



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Carolina Stephani Francener Junkes

**Complexos de cobre(I) com fluorescência atrasada termicamente ativada para
aplicação em OLEDs**

Florianópolis

2023

Carolina Stephani Francener Junkes

Complexos de cobre(I) com fluorescência atrasada termicamente ativada para aplicação em OLEDs

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Florianópolis

2023

Francener, Carolina

Complexos de cobre (I) com fluorescência
atrasada termicamente ativada para
aplicação em OLEDs / Carolina Francener
; orientador, Ivan Helmuth Bechtold,
coorientador, Eduard Westphal, 2023.

115 p.

2. Complexos de cobre (I). I. Bechtold, Ivan
Helmuth. II. Westphal, Eduard. III.
Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. IV.
Título.

Carolina Stephani Francener Junkes

Complexos de cobre(I) com fluorescência atrasada termicamente ativada para aplicação em OLEDs

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 28 de agosto de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Juliana Paula da Silva, Dra
Universidade Federal de Santa Catarina

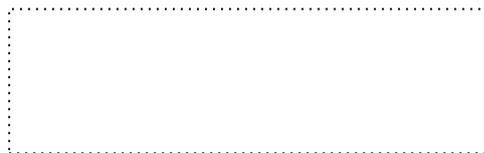
Profa. Maria Luisa Sartorelli, Dra
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gustavo Nicolodelli, Dr.
Suplente
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 Mestra em Química.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.
Orientador(a)

Florianópolis,
2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, por todo o apoio e suporte ao longo dos meus anos de estudo.

Em seguida, os meus orientadores, Ivan H. Bechtold e Eduard Westphal, pelas conversas e direcionamentos, essenciais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Adailton J. Bortoluzzi, Andrew P. Monkman, Dra. Teresa Dib Zambon, Fernando A. Sigoli pelas colaborações e disponibilidade de infraestrutura para a realização de análises. Também ao Giliandro Farias pelo auxílio na elucidação do projeto. Além disso, também agradeço todos os profissionais que me auxiliaram durante o desenvolvimento da minha dissertação, em especial Marcelo M. Faleiros e Milene H. Martins.

Aos colegas do LOOSA e GPM3, em especial Renê, Gustavo e Wilson, pelas trocas, colaborações e por fazerem os dia a dia de trabalho ser mais divertido.

Aos amigos que fiz na universidade desde 2015, principalmente Lucas e Twiany e todas as pessoas que eu tive o prazer de conviver nos últimos dois anos, em especial o meu namorado, Samuel, pelo companheirismo, conversas e ajuda infinita.

À Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química e o Programa de Pós-graduação em Química por possibilitarem a minha formação e também à todos os professores e servidores e mantêm esse programa de qualidade.

Por fim, agradeço ao Governo, ao CNPq e os demais órgãos de fomento que proveram as condições financeiras para este trabalho.

RESUMO

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) são dispositivos relevantes para o desenvolvimento tecnológico atual, visto que possibilitam a construção de *displays* maleáveis, utilizando materiais abundantes e, possivelmente, com menor impacto ambiental. Atualmente, a fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) é um dos fenômenos de luminescência mais investigados para a aplicação em OLEDs pois ela possibilita a obtenção de rendimento quântico teórico de 100% e um tempo de vida de emissão inferior ao da fosforescência. Complexos heterolépticos de cobre (I) com ligantes derivados da fosfina e de heterociclo nitrogenados são típicos emissores de TADF e, por também serem materiais de baixo custo, são interessantes para a construção de diodos orgânicos. Neste trabalho, foi feito o planejamento e síntese de uma série de complexos de Cu (I) inéditos, com ligantes derivados da fosfina e do heterociclo imidazol. As moléculas foram caracterizadas em suas propriedades químicas e estruturais. As estabilidades térmica e eletroquímica foram aferidas por métodos termogravimétricos e de voltametria, respectivamente. As propriedades fotofísicas de absorção, emissão e rendimento quântico, em solução e pó, foram estudadas com profundidade, e com o auxílio de medidas à baixas temperaturas e, adicionalmente, medidas resolvidas no tempo. Por fim, fez-se predições teóricas que permitiram correlações com os resultados obtidos experimentalmente. Os 5 complexos obtidos apresentaram luminescência azul no estado sólido, relacionada a um processo de TADF. Os complexos com as cadeias alquílicas butil e benzil causaram a maior separação HOMO-LUMO, mas os processos não-radiativos dessas porções das moléculas foram muito elevados, acarretando baixo rendimento quântico. Por outro lado, o ligante com cadeia metil rendeu o complexo com maior rendimento quântico a temperatura ambiente, além de curtos tempos de decaimento de fluorescência atrasada e fosforescência.

