os elementos de matriz entre os estados S_0 e T_1 e entre S_1 e os tripletos com energia menor que o

primeiro singleto excitado calculados utilizando a geometria do estado tripleto como referência, já que de acordo com o mecanismo de emissão de TADF em complexos metálicos o estado tripleto deve ser rapidamente gerado e todos os processos fotofísicas ocorrem a partir do mesmo. As energias verticais, no entanto, foram calculadas na geometria do S_0 . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Elementos de matriz do SOC $\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle$ (cm^{-1}) e energias entre os estados singleto e tripleto calculados na geometria do T_1 .

Parâmetro	C1	C2	C3	N1	N2	N3
$\langle S_0 H_{SO} T_1 \rangle^a$	30,09	23,79	32,63	31,70	28,67	31,34
$\langle S_1 H_{SO} T_n \rangle^b$	16,97	12,72	12,14	15,43	11,82	15,53
S_1 / cm^{-1}	22631	19378	21599	25669	23335	25851
$\Delta E_{S_1-T_1}^c / \text{cm}^{-1}$	2572,4	3576,9	3325,4	3393,6	2130,7	2968,2
$\Delta E_{S_1-T_1}^d / \text{cm}^{-1}$	822	715	382	837	948	750

^a $\sqrt{\langle (S_i | H_{SO} | T_j)_{(MS=0,\pm 1)} \rangle^2 / 3}$;

^b $\Sigma \sqrt{\langle (S_i | H_{SO} | T_j)_{(MS=0,\pm 1)} \rangle^2 / 3} / n$, onde n é o número de tripletos abaixo do S_1 ;

^c Diferença calculada pelo método de SOC-TD-DFT usando a geometria do tripleto como referência;

^d Valor experimental obtido pelo *fit* da Equação 5.

Inicialmente, é observado que quando comparado entre as séries de complexos carregados com os neutros, a magnitude do SOC não possui grande variação, o que sugere que o átomo de cobre com maior constante de acoplamento spin-órbita domina este efeito nos complexos com diferentes diiminas e fosfinas.

Em relação ao elemento de matriz entre os estados S_0 e T_1 , este pode ser relacionado com a constante de fosforescência. Isto pode ser exemplificado pelo complexo **C3** onde foi observado a maior k_{T_1} e o maior elemento de matriz entre o S_0 e T_1 . Para estes complexos o maior elemento de matriz do SOC entre S_0 e T_1 parece estar associado a menor contribuição HOMO \rightarrow LUMO para formação do estado tripleto, ou seja, o tripleto possui maior contribuição de outras configurações, como por exemplo o HOMO-1 \rightarrow LUMO que envolve um orbital d do cobre ortogonal ao sistema π da diimina, como pode ser visto na Figura 47. Na Tabela 16 estão contidas as configurações e força de oscilador das três primeiras das transições $S_0 \rightarrow T_n$,

Tabela 16. Contribuição das transições $S_0 \rightarrow T_n$ obtidas pelo método SOC-TD-DFT.

Estado ^a	Energia		f	T ²	Configuração (%) ^b	Atribuição
	eV	nm				
C1						
T ₁	1,19	1039	$6,9 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-4}$	H → L (96)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₂ ^c	1,72	722	$6,6 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-4}$	H → L+1 (87)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H → L+4 (44)	
T ₃ ^c	2,61	476	$5,4 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$	H → L+5 (24)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H → L+3 (21)	
C2						
T ₁	1,96	633	$5,5 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$	H → L (95)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₂	2,16	573	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$	H-1 → L (92)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₃	2,20	564	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-5}$	H → L+1 (90)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C3						
T ₁	2,27	547	$1,3 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	H → L (92)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₂	2,63	472	$5,8 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-4}$	H → L+1 (75)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-1 → L+1 (13)	
T ₃ ^c	2,84	436	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-3}$	H-2 → L+1 (86)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
N1						
T ₁	2,76	449	$5,7 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-5}$	H → L (90)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-1 → L (38)	
T ₂ ^c	3,41	364	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	H-4 → L (28)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-2 → L (11)	
T ₃ ^c	3,48	356	$4,9 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	H → L+1 (32)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-4 → L (28)	
N2						
T ₁	2,48	500	$8,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-5}$	H → L (92)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₂	2,63	471	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	H → L+1 (85)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₃ ^c	2,94	422	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	H → L+2 (54)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-1 → L+2 (31)	
N3						
T ₁	2,84	437	$2,5 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-5}$	H → L (94)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
T ₂ ^c	3,29	377	$3,4 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-3}$	H-1 → L (55)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
					H-2 → L (26)	
T ₃ ^c	3,34	371	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	H → L+1 (76)	¹ MLCT/ ¹ LLCT

^a Em relação a transição $S_0 \rightarrow T_n$ ^b Transições com maior contribuição.^c Tripletos acima do S_1

Para os elementos de matriz entre o S_1 com os tripletos de menor energia para a série **C1 – C3**, os valores de elemento de matriz do SOC reduzem de **C1** para **C3**. Isto decorre da

configuração eletrônica dos estados S_1 e T_1 para os complexos **C2** e **C3** serem muito similares, como visto nas Tabelas 14 e 16. Assim, de acordo com a regra de El-Sayed estados com configuração eletrônica muito similares não devem apresentar um alto valor de elemento de SOC, já que a transição eletrônica não ocorre associada a uma grande mudança de momento angular orbital. Em relação a série dos complexos **N1** – **N3**, também pode ser observado que o S_1 e T_1 possuem configurações eletrônicas muito similares, mas neste caso para os complexos **N1** e **N3** que possuem o maior valor de elemento de matriz do SOC, o estado T_2 possui grande contribuição do HOMO-1. Deste modo, como a transição do HOMO-1 para o LUMO envolve uma mudança de momento angular orbital associada a transição eletrônica, é observado um maior SOC para os complexos onde essa transição possui maior contribuição.

Por último, é possível observar que os valores anteriormente apresentados de k_{ISC} não são diferentemente proporcionais aos elementos de matriz do SOC entre o S_1 e os tripletos de menor energia, onde por exemplo o maior valor de k_{ISC} obtido para o **C3**, corresponde a um dos complexos com menor SOC calculado. Isto demonstra que os processos de TADF nos complexos de cobre (I) avaliados são mais dependentes do $\Delta E_{S_1-T_1}$ do que dos elementos de matriz do SOC entre estes estados, já que a menor diferença de energia S_1-T_1 foi observada experimentalmente para o **C3** que corresponde ao complexo com TADF mais eficiente.

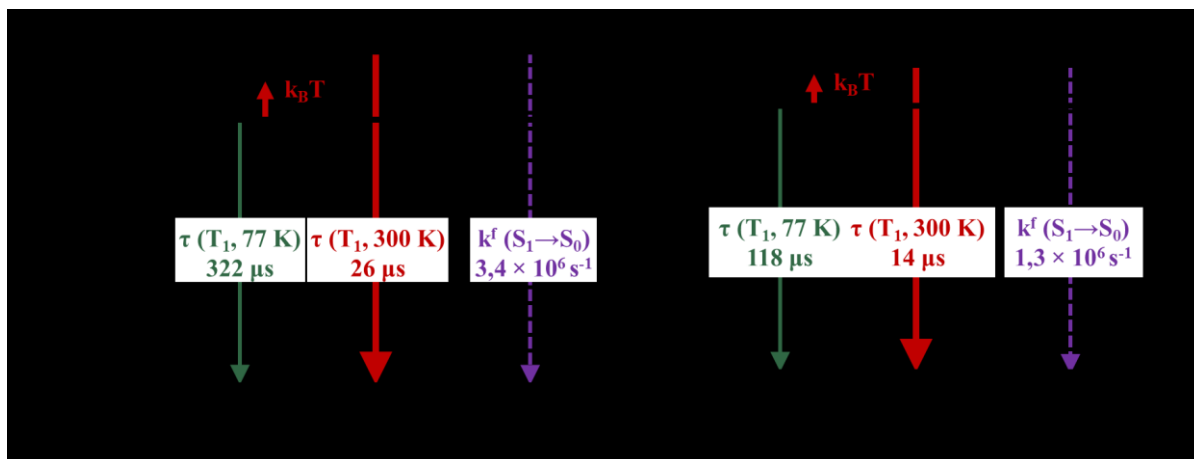
5.3.9 Possível mecanismo de emissão

A partir dos resultados obtidos das análises de fotoluminescência independente e dependente do tempo, TDDFT e SOC-TDDFT apresentados permitem discutir e propor os mecanismos envolvidos na emissão dos complexos estudados, além de analisar de que forma a utilização de aminofosfinas impactaram nas propriedades fotofísicas dos complexos.

Como inicialmente observado nos perfis de decaimento dependentes da temperatura, todos os complexos apresentam na temperatura ambiente uma combinação de mecanismos fosforescente e TADF, sendo o último o majoritário. Os resultados de tempo de vida e ΔE_{ST} obtidos mostram uma redução significativa para os complexos catiônicos contendo as aminofosfinas quando comparados com os que possuem o ligante POP (Figura 50). Isso resulta em um aumento na constante de reconversão (k_{ISC}) de $2,1 \times 10^4$ para $6,8 \times 10^4$, levando a um TADF mais eficiente. Neste caso, a redução do tempo de vida de TADF é governado pela menor

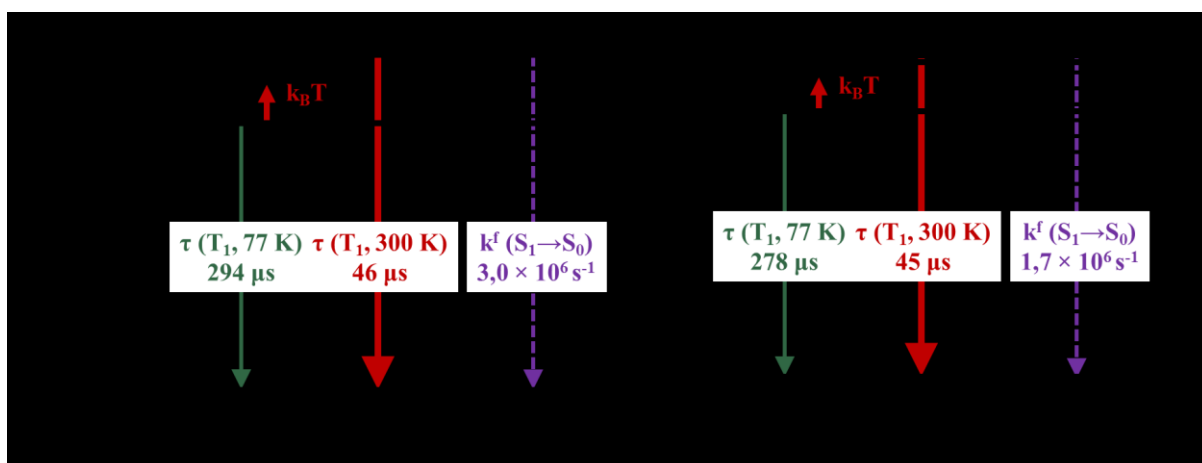
diferença de energia entre os estados e não pela constante de fluorescência (k^f), como geralmente é reportado na literatura.