Palavras-chave: Complexos de cobre (I) ; fluorescência atrasada termicamente ativada ; alquilimidazol ; OLEDs

ABSTRACT

Organic light-emitting diodes (OLEDs) are relevant devices for current technological development, as they enable the construction of flexible displays using abundant materials, and potentially with lower environmental impact. Currently, thermally activated delayed fluorescence (TADF) is one of the most investigated luminescence phenomena for application in OLEDs, as it allows for achieving a theoretical quantum yield of 100% and an emission lifetime shorter than that of phosphorescence. Copper(I) heteroleptic complexes with ligands derived from phosphine and nitrogen-containing heterocycles are typical TADF emitters, and due to their low-cost nature, they are of interest for organic diode construction. In this work, the design and synthesis of a series of novel Cu(I) complexes were carried out, using ligands derived from phosphine and the heterocycle imidazole. The molecules were characterized in terms of their chemical and structural properties. Thermal and electrochemical stabilities were assessed using thermogravimetric and voltammetric methods, respectively. The photophysical properties, including absorption, emission, and quantum yield, in both solution and powder forms, were extensively studied. Low-temperature measurements as well as time-resolved measurements were employed to deepen the analysis. Finally, theoretical predictions were made to correlate with the experimentally obtained results. All five complexes exhibited blue luminescence in the solid state, attributed to a TADF process. Complexes with the alkyl chains butyl and benzyl showed the highest HOMO-LUMO separation; however, non-radiative processes in these parts of the molecules were significant, leading to low quantum yield. Conversely, the ligand with a methyl chain yielded the complex with the highest quantum yield at room temperature, along with short decay times for delayed fluorescence and phosphorescence.

Keywords: Copper (I) complexes; thermally activated delayed fluorescence ; alkylimidazole ; OLEDs

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Perrin-Jablonski	23
Figura 2 - Estrutura de um OLED multicamadas	28
Figura 3 - Diagrama demonstrando o mecanismo de funcionamento de um OLED multicamadas. CIB é a camada injetora de buracos, CE é a camada emissora, e CTE é a camada transportadora de elétrons.....	29
Figura 4 - Estrutura de emissores da 1ª geração de OLEDs	30
Figura 5 - Estrutura de emissores da 2ª geração de OLEDs	30
Figura 6 - Estrutura de emissores da 3ª geração de OLEDs	31
Figura 7 - Geometria de complexos de Cu (I) nos seus estados excitados..	32
Figura 8 - Molécula representativa dos complexos de Cu(I) sintetizados.....	34
Figura 9 - Método utilizado para a determinação do <i>band gap</i> óptico	39
Figura 10 - Estrutura dos ligantes derivados do imidazol	42
Figura 11 - Esquema reacional da síntese do brometo de isopropila	43
Figura 12 - Espectro de ¹ H RMN 200 Hz do brometo de isopropila em CDCl ₃	44
Figura 13 - Esquema reacional da síntese dos imidazóis N-alkilados.....	44
Figura 14 - Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do 1-etilimidazol em CDCl ₃	45
Figura 15 - Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do 1-isopropilimidazol em CDCl ₃	46
Figura 16 - Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do 1-butimidazol em CDCl ₃	47
Figura 17 - Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do 1-benzilimidazol em CDCl ₃	48
Figura 18 - Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do complexo 1 em CD ₂ Cl ₂	51
Figura 19 - Espectro de ¹³ C RMN 50 MHz do complexo 1 em CDCl ₃	51
Figura 20 – Espectro de ³¹ P{ ¹ H} RMN 43 MHz do complexo 1 em CDCl ₃	52
Figura 21 - Espectro de IR do complexo 1 e seus respectivos ligantes.....	52
Figura 22 – Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do complexo 2 em CD ₂ Cl ₂	54
Figura 23 - Espectro de ¹³ C RMN 50 MHz do complexo 2 em CDCl ₃	54
Figura 24 – Espectro de ³¹ P{ ¹ H} RMN 43 MHz do complexo 2 em CDCl ₃	55
Figura 25 - Espectro de IR do complexo 2 e seus respectivos ligantes.....	55
Figura 26 – Espectro de ¹ H RMN 200 MHz do complexo 3 em CD ₂ Cl ₂	57
Figura 27 – Espectro de ¹³ C RMN 50 MHz do complexo 3 em CDCl ₃	57
Figura 28 - Espectro de ³¹ P{ ¹ H} RMN 43 MHz do complexo 3 em CDCl ₃	58

Figura 29 - Espectro de IR do complexo 3 e seus respectivos ligantes.....	58
Figura 30 - Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo 4 em CD_2Cl_2	60
Figura 31 – Espectro de ^{13}C RMN 50 MHz do complexo 4 em CDCl_3	60
Figura 32 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo 4 em CDCl_3	61
Figura 33 - Espectro de IR do complexo 4 e seus respectivos ligantes.....	61
Figura 34 - Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo 5 em CD_2Cl_2	63
Figura 35 - Espectro de ^{13}C 50 MHz do complexo 5 em CDCl_3	63
Figura 36 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo 5	64
Figura 37 - Espectro de IR do complexo 5 e seus respectivos ligantes.....	64
Figura 38 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 1 . Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	67
Figura 39 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 2 . Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	67
Figura 40 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 4 . Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	68
Figura 41 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 5 . Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	68
Figura 42 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 3 . Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	69
Figura 43 - Estrutura do complexo 4 com os átomos relevantes numerados.	72
Figura 44 - - ^{13}C RMN (50 MHz) do complexo 4 em CDCl_3 , apresentando apenas a região entre 0 – 70 ppm (para espectro completo, veja Figura 31)	73
Figura 45 - ^{13}C RMN (50 MHz) do complexo 4 em CDCl_3 , apresentando a região entre 118 - 140 ppm.	74
Figura 46 - Espectro de IV do complexo 2 da região entre 1550 - 1450 cm^{-1}	78
Figura 47 - Termograma dos complexos 1-5	80

Figura 48 - Voltamograma cíclico dos complexos 1-5 . Condições: Eletrodo de trabalho - carbono vítreo ; Eletrodo de referência - Platina ; Contra eletrodo – Grafite. Medidas feitas em solução de diclorometano 2×10^{-3} mol / L. O par Fc/Fc ⁺ foi usado como padrão interno	81
Figura 49 - Espectro de absorção em função do coeficiente de absorção molar para os complexos 1-5 em solução 4×10^{-5} mol.L ⁻¹ em CHCl ₃	83
Figura 50 - Espectro de absorção do complexo 1 , juntamente com seus ligantes, em CHCl ₃	83
Figura 51 - Espectro de excitação dos complexos 1-5 em pó	84
Figura 52 - Espectro de absorção dos complexos de 2, 4 e 5 em filmes finos sobre substrato de quartzo	86
Figura 53 - Espectro de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) normalizados dos complexos 1, 3 e 5 em CHCl ₃ (4×10^{-5} mol/L).....	87
Figura 54 - Espectro de excitação (linha tracejada) e emissão (linha contínua) dos complexos 1-5 em pó	88
Figura 55 - Espectro de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) dos complexos 2-5 em filmes finos sobre substrato de quartzo	89
Figura 56 - Espectros resolvidos no tempo de 1 à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita)	91
Figura 57 - Espectros resolvidos no tempo de 4 à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita)	91
Figura 58 - Decaimentos resolvidos no tempo para os complexos 1 e 4 à temperatura ambiente	92
Figura 59 - Decaimentos resolvidos no tempo para os complexos 1 e 4 à 80 K	92
Figura 60 – Curvas de decaimento de 1 a 298 K (esquerda) e 77 K (direita)	93
Figura 61 - Curvas de decaimento de 4 a 298 K (esquerda) e 77 K (direita).....	93
Figura 62 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de 1 (esquerda) e 4 (direita) e o ajuste na Equação 5 em vermelho.....	96
Figura 63 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para 1 (esquerda) e 4 (direita). Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente	98