Figura 50. Mecanismo de emissão para os complexos C1 e C3.



Já para a série de complexos N1 – N3, é observado uma menor redução entre os estados o qual leva a uma menor diferença dos tempos de vida de fluorescência atrasada (Figura 51). Neste caso, o τ_{TADF} é regido tanto pela diferença de energia, quanto pelo tempo de vida de fosforescente, reduzido em quase 20 μs , uma vez que essa série de complexos apresenta uma maior contribuição do mecanismo fosforescente, como já discutido na seção 5.3.7.3.

Figura 51. Mecanismo de emissão para os complexos N1 e N3.

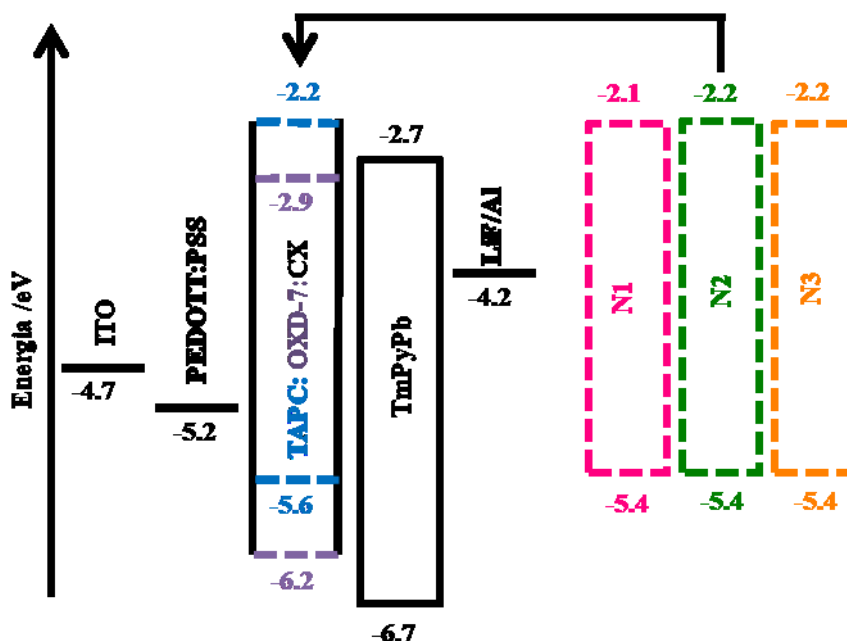


5.3.10 Desempenho eletroluminescente

O estudo do comportamento de complexos de cobre (I) contendo fosfinas modificadas empregados como emissores na EL de OLEDs processados via solução utilizando a técnica de *spin coating* foi iniciada para os complexos que obtiveram maior rendimento quântico (N1 – N3) pelo Dr. Cristian Salla da Universidade Federal de Santa Catarina. No intuito de compreender, comparar e avaliar as propriedades dos compostos numa estrutura otimizada de dispositivo foram investigados aspectos particulares que influenciam no desempenho do dispositivo, como morfologia e mobilidade.

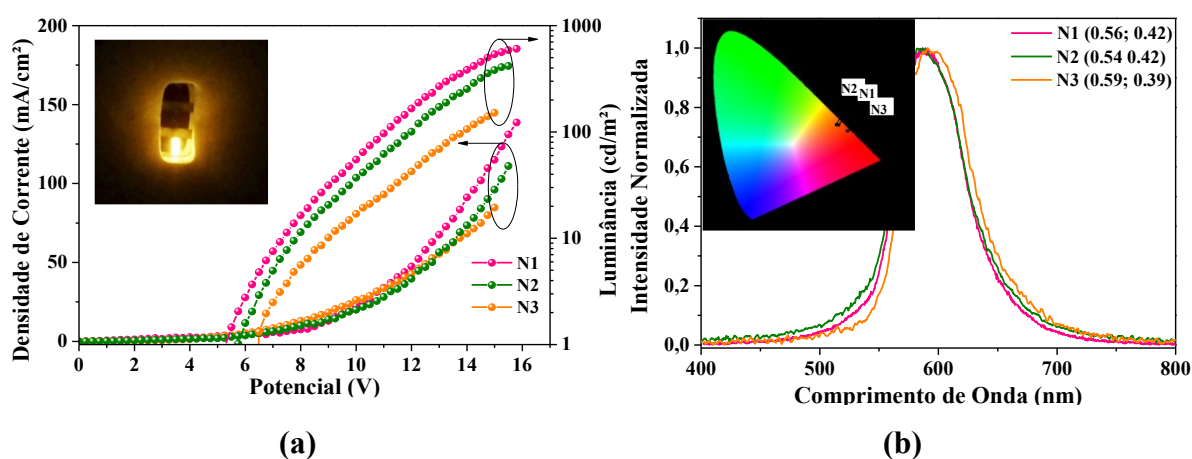
Os materiais foram empregados na estrutura de dispositivo previamente desenhada ITO/ PEDOTT:PSS(25 nm)/ TAPC:OXD-7: CX(40 nm)/ TmPyPb(30 nm)/ LiF(1 nm)/ Al (120 nm) (Figura 52). O processo de otimização preliminar desta estrutura permitiu selecionar materiais hospedeiros transportadores de buracos (TAPC) e elétrons (OXD-7) na proporção de 7:3 empregados na camada emissora. Estes hospedeiros apresentaram a melhor transferência de éxcitons para os emissores devido ao seu elevado nível tripleto numa proporção garantiu o melhor balanço de portadores de carga.

Figura 52. Diagrama de energia dos materiais utilizados na estrutura ITO/ PEDOTT:PSS(25 nm)/ TAPC:OXD-7: CX(40 nm)/ TmPyPb(30 nm)/ LiF(1 nm)/ Al (120 nm).



Na Figura 53a são apresentadas as curvas de densidade de corrente e luminância em função do potencial elétrico. O potencial de funcionamento dos dispositivos foi cerca de 6V, os valores de máxima luminância foram 623,8, 415,2 e 163,2 cd m^{-2} para os respectivos dispositivos contendo **N1** – **N3** e os valores máximos de eficiência de corrente foram de 0,47, 0,41 e 0,18 cd A^{-1} . O desempenho dos dispositivos pode ser relacionado e está em concordância com o Φ apresentado em filme de PMMA 10%. Os perfis de eletroluminescência mostraram largas bandas de emissão originadas das transições MLCT (Figura 53b) pouco deslocadas para a região do vermelho, possivelmente devido à interação com os materiais hospedeiros.

Figura 53. (a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e figura do dispositivo e (b) Espectro de eletroluminescência e coordenadas de cromaticidade CIE.



O desempenho dos dispositivos possivelmente será incrementado com etapas posteriores de otimização, tais como a variação da proporção dos emissores na camada emissora, inserção de camadas transportadoras de buracos e ajustes de espessura nas diversas camadas que compõem o dispositivo. Entretanto, o desempenho dos dispositivos produzidos até aqui se compara a outros complexos de cobre (I) relatados na literatura (FARIAS, 2018; SUN *et al.*, 2016). Vale ressaltar que os experimentos aqui apresentados foram realizados em condição ambiente, em contato com ar.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram sintetizados seis complexos de cobre (I), sendo quatro inéditos, contendo como ligantes diferentes fosfinas modificadas e dois complexos de cobre (I) utilizando o ligante POP já reportado na literatura com alto rendimento. As fórmulas mínimas encontradas através da análise elementar de CHN, bem como bandas provenientes dos ligantes e do contraíon na espectroscopia na região do infravermelho e as estruturas obtidas utilizando a difratometria de raios X estão em concordância com as estruturas propostas inicialmente. A partir da voltametria cíclica, juntamente com os espectros de absorção, foi possível estimar os valores experimentais das energias HOMO e LUMO na faixa de -2,43 a -5,94 eV, respectivamente. A análise TGA indicou que os compostos são estáveis até 200 °C, com exceção de **C1**. A partir da espectroscopia eletrônica foi possível identificar as bandas de absorção onde a MLCT se encontra próximo a 400 nm para os complexos **C1 – C3** e próximo a 350 nm para **N1 – N3** onde os deslocamentos hipsocrômicos foram resultados do aumento da energia do LUMO decorrente da mudança do ligante imínico. As medidas de espectroscopia fotoluminescente no estado estacionário mostraram dos picos de emissão na região de 550 nm para os compostos catiônicos e 530 nm para os compostos neutros. O método de TD-DFT foi utilizado para confirmar as atribuições das bandas de MLCT/LLCT.

O estudo detalhado das propriedades fotofísicas em diferentes temperaturas e dependente do tempo pôde induzir a proposta de decaimento pelo mecanismo de TADF, sendo esse condizente com os trabalhos já reportados. A modificação das aminofosfinas levou a uma redução no rendimento quântico em comparação com os complexos contendo o ligante POP em sua maioria pelo aumento da constante não radiativa. Contudo, parâmetros como tempo de vida e a diferença entre os estados reduziram significativamente, sendo esses justificados a partir do SOC-TD-DFT, se tornando interessante para aplicação em OLEDs. A utilização de aminas aromáticas e de maior rigidez na modificação de fosfinas pode ser uma alternativa para obtenção de um complexo com alto rendimento e baixo tempo de vida.

Por fim, um dispositivo OLED foi construído como prova conceito a partir dos complexos neutros, sendo processado em solução e caracterizado em condição ambiente. Os mesmos ainda estão sob processo de otimização, contudo os resultados são promissores, apresentando uma luminância de até 623,8 cd m⁻² para **N1**, sendo comparável aos já publicados.