Figura 64 - Geometrias otimizadas do estado fundamental para os complexos 1-5 dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f).....	99
Figura 65 - Comparação entre o espectro de absorção experimental e o calculado dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) e construído com gaussianas de 10 cm de largura. As seis primeiras transições mais intensas e sua respectiva força de oscilador são.....	100
Figura 66 - Espectros resolvidos no tempo em nanossegundo de 5 à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita).....	136
Figura 67 - Espectros de emissão de 1 em pó na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita).....	136
Figura 68 - Espectros de emissão de 4 na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita).....	137
Figura 69 - Espectros de emissão de 5 na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita).....	137
Figura 70 - Decaimento resolvido no tempo do complexo 5 a temperatura ambiente.....	138
Figura 71 - Decaimento resolvido no tempo do complexo 5 a 80 K	138
Figura 72 - Curvas de decaimento de 2 a 298 K e 77 K.....	139
Figura 73 - Curvas de decaimento de 3 a 298 K e 77 K.....	139
Figura 74 - Curvas de decaimento de 5 a 298 K (esquerda) e 77 K (direita).....	139
Figura 75 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de 2 e o ajuste na Equação 5.....	140
Figura 76 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de 3 e o ajuste na Equação 5.....	140
Figura 77 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de 5 e o ajuste na Equação 5.....	141
Figura 78 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para 2 . Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente.....	141
Figura 79 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para 3 . Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente.....	142

Figura 80 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para **5**. Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente.....142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimento de ligações selecionadas dos complexos 1-5 em Å	69
Tabela 2 - Ângulos de ligações selecionadas dos complexos 1-5 em °	70
Tabela 3 - Valores calculados de t_4 para os complexos 1-5	71
Tabela 4 - Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos C2, C3 e C5 do anel imidazol *O C3 de 1 não apareceu no espectro de ^{13}C RMN	75
Tabela 5 - Porcentagens de C, H e N com complexos, obtidos pela análise elementar (experimental / calculada)	76
Tabela 6 - Fórmulas químicas propostas a partir da análise elementar	77
Tabela 7 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos 1-5 em cm^{-1}	77
Tabela 8 - Dados relativos à voltametria cíclica	82
Tabela 9 - Comprimentos de absorção máximo em solução e em pó para as bandas intraligante (IL) e transferência de carga metal ligante (MLCT) para os complexos 1-5	85
Tabela 10 - Dados de rendimento quântico (ϕ) em %	89
Tabela 11 - Tempos de vida (τ) e suas contribuições (%) dos decaimentos biexponenciais dos complexos 1-5 . Os tempos de vida estão em microssegundos. 94	
Tabela 12 - Constantes de decaimento radiativo (k_r) e não-radiativo (k_{nr}) para os complexos 1-5	95
Tabela 13 - Parâmetros obtidos com o ajuste do comportamento do tempo de vida em relação à temperatura na Equação de Boltzmann $^a \tau = 1/k$	97
Tabela 14 - Comprimentos e ângulos de ligação calculados dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) e experimentais e parâmetro de distorção tetraédrico	99
Tabela 15 - Comparação entre as taxas de fluorescência e fosforescência com as forças de oscilar para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow T_1$	101
Tabela 16 - Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) para os complexos 1-5.	102
Tabela 17 - Dados cristalográficos adicionais do complexo 1	117
Tabela 18 - Comprimentos e ângulos de ligações para com complexo 1 ...	118

Tabela 19 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 2	120
Tabela 20 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo 2	121
Tabela 21 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 3	123
Tabela 22 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo 3	124
Tabela 23 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 4	128
Tabela 24 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo 4	129
Tabela 25 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 5	132
Tabela 26 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo 5	133

LISTA DE ABREVIATURAS, SILGAS E SÍMBOLOS

- CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- DRX – Difração de raios X
- E – Energia
- FC – Franck-Condon
- HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado, do inglês *highest occupied molecular orbital*
- IL – Transição intraligante, do inglês *intra ligand*
- ISC – Cruzamento intersistemas, do inglês *intersystem crossing*
- IV – Infravermelho
- K_B – Constante de Boltzmann
- K_{DF} – Constante de decaimento da fluorescência atrasada
- K_{ISC} – Constante de cruzamento intersistemas
- K_{nr} - Constante de decaimento não-radiativo
- K_{Phos} – Constante de decaimento da fosforescência
- K_r – Constante de decaimento radiativo
- K_{rISC} – Constante de cruzamento intersistemas reverso
- LCD – Tela de cristal líquido, do inglês *liquid crystal display*
- LLCT – Transferência de carga ligante ligante, do inglês *ligand ligand charge transfer*
- LMCT – Transferência de carga ligante metal, do inglês *ligand metal charge transfer*
- LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*
- MLCT – Transferência de carga metal ligante, do inglês *metal ligand charge transfer*
- OLED – Diodo orgânico emissor de luz, do inglês *organic light emitting diode*
- PJT – Pseudo Jahn-Teller
- RMN – Ressonância magnética nuclear
- S – Singleto
- SOC – Acoplamento spin-órbita, do inglês *spin-orbit*
- T – Tripleto
- TADF – Fluorescência atrasada termicamente atrasada, do inglês *thermally activated delayed fluorescence*

TGA – Análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis*

TTA – Aniquilação triplete triplete, do inglês *triplet triplet annihilation*

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

δ – Deformação axial

ε – Coeficiente de absorção molar

λ – Comprimento de onda

ν - Estiramento

π – Deformação fora do plano

τ – Tempo de vida

τ_4 – Parâmetro estrutural para número de coordenação 4

ϕ – Rendimento quântico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	BREVE HISTÓRIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA.....	20
2.2	SOBRE A ABSORÇÃO DE LUZ	20
2.3	PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO-RADIATIVOS.....	22
2.3.1	Fluorescência atrasada termicamente ativada	24
2.4	DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ	26
2.4.1	Estrutura	27
2.4.2	Mecanismo de funcionamento	28
2.5	COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE (I).....	31
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVOS GERAIS	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	SEÇÃO EXPERIMENTAL	36
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	36
4.2	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	36
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	36
4.2.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	36
4.2.3	Análise elementar de C, H e N (CHN)	36
4.2.4	Difratometria de raios X (DRX)	37
4.2.5	Análise termogravimétrica (TGA)	37
4.2.6	Medidas eletroquímicas	37
4.2.7	Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	38
4.2.8	Espectroscopia de fotoluminescência	39
4.2.9	Rendimento quântico absoluto	39
4.2.10	Espectroscopia de emissão resolvida no tempo	40
4.2.11	Medidas com limite de tempo – iCCD	40
4.2.12	Modelamento teórico	41
4.3	MÉTODOS SINTÉTICOS	42
4.3.1	Síntese dos ligantes	42
4.3.1.1	<i>Haleto de alquila</i>	42
4.3.1.2	<i>Imidazóis alquilados</i>	44
4.3.2	Síntese dos complexos	49

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	SÍNTESE DOS LIGANTES	65
5.2	SÍNTESE DOS COMPLEXOS 1-5	65
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	66
5.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	71
5.5	ANÁLISE ELEMENTAR.....	75
5.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	77
5.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	78
5.8	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	80
5.9	INVESTIGAÇÃO FOTOFÍSICA.....	82
5.9.1	Espectroscopia eletrônica de absorção	82
5.9.2	Espectroscopia de emissão	86
5.9.3	Espectroscopia de emissão resolvida no tempo	92
5.9.4	Caracterização da fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) 95	
5.10	MODELAMENTO TEÓRICO.....	98
6	CONCLUSÕES	103
7	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – DADOS CRISTALOGRAFICOS ADICIONAIS	117
8	APÊNDICE B - DADOS FOTOFÍSICOS ADICIONAIS	136

1 INTRODUÇÃO

O aumento da utilização de dispositivos eletrônicos, como televisores, celulares e *tablets*, traz consigo um aumento de interesse em pesquisas sobre novas tecnologias para o desenvolvimento de aparelhos mais inovadores. Um desses exemplos são os dispositivos construídos com telas de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light emitting diodes*), cuja construção permite telas flexíveis, com alto brilho e baixo consumo energético. (ASNANI; CANU; MONTRUCCHIO, 2019; COCCHI et al., 2021; TUNDELE, 2015).