REFERÊNCIAS

- ALEX, S. **O alto risco à natureza e à saúde que as lâmpadas fluorescentes causam.** Disponível em: <https://www.diariodocentrodomundo.com.br/o-alto-risco-a-natureza-e-a-saude-que-as-lampadas-fluorescentes-causam/>. Acesso em: 28 nov. 2019.
- ALMEIDA, W. L.; CAMPOS, V. B.; NETO, R. DE M. R. Tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz: uma visão físico-ambiental. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 1, p. 55–64, 30 out. 2014.
- ALTOMARE, A. *et al.* **SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement.** Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/doi/10.1107/S0021889898007717>. Acesso em: 29 nov. 2019.
- ANDRIENKO, G. A. **CHEMCRAFT for Windows.** [*s.l.: s.n.*].
- BABA, M. Intersystem Crossing in the $1n\pi^*$ and $1\pi\pi^*$ States. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 34, p. 9514–9519, 1 set. 2011.
- BALZANI, V. V.; CERONI, P.; JURIS, A. **Photochemistry and Photophysics. Concepts, Research, Applications.** 1. ed. [*s.l.*] Wiley-VCH, 2014.
- BERBERAN-SANTOS, M. N.; VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition.** 2. ed. [*s.l.*] Weinheim Wiley-VCH, 2012.
- BERGMANN, L. *et al.* Outstanding luminescence from neutral copper (I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands. **Chemical Communications**, v. 49, n. 58, p. 6501–6503, 25 jun. 2013.
- BERGMANN, L. *et al.* The coordination- and photochemistry of copper (I) complexes: variation of N^N ligands from imidazole to tetrazole. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 2, p. 608–621, 2018.
- BIZZARRI, C. *et al.* Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study. **Polyhedron**, Molecules for devices: the inorganic chemistry behind modern technologies. v. 140, p. 51–66, 8 fev. 2018.
- BLASKIE, M. W.; MCMILLIN, D. R. Photostudies of copper (I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper (I). **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 11, p. 3519–3522, 1 nov. 1980.
- CARDONA, C. M. *et al.* Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 20, p. 2367–2371, 2011.
- CHEN, J.-L. *et al.* Luminescent mononuclear copper (I) heteroleptic complexes with 6-cyano-2,2'-bipyridine. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 15, p. 65–68, 1 jan. 2012.

CHEN, X.-K.; KIM, D.; BRÉDAS, J.-L. Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Path toward Efficient Electroluminescence in Purely Organic Materials: Molecular Level Insight. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 9, p. 2215–2224, 18 set. 2018.

CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p. 10757–10816, 17 nov. 2009.

CRESTANI, M. G. *et al.* Synthesis and Characterization of Neutral Luminescent Diphosphine Pyrrole- and Indole-Aldimine Copper (I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 15, p. 7172–7188, 1 ago. 2011.

CUTTELL, D. G. *et al.* Simple Cu (I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 1, p. 6–7, 1 jan. 2002.

CZERWIENIEC, R.; YERSIN, H. Diversity of Copper (I) Complexes Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence: Basic Photophysical Analysis. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 4322–4327, 4 maio 2015.

CZERWIENIEC, R.; YU, J.; YERSIN, H. Blue-Light Emission of Cu (I) Complexes and Singlet Harvesting. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 8293–8301, 5 set. 2011.

DA SILVA, J. P. **Complexos de rutênio (II) contendo ligantes aminofosfínicos do tipo P-N-P e P-N-PY: Síntese, caracterização, reatividade e atividade biológica.** Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DE SOUZA, B.; NEESE, F.; IZSÁK, R. On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 3, p. 034104, 19 jan. 2018.

DEMARTINI, F. **Philips apresenta conceito de lâmpadas OLED.** Disponível em: <https://www.tecmundo.com.br/oled/5617-philips-apresenta-conceito-de-lampadas-oled.htm>. Acesso em: 28 nov. 2019.

DIAS, F. B.; PENFOLD, T. J.; MONKMAN, A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 5, n. 1, p. 012001, mar. 2017.

DING, X.-L. *et al.* Theoretical study on the neutral and ionic Cu (I) phosphorescent complexes with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligand. **Organic Electronics**, v. 31, p. 111–119, 1 abr. 2016.

DUMUR, F. Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices? **Organic Electronics**, v. 21, p. 27–39, 1 jun. 2015.

FARIAS, G. **Desenvolvimento de complexos luminescentes de Cu (I) com ligantes contendo os grupos selenodiazol e tiadiazol para aplicação em OLEDs**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

FELDER, D. *et al.* Highly Luminescent Cu (I)–Phenanthroline Complexes in Rigid Matrix and Temperature Dependence of the Photophysical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 26, p. 6291–6299, 1 jul. 2001.

FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 7, p. 2277–2294, 1 abr. 2004.

GAGNE, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2854–2855, 1 set. 1980.

GNEUSS, T. *et al.* A new class of luminescent Cu(i) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 18, p. 8506–8520, 2015.

GRAY, G. A.; CREMER, S. E.; MARSI, K. L. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of organophosphorus compounds. X. Ring-size variation in heterocyclic phosphines, phosphonium salts, and phosphine oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 8, p. 2109–2118, 1 abr. 1976.

GRIMME, S. *et al.* 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**, v. 132, n. 15, p. 154104, 16 abr. 2010.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.

HASHIMOTO, M. *et al.* Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper (I) Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 27, p. 10348–10351, 13 jul. 2011.

HOSOKAI, T. *et al.* Evidence and mechanism of efficient thermally activated delayed fluorescence promoted by delocalized excited states. **Science Advances**, v. 3, n. 5, p. e1603282, 1 maio 2017.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 3. ed. [s.l.] Pearson Education Limited, 2008.

HSU, C.-W. *et al.* 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**, v. 133, n. 31, p. 12085–12099, 10 ago. 2011.

HUANG, T.; JIANG, W.; DUAN, L. Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 21, p. 5577–5596, 31 maio 2018.

IGAWA, S. *et al.* Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper (I) complexes. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 542–551, 21 jan. 2013.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. [s.l.] Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

KIRCHHOFF, J. R. *et al.* 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**, v. 24, n. 23, p. 3928–3933, 1 nov. 1985.

KUANG, S.-M. *et al.* Synthesis and Structural Characterization of Cu (I) and Ni(II) Complexes that Contain the Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether Ligand. Novel Emission Properties for the Cu (I) Species. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 3313–3322, 1 jun. 2002.

KYLE, K. R. *et al.* Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper (I) clusters Cu₄L₄ (L = pyridine or substituted pyridine). **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 8, p. 2954–2965, 1 abr. 1991.

LEITL, M. J. **Photophysical Characterizations of OLED Relevant Cu (I) Complexes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)**. Thesis (Doctorate in Natural Sciences) - Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, Regensburg, Alemanha, 2015.

LI, G. *et al.* Metal complex based delayed fluorescence materials. **Organic Electronics**, v. 69, p. 135–152, 1 jun. 2019a.

LI, X. *et al.* Bluish-Green Cu (I) Dimers Chelated with Thiophene Ring-Introduced Diphosphine Ligands for Both Singlet and Triplet Harvesting in OLEDs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 3, p. 3262–3270, 23 jan. 2019b.

LIANG, D. *et al.* Highly Efficient Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence for Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 15, p. 7467–7475, 1 ago. 2016.

LIU, Y. *et al.* All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 4, p. 18020, abr. 2018.

LOTITO, K. J.; PETERS, J. C. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper (I) arylamidophosphines. **Chemical Communications**, v. 46, n. 21, p. 3690–3692, 18 maio 2010.

MA, Y. *et al.* High Luminescence Gold(I) and Copper (I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 11, n. 10, p. 852–857, 1999.

MACHADO, J. **Cinco tecnologias LED que vão dominar o mundo**. Disponível em: <https://www.tecmundo.com.br/led/13362-cinco-tecnologias-led-que-vao-dominar-o-mundo.htm>. Acesso em: 28 nov. 2019.

MANSOORI, Y. *et al.* New, organo-soluble, thermally stable aromatic polyimides and poly(amide-imide) based on 2-[5-(3,5-dinitrophenyl)-1,3, 4-oxadiazole-2-yl]pyridine. **Polymer International**, v. 61, p. 1213–1220, 1 jul. 2012.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 7 maio 2009.

MAZZEO, P. P. *et al.* Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 25, p. 9448–9455, 4 jun. 2014.

MCCORMICK, T.; JIA, W.-L.; WANG, S. Phosphorescent Cu (I) Complexes of 2-(2'-pyridylbenzimidazolyl)benzene: Impact of Phosphine Ancillary Ligands on Electronic and Photophysical Properties of the Cu (I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 147–155, 1 jan. 2006.

MCMILLIN, D. R.; KIRCHHOFF, J. R.; GOODWIN, K. V. Exciplex quenching of photoexcited copper complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 64, p. 83–92, 1 maio 1985.

MCMILLIN, D. R.; MCNETT, K. M. Photoprocesses of Copper Complexes That Bind to DNA. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 3, p. 1201–1220, 7 maio 1998.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5. ed. [s.l.] Pearson Universidades, 2014.

MIN, J. *et al.* Neutral copper(i) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligands. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 3, p. 686–693, 2011.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

PANTAZIS, D. A. *et al.* All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 6, p. 908–919, 1 jun. 2008.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos (beta)-diacetatos de terras-raras**. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RABBANI-HAGHIGHI, H. New materials and device architectures for organic solid-state lasers. 26 out. 2011.

SAFIN, D. A. *et al.* Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper (I) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16824–16832, 23 set. 2015.

SALLA, C. A. M. **Moléculas pequenas luminescentes: caracterização e aplicação em oleds processados por solução.** Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SANDRONI, M. *et al.* Heteroleptic copper (I)–polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 26, p. 9944–9947, 10 jun. 2014.

SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 8, p. 5829–5835, 15 abr. 1994.

SCHULZ, M. *et al.* Neutral, heteroleptic copper (I)-4H-imidazolate complexes: synthesis and characterization of their structural, spectral and redox properties. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 11, p. 4835–4842, 8 mar. 2016.

SHELDRIK, G. M. **SHELXS-97: program for the solution of crystal structures.** University of Gottingen, Alemanha: [s.n.].

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SOKOLOVS, I.; LUBRIKS, D.; SUNA, E. Copper-Catalyzed Intermolecular C–H Amination of (Hetero)arenes via Transient Unsymmetrical λ^3 -Iodanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 19, p. 6920–6928, 14 maio 2014.

SONI, A. K.; SINGH, B. P. Luminescent Materials in Lighting, Display, Solar Cell, Sensing, and Biomedical Applications. **Luminescence - OLED Technology and Applications**, 27 maio 2019.