As pesquisas com OLEDs sofreram avanços na última década, passando por quatro etapas tecnológicas. Materiais com fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF, do inglês *thermally activated delayed fluorescence*) definem a terceira geração de dispositivos eletroluminescentes. Esse processo emissivo é de interesse, visto que, a TADF permite, teoricamente, a utilização de todos os éxcitons gerados pela eletroexcitação de moléculas orgânicas e compostos de coordenação, sem a necessidade de metais nobres, de alto custo e escassez (HU et al., 2022; YIN et al., 2020).

Os complexos de cobre (I) ganharam destaque por possuírem baixo custo de processamento, efeitos de auto absorção menos significativos e permitirem a construção de OLEDs econômicos com alta eficiência quântica e luminosidade (ARTEM'EV et al., 2023; RAVARO; ZANONI; DE CAMARGO, 2020).

No grupo de pesquisa, há trabalhos prévios acerca de compostos de cobre(I). Com eles, já se concluiu a relevância de haletos na estrutura do complexo, principalmente o iodo, e de grupos derivados da fosfina e heterociclo nitrogenados, tanto mono quanto bidentados. (FARIAS et al., 2020, 2022; SALLA et al., 2021; TOIGO et al., 2021).

Neste trabalho, procurou-se estudar complexos com ligantes monodentados com variações no comprimento da cadeia alquílica. Para isso, realizou-se o planejamento e a síntese de uma série de complexos de Cu(I) inéditos, heterolépticos e emissores por TADF. Isso foi aliado à um minucioso estudo das propriedades fotofísicas e de estabilidade dos materiais. A motivação de fundo foi entender como os resultados obtidos podem contribuir para a área de estudos de OLEDs e para o desenvolvimento futuro de novos materiais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BREVE HISTÓRIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA

Materiais fosforescentes são conhecidos desde a idade média e seu nome significa um “corpo capaz de carregar luz”. Esse termo era atribuído à substâncias, em geral minerais, que brilhavam no escuro após exposição à luz solar. O elemento fósforo recebeu o nome devido ao vapor luminescente que libera em contato com a atmosfera.

A primeira observação relatada da fluorescência ocorreu em 1565, por Nicolas Monardes, que produziu uma infusão de madeira que apresentava uma peculiar coloração azul. As observações continuaram e os cientistas da época utilizavam prismas para irradiar sólidos e soluções com uma faixa do espectro de emissão da luz solar e assim foram capazes de concluir que o brilho era originário de uma emissão que sucedeu um processo de absorção de radiação. George G. Stokes foi quem percebeu que o comprimento de onda da luz emitida era sempre maior que o da luz absorvida, sendo esse o enunciado da Lei de Stokes.

Também foi Stokes quem cunhou o termo fluorescência. Ela possui uma origem menos óbvia que a fosforescência e nasceu da união entre o termo opalescência com a fluorita, um mineral cujas amostras podem ser altamente luminescentes sob radiação ultravioleta. O prefixo flúor não possui a intenção de remeter ao elemento mas sim à fluidez, palavra que mineralogistas utilizavam para caracterizar minerais como, por exemplo, a fluorita.

Até o século XIX acreditava-se que a distinção entre fluorescência e a fosforescência era simples: a emissão de materiais fluorescentes cessa juntamente com a fonte de luz enquanto a emissão advinda da fosforescência tarda a cessar. Atualmente, sabe-se que apenas o tempo de vida da luminescência não é suficiente para caracterizar um composto e foi Francis Perrin quem fez a primeira distinção teórica entre os processos fotoluminescentes, também levando em conta a fluorescência atrasada (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011).

2.2 SOBRE A ABSORÇÃO DE LUZ

A fotoluminescência é um processo emissivo que ocorre após a transição de um elétron, do estado fundamental para um estado excitado, pela absorção de energia, na forma de um fóton. O estudo da absorção é um dos primeiros passos para a caracterização de cromóforos (CHEN et al., 2022).

A absorção eletrônica é estudada pela espectroscopia na região do UV-Vis, onde é feita a análise da diferença entre a luz que foi incidida no material e a que chegou no detector. A presença de bandas de absorção no espectro em uma dada região espectral indica que a energia dos fótons nessa região foi capaz de excitar elétrons do material estudado, sendo, portanto, absorvida.

A lei de Lambert-Beer (Equação 1) rege a intensidade de absorção da maioria dos sistemas e é composta pelo caminho óptico (l) percorrido pelo feixe de luz antes de chegar ao detector, a concentração (c) e o coeficiente de absorção molar (ϵ) da espécie cromófora. Esse último possui um significado estatístico, ou seja, quanto maior ϵ , maior é a probabilidade da transição eletrônica na região de energia da banda de absorção acontecer.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

As regras de seleção determinam quais transições são permitidas ou não e, conseqüentemente, a chance de elas acontecerem. É de grande relevância saber a permissibilidade de uma transição, já que isso dá um indício de quais orbitais estão envolvidos no processo. As regras são duas:

- A regra de Laporte: Transições de elétrons entre orbitais de mesma paridade, par ou ímpar, são proibidas. Orbitais com paridade estão presentes em moléculas centrossimétricas
- A regra de spin: Transições eletrônicas entre estados de diferentes multiplicidades de spin do elétron são proibidas.

Apesar das regras de seleção, é possível observar bandas de absorção, geralmente pouco intensas, decorrentes de transições proibidas devido à processos de relaxamento. A regra de Laporte pode ser contornada pelo acoplamento vibrônico, durante o qual ocorre o movimento de encurtamento e alongamento das ligações que, momentaneamente, quebra o centro de inversão da molécula, deixando seus orbitais sem paridade e permitindo a excitação eletrônica. A regra de spin é flexibilizada pelo acoplamento spin-órbita e tem sua intensidade diretamente proporcional ao número atômico elevado à quarta potência.

Complexos de metais de transição apresentam uma vasta gama de tipos de transições possíveis, o que resulta em espectros de UV-Vis complexos. As transições podem ser do tipo d-d, transferência de carga metal-ligante (MLCT, do inglês *metal*

ligand charge transfer), transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês *ligand metal charge transfer*),) e transferência de carga ligante-ligante (LLCT, do inglês *ligand ligand charge transfer*),) ou intraligante (IL). Em complexos octaédricos, do grupo de ponto O_h , as transição d-d ocorrem entre os orbitais t_{2g} e e_g e são caracterizadas por um baixo valor de coeficiente de absorção molar devido à regra de Laporte,. Já as transferências de carga podem apresentar ϵ na ordem de até $50000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pois é possível que passem em ambas as regras de seleção (ALAN K. BRISDON, 1998).

2.3 PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO-RADIATIVOS

Após a excitação eletrônica, a molécula se encontra em um estado excitado instável e deve retornar ao estado fundamental. Isso pode acontecer por meio de processos radiativos e não-radiativos, sendo que os radiativos são aqueles em que a desexcitação, denominada de decaimento, ocorre com emissão de luz. Já as vias não-radiativas são, por exemplo, as transferências de energia intramoleculares, mudanças conformacionais e isomerizações. Além de processos intermoleculares como formação de excímeros e exciplexos (SIEBRAND, 1976). Essas vias não-radiativas competem com as radiativas, o que diminui a eficiência da quantificada pelo seu rendimento quântico (Φ), é definida como a razão entre fótons emitidos e absorvidos por uma molécula (Equação 2). Esse é um parâmetro importante para OLEDs e também pode ser calculado a partir das constantes de primeira ordem dos diferentes processos de decaimento, presentes em uma relaxação molecular. Como mostra a Equação 3, na qual k_{nr} e k_r são, respectivamente, as constantes de decaimento não-radiativo e radiativo (WONG; BÜNZLI; TANNER, 2020).