SOTOMAYOR, M. D. P. T. *et al.* Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.

SPEK, A. L. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 65, n. 2, p. 148–155, 1 fev. 2009.

STAROSTA, R. *et al.* Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu (I) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 11, p. 2459–2468, 1 mar. 2011.

STROHALM, M. **mMass - Open Source Mass Spectrometry Tool.** [s.l.: s.n.].

SUN, Y. *et al.* Neutral Mononuclear Copper (I) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 5845–5852, 20 jun. 2016.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A.; CHEN, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 9, p. 3610–3616, 1 maio 1989.

TAO, P. *et al.* Highly efficient blue phosphorescent iridium(III) complexes with various ancillary ligands for partially solution-processed organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 36, p. 9306–9314, 21 set. 2017.

TEIXEIRA, K. DE C. Estudo de complexos beta-dicetonatos de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs. p. 207, 2014.

TSUBOMURA, T. *et al.* Structures and photophysical properties of copper (I) complexes bearing diphenylphenanthroline and bis(diphenylphosphino)alkane: the effect of phenyl groups on the phenanthroline ligand. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 16, p. 7554–7562, 8 abr. 2015.

TSUBOYAMA, A. *et al.* Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper (I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 1992–2001, 1 mar. 2007.

TURRO, N. J. **Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction**. 1. ed. [s.l.] University Science Books, 2008.

VEITS, YU. A. *et al.* New Bidentate Diphosphine Ligands on the Basis of Diphenyl Ether. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1583–1586, 1 nov. 2001.

VOLZ, D. *et al.* Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu (I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs. **Advanced Materials**, v. 27, n. 15, p. 2538–2543, 2015.

WANG, L. *et al.* Simple cuprous iodide complex-based crystals with deep blue emission and high photoluminescence quantum yield up to 100%. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, n. 3, p. e4731, 2019.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 30 ago. 2005.

WONG, M. Y.; ZYSMAN-COLMAN, E. **Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes**. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201605444>. Acesso em: 15 jul. 2019.

XU, H. *et al.* Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 22 abr. 2014.

YANG, Z. *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 3, p. 915–1016, 6 fev. 2017.

YERSIN, H. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In: YERSIN, H. (Ed.). **Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions III**. Topics in Current Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. p. 1–26.

YERSIN, H. **Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2008.

YERSIN, H. *et al.* The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. **Coordination Chemistry Reviews**, Controlling photophysical properties of metal complexes: Towards molecular photonics. v. 255, n. 21, p. 2622–2652, 1 nov. 2011.

YERSIN, H. *et al.* TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on CuI and AgI Complexes. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 24, p. 3508–3535, 15 dez. 2017.

ZHANG, K.; ZHANG, D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu (I) complexes having sterically blocking ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 341–348, 24 abr. 2014.

ZHANG, Q. *et al.* Triplet Exciton Confinement in Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Charge-Transfer Cu (I) Complexes. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 11, p. 2327–2336, 6 jun. 2012.

ZHANG, Q. *et al.* Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 15, p. 6706–6710, 1 abr. 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Heteroleptic diimine–diphosphine Cu (I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 356, p. 127–146, 1 fev. 2018.

ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 890–890, 26 jan. 1998.

ZHANG, Y.-R. *et al.* Seven copper (I) complexes of diphosphine ligands and N^N ligands: Syntheses, structural characterizations and spectroscopic properties. **Polyhedron**, v. 138, p. 46–56, 14 dez. 2017.

ZHOU, J. *et al.* Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 1, p. 395–465, 14 jan. 2015.

ZINK, D. M. *et al.* Heteroleptic, Dinuclear Copper (I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 22, p. 4471–4486, 26 nov. 2013.

APÊNDICE

Apêndice I – Espectros de massas dos complexos C1, C2, C3, N1, N2 e N3.

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

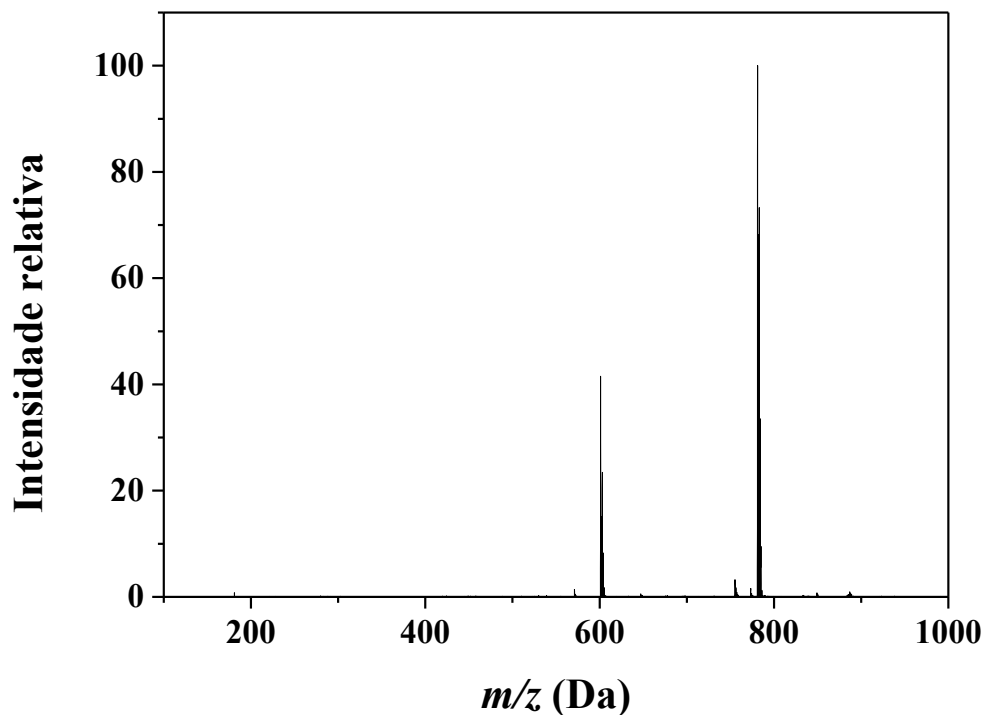


Figura 55. Espectro experimental e simulado para m/z 781,14 (a) e 601,07 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$.

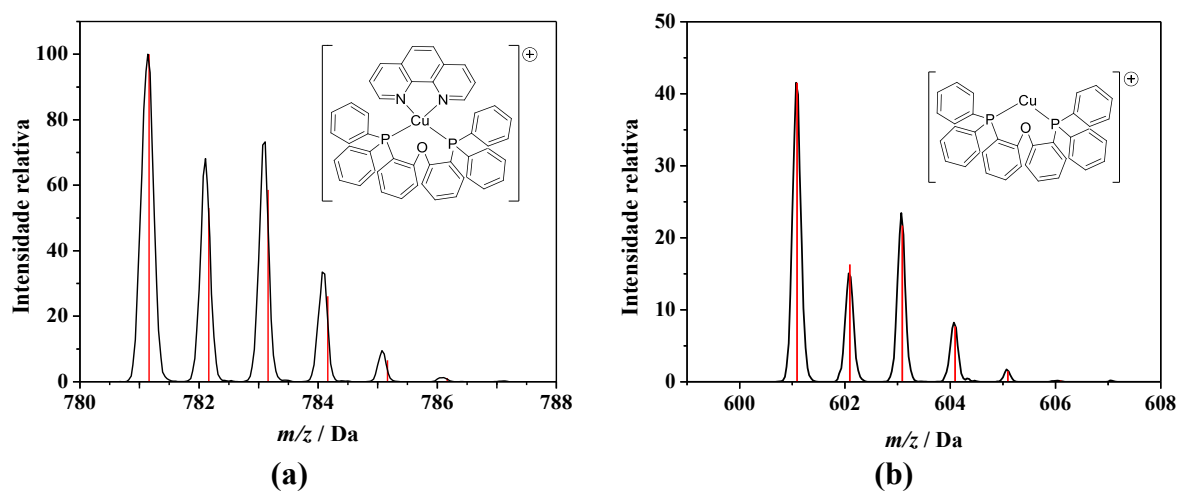


Figura 56. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

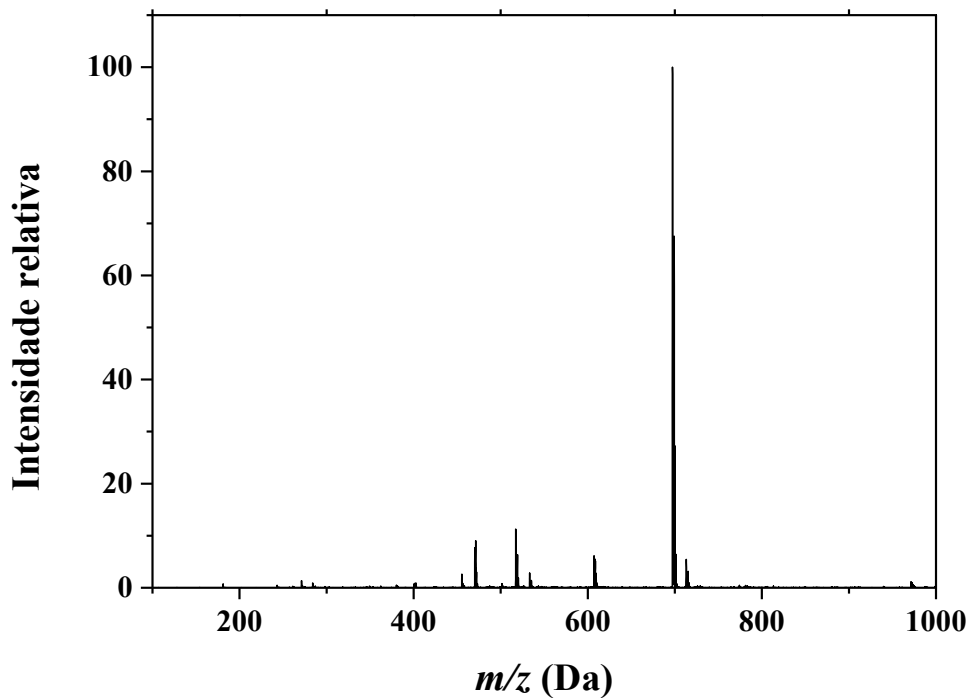


Figura 57. Espectro experimental e simulado para m/z 697 (a) e 517 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PNNP})]^+$.

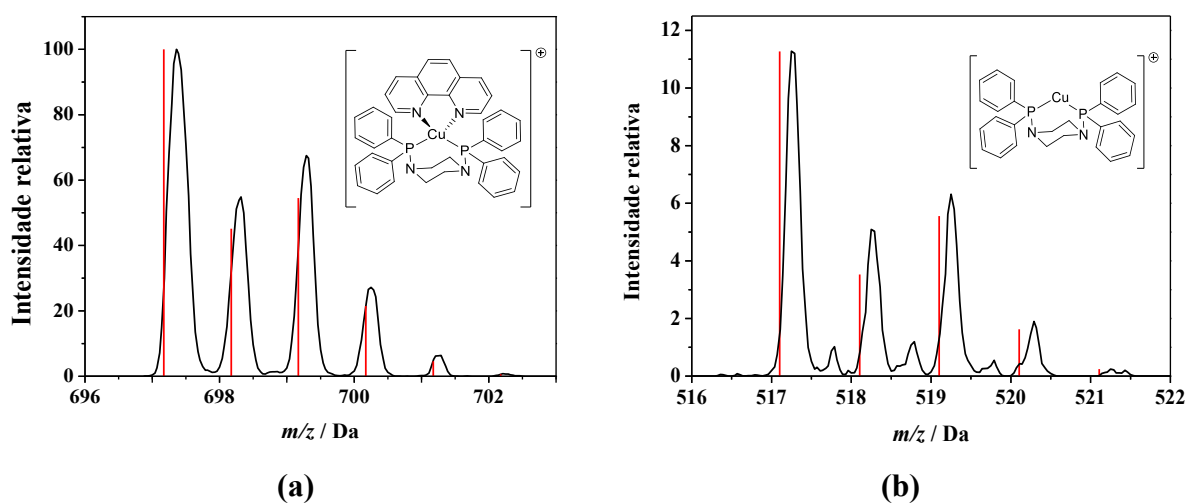


Figura 58. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Me-PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

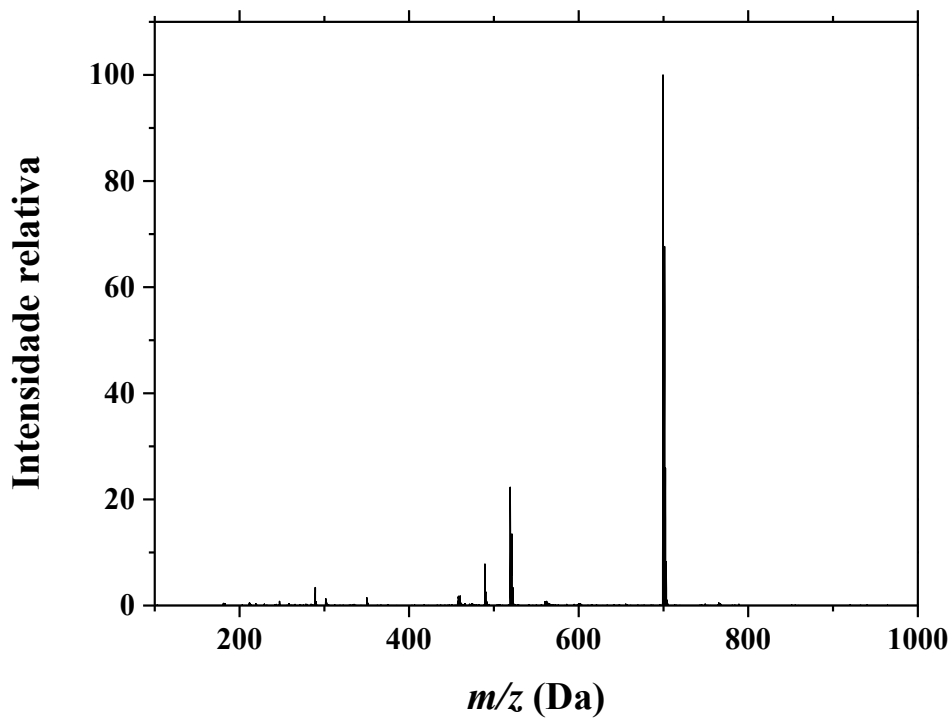


Figura 59. Espectro experimental e simulado para m/z 699 (a) e 519 (b) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Me-PNNP})]^+$.

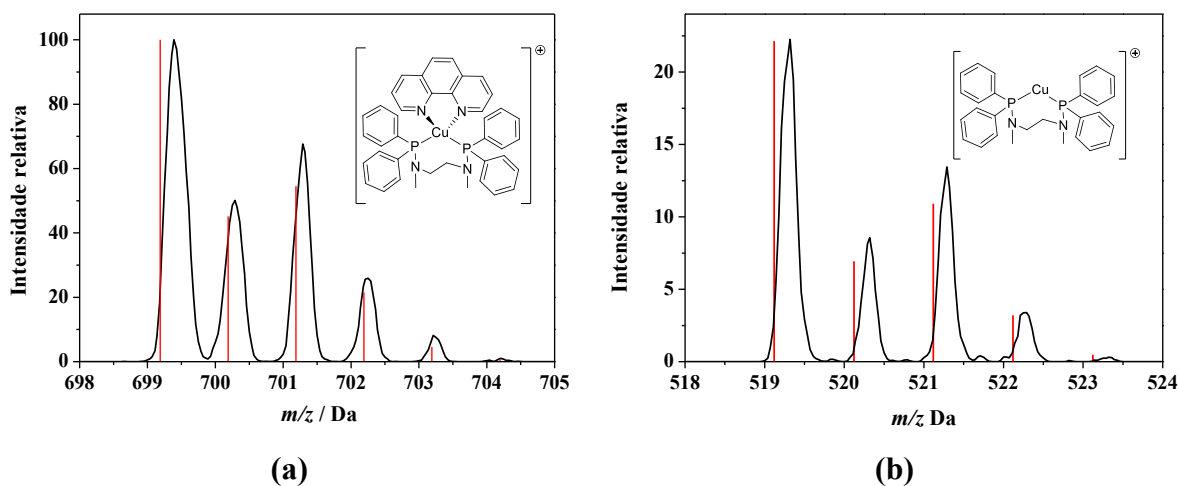


Figura 60. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

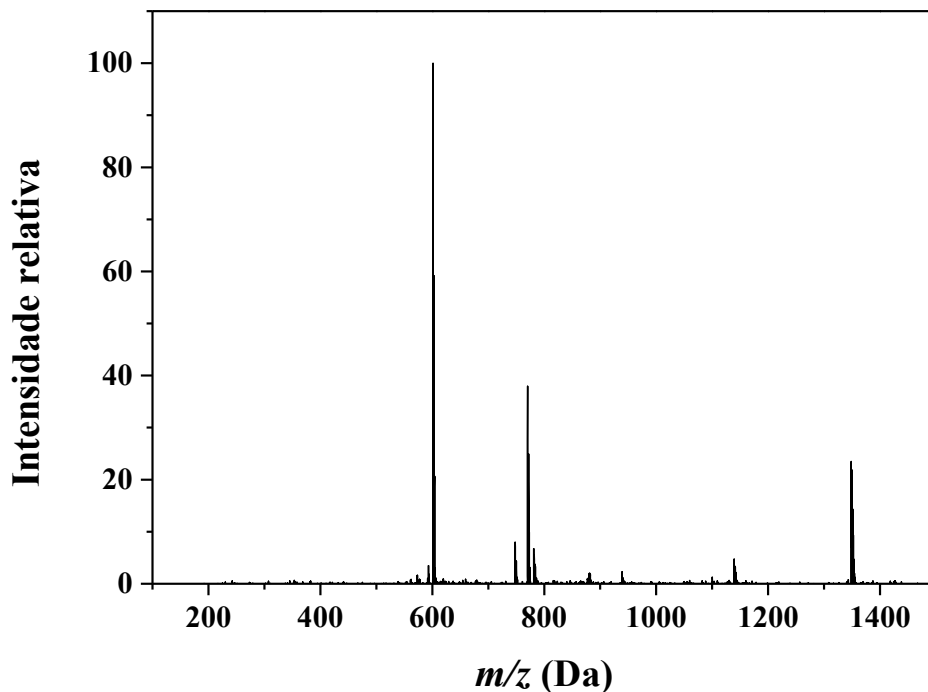


Figura 61. Espectro experimental e simulado para m/z 770 (a) e 601 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{POP})]^+$.

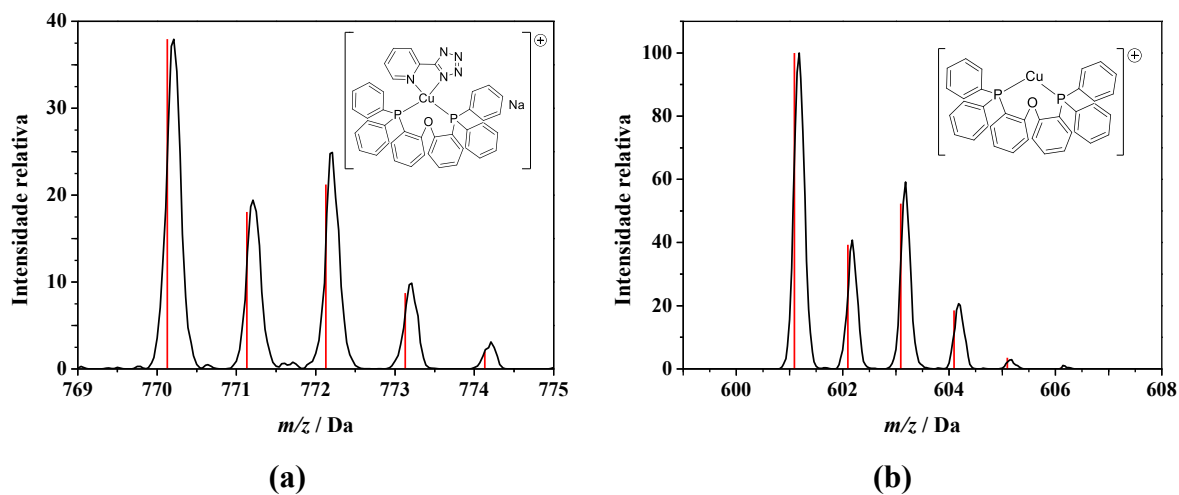


Figura 62. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

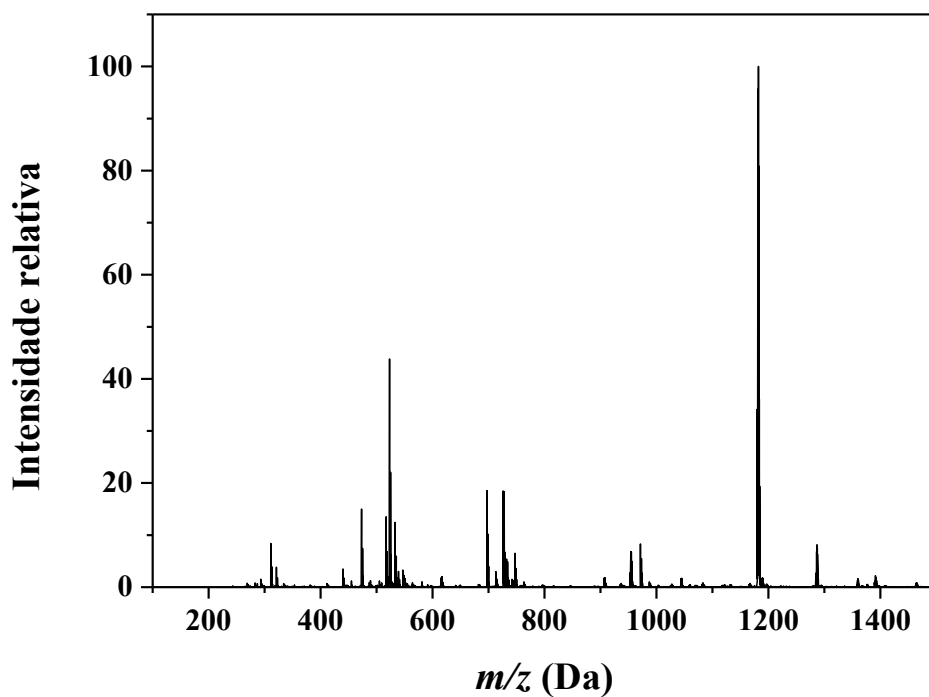


Figura 63. Espectro experimental e simulado para m/z 1180 (a) e 726 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{PNNP})]^+$.

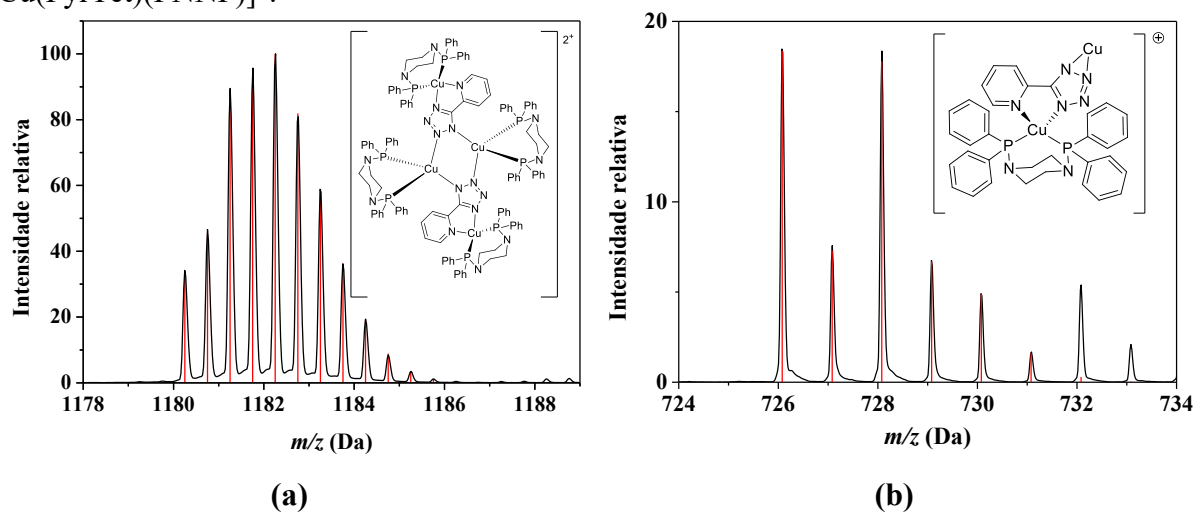


Figura 64. Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{Me-PNNP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

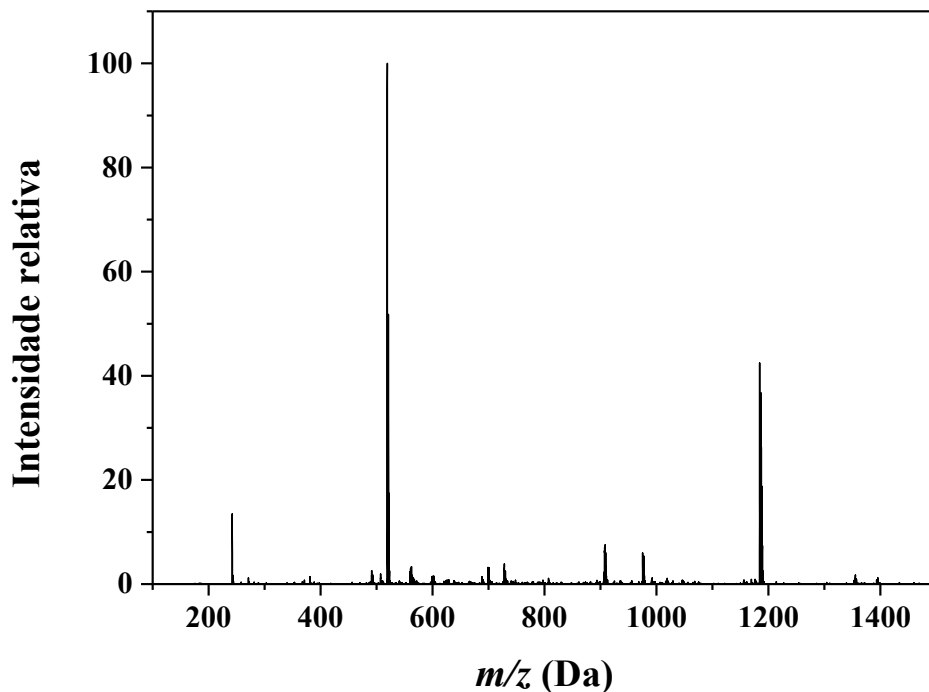
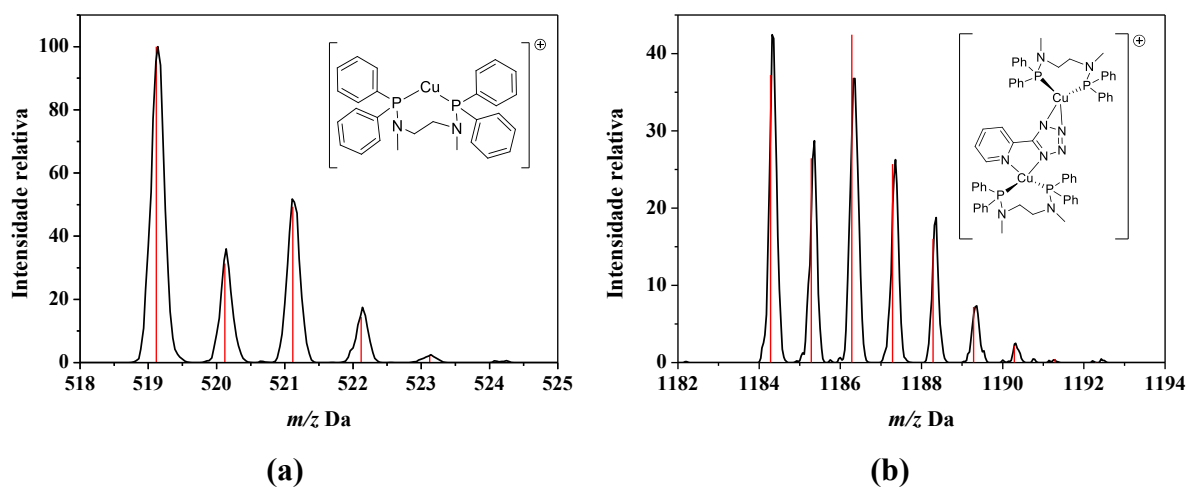


Figura 65. Espectro experimental e simulado para m/z 519 (a) e 1184 (b) do $[\text{Cu}(\text{PyrTet})(\text{Me-PNNP})]^+$.



Apêndice II – Dados cristalográficos e refinamento da estrutura dos complexos

Tabela 17. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C3.

Formula Empírica	C ₁₀ H ₃₈ BCuF ₄ N ₄ P ₂
Massa molar	787.03
Temperatura / K	150(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões cela unitária	a = 12.9134(9) Å b = 19.9854(12) Å c = 14.2689(10) Å α = 90° β = 95.837(2)° λ = 90°
Volume / Å³	3663.4(4)
Z	4
Densidade calculada / Mg/m³	1.427
Coefficiente de absorção	0.740 mm ⁻¹
F(000)	1624
Tamanho do cristal	0.200 x 0.200 x 0.180 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.760 para 30.061°
Faixa índice	-15 ≤ h ≤ 18, -28 ≤ k ≤ 25, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões coletadas	30299
Reflexões independentes	10707 [R(int) = 0.0272]
Abrangência para o teta = 25.242°	100%
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão máx. e min.	0.7460 e 0.7120
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Dados/ restrições/ parâmetros	10707 / 0 / 471
Concordância com F²	1.014
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0832
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0596, wR2 = 0.0936
Maior diferença pico e buraco	0.576 e -0.394 e.Å ⁻³

Tabela 18. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo N1.

Formula Empírica	C ₄₂ H ₃₂ CuN ₅ OP ₂
Massa molar	748.20
Temperatura / K	150(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões cela unitária	a = 11,6172(11) Å b = 22,344(2) Å c = 14,1432(14) Å α = 90° β = 94.142(2)° λ = 90°
Volume / Å³	3661.6(6)
Z	4
Densidade calculada / Mg/m³	1.357
Coefficiente de absorção	0.725 mm ⁻¹
F(000)	1544
Tamanho do cristal	0.360 x 0.240 x 0.080 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.707 para 30.529°
Faixa índice	-14 ≤ h ≤ 16, -31 ≤ k ≤ 31, -20 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas	39402
Reflexões independentes	11175 [R(int) = 0.0421]
Abrangência para o teta = 25.242°	100%
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão máx. e min.	0.7460 e 0.7120
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Dados/ restrições/ parâmetros	11175 / 0 / 461
Concordância com F²	1.103
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0990, wR2 = 0.2611
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1307, wR2 = 0.2825
Maior diferença pico e buraco	4.610 e -0.795 e.Å ⁻³

Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **N3**.

Formula Empírica	$C_{34}H_{34}CuN_7P_2$
Massa molar	666.16
Temperatura / K	200(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P 2_1/n$
Dimensões cela unitária	a = 16.8871(9) Å b = 11.8690(6) Å c = 18.0272(9) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 117.3570(10)^\circ$ $\lambda = 90^\circ$
Volume / Å³	3663.4(4)
Z	4
Densidade calculada / Mg/m³	1.379
Coefficiente de absorção	0.816 mm ⁻¹
F(000)	1384
Tamanho do cristal	0.240 x 0.160 x 0.080 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	2.136 para 30.051°
Faixa índice	-23 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	30561
Reflexões independentes	9353 [R(int) = 0.0545]
Abrangência para o teta = 25.242°	100%
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão máx. e min.	0.7460 e 0.6871
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Dados/ restrições/ parâmetros	9353 / 0 / 399
Concordância com F²	1.006
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0834
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0943, wR2 = 0.0981
Maior diferença pico e buraco	0.456 e -0.378 e.Å ³

Apêndice III – Espectros de tempo de vida em função da temperatura.

Figura 66. Tempo de vida em função da temperatura do composto **C1** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9921$.

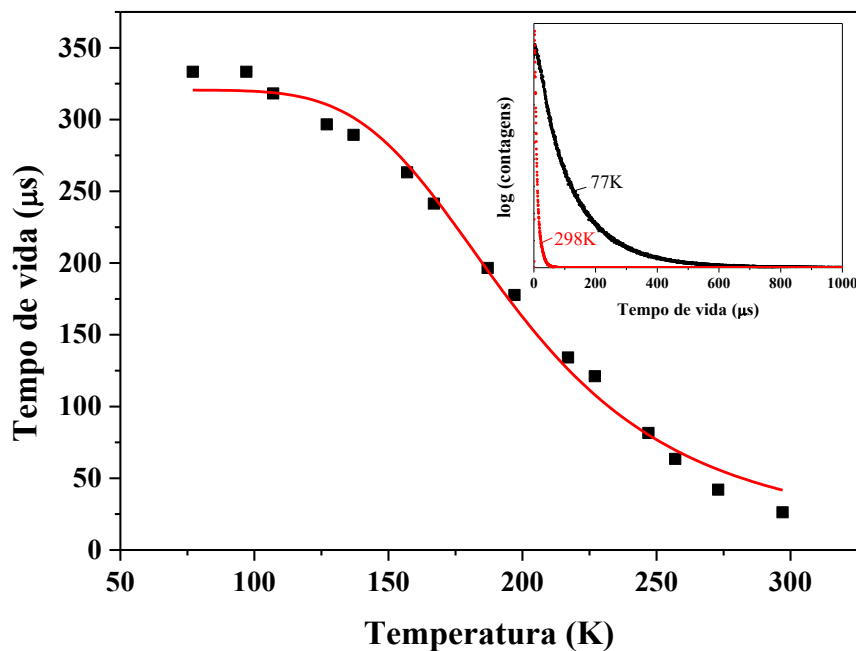


Figura 67. Tempo de vida em função da temperatura do composto **C2** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9921$.

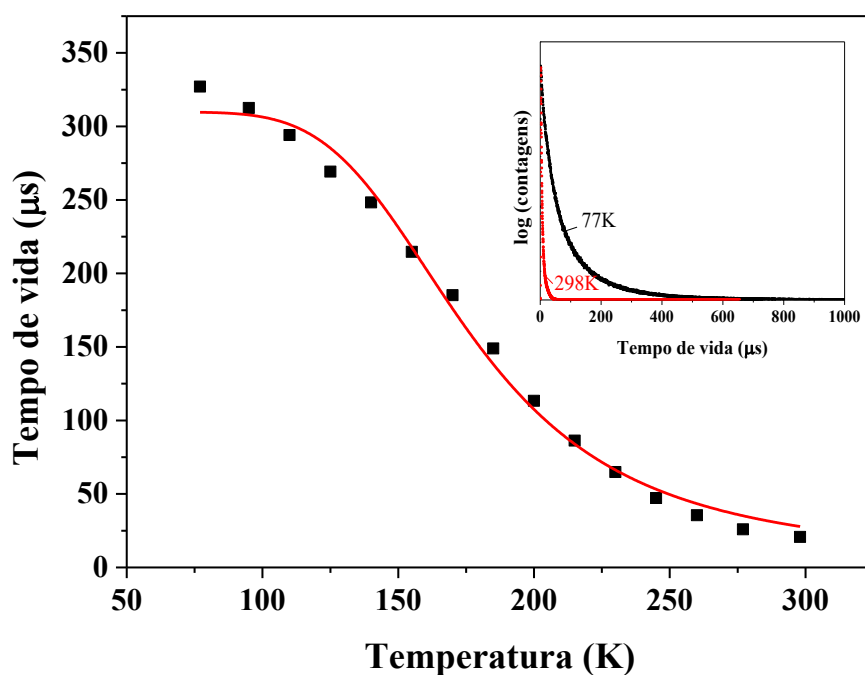


Figura 68. Tempo de vida em função da temperatura do composto **C3** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9467$.

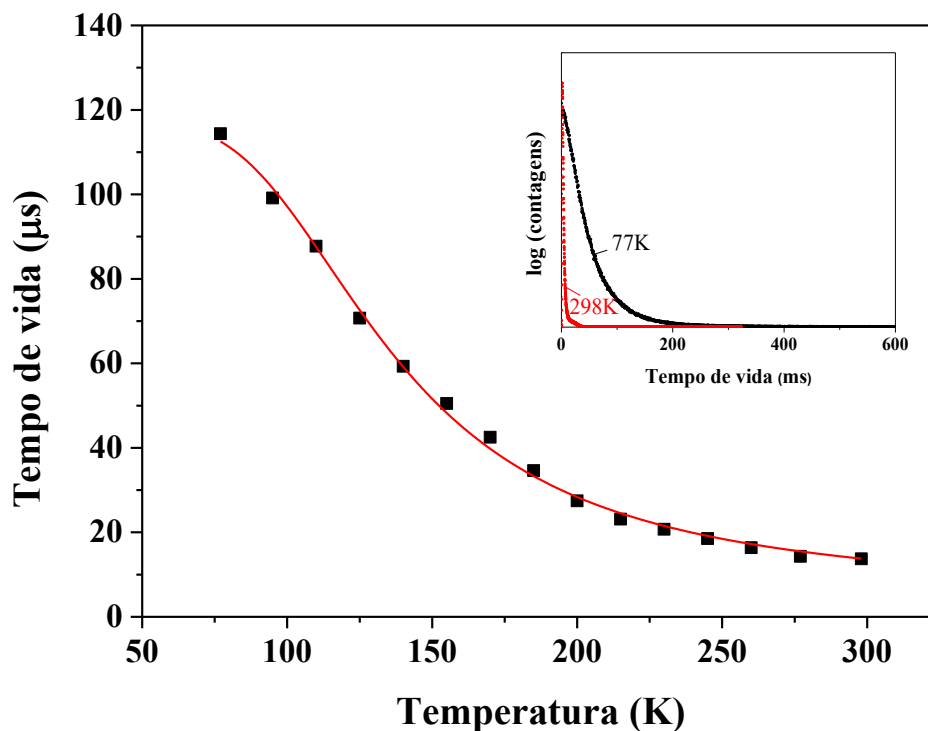


Figura 69. Tempo de vida em função da temperatura do composto **N1** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9974$.

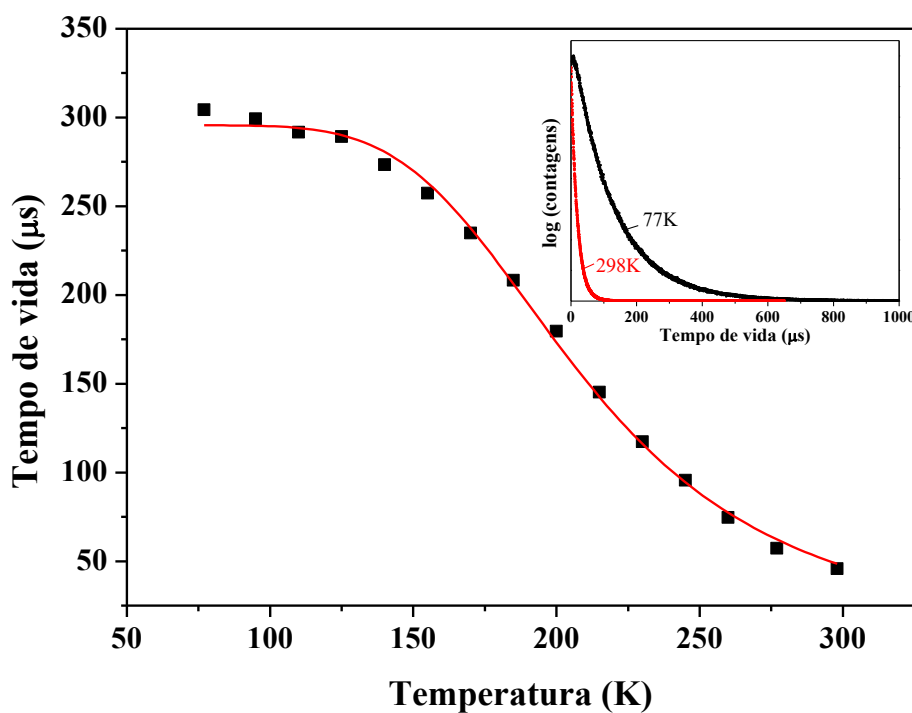
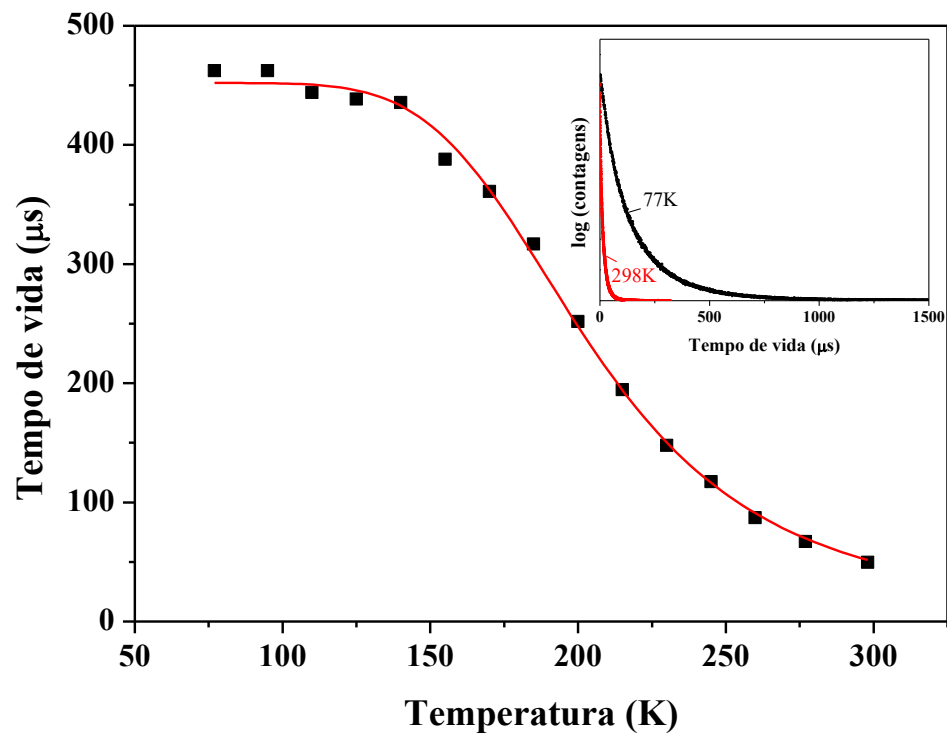


Figura 70. Tempo de vida em função da temperatura do composto **N2** em estado sólido. O *inset* apresenta a curva de decaimento em 77 e 298K. A linha vermelha representa o *fit* resultante da Equação 5, $R^2=0,9974$.



Apêndice IV – Gráficos de intensidade relativa de fosforescência *versus* TADF.

Figura 71. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de C1 em estado sólido.

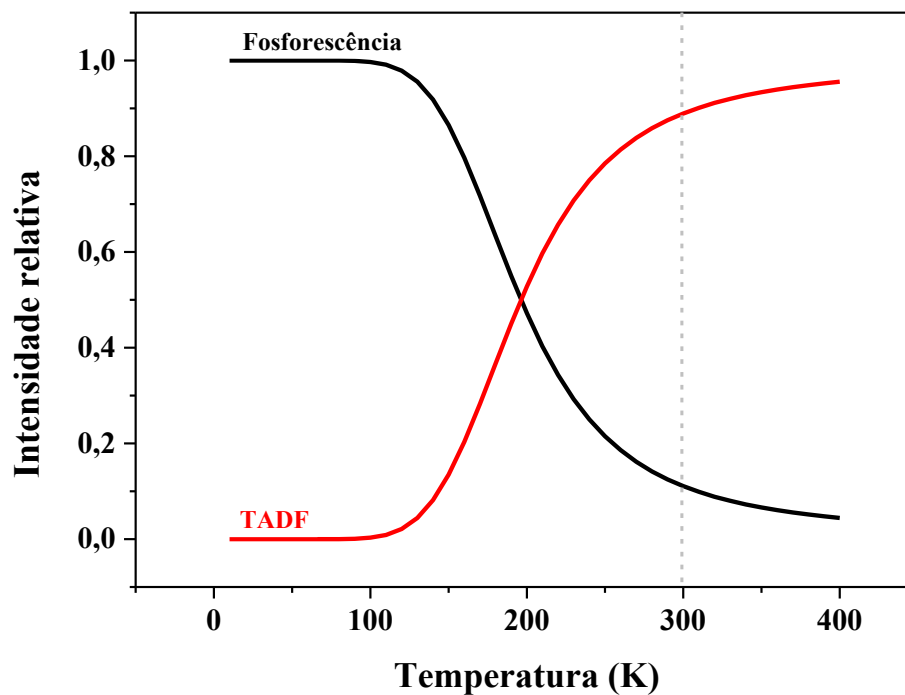


Figura 72. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de C2 em estado sólido.

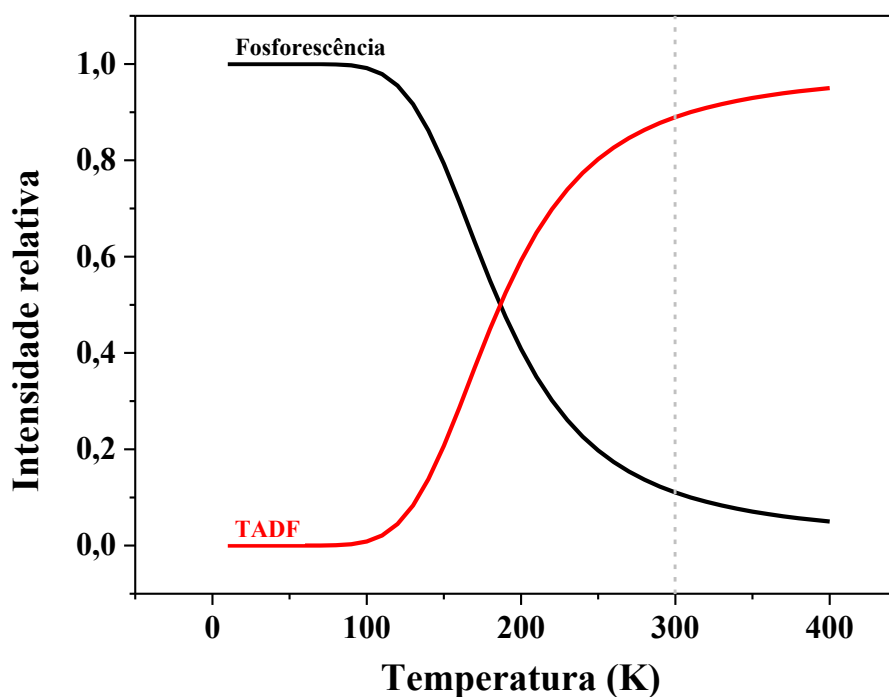


Figura 73. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de C3 em estado sólido.

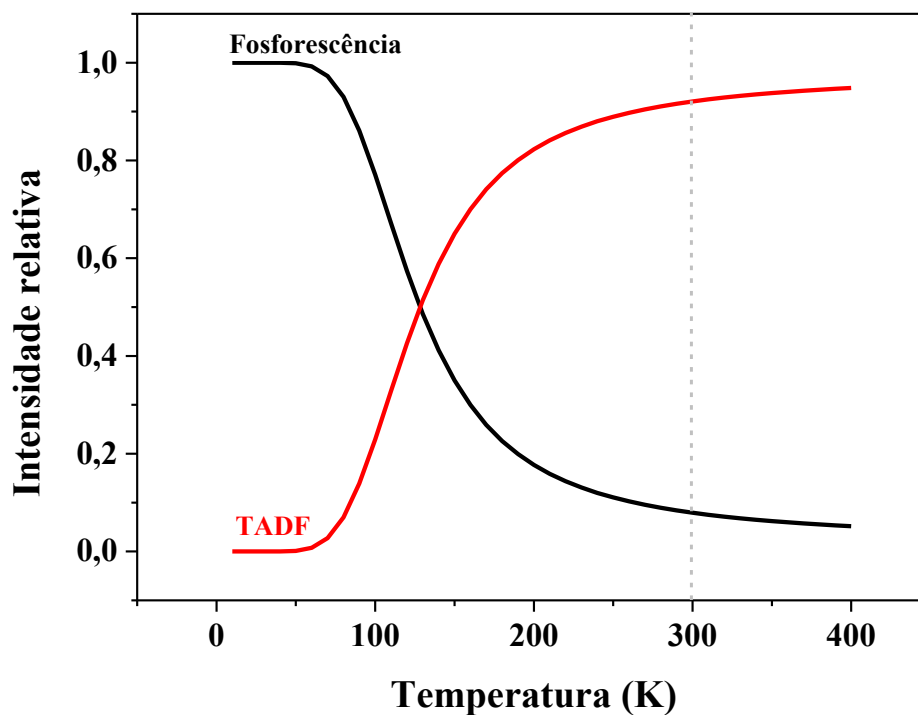


Figura 74. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de N1 em estado sólido.

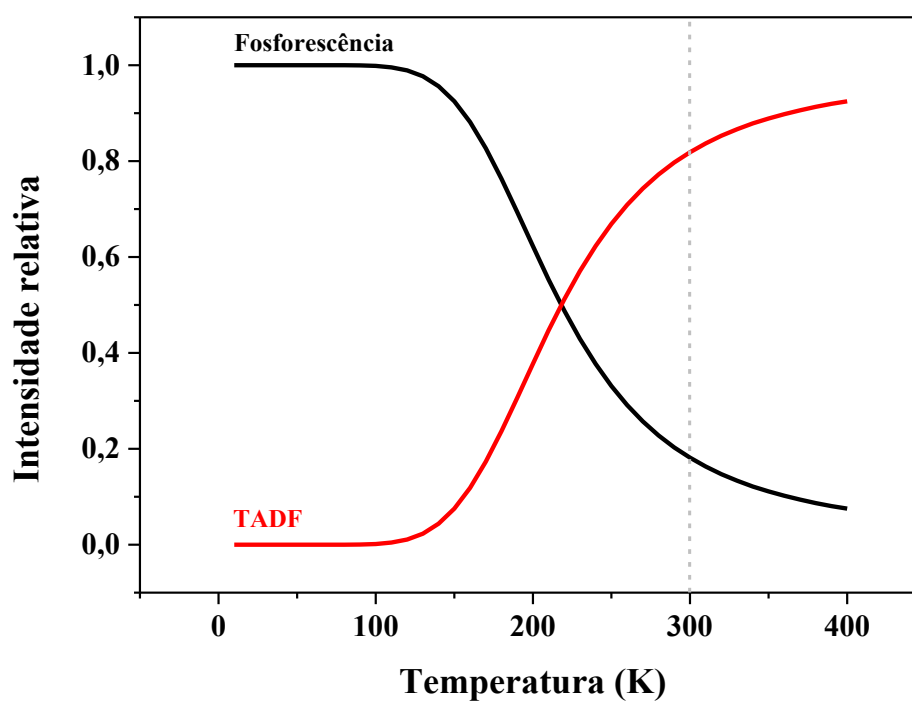


Figura 75. Intensidade relativa simulada de fosforescência *versus* TADF em função da temperatura de N₂ em estado sólido.