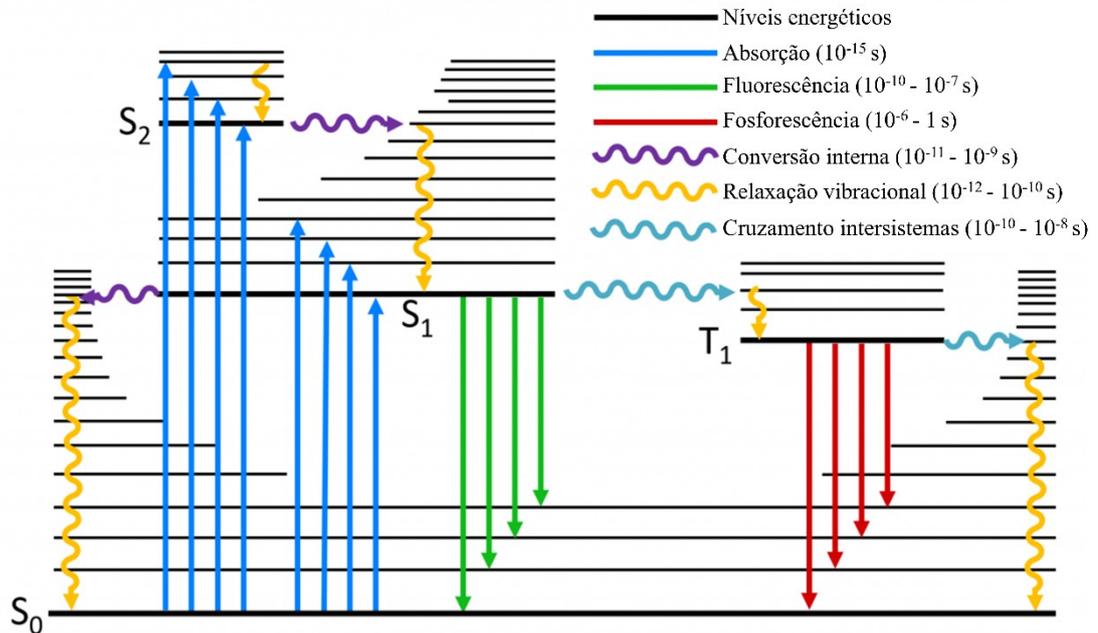
$$\phi(\lambda) = \frac{n^\circ \text{ fótons emitidos}}{n^\circ \text{ fótons absorvidos}} \quad (2)$$

$$\phi(\lambda) = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} \quad (3)$$

Caso uma molécula possua vias de decaimento radiativo, isso pode acontecer por alguns caminhos, como fluorescência, fosforescência ou uma fluorescência atrasada. Esses três fenômenos são percebidos a olho nu pelo seu brilho, mas o

processo quântico que leva ao decaimento radiativo é particular para cada um dos casos. O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 1) é uma ferramenta didática e auxilia no entendimento desses fenômenos.

Figura 1 - Diagrama de Perrin-Jablonski



Adaptado de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)

É convencional dizer que a molécula, após a excitação eletrônica, encontra-se em um estado de spin com multiplicidade do tipo singleto, em um estado vibracional e eletrônico excitado. Após alcançar esse estado excitado, o elétron decai até o estado vibracional neutro do primeiro estado eletrônico excitado do tipo singleto, o S₁, por meio da conversão interna. Se o elétron decair radiativamente do estado singleto excitado (S₁) para o fundamental (S₀), configura-se a fluorescência. Esse é o processo com menor tempo de vida dos apresentados aqui, em torno de 10⁻¹⁰ e 10⁻⁷ s.

A mudança na multiplicidade do spin de uma molécula é um processo proibido pela regra de seleção de spin, mas é observado em algumas classes de compostos por meio do cruzamento intersistemas (ISC, do inglês *intersystem crossing*) entre estados singleto (S_n) e tripleto (T_n). Esse processo de inversão é possibilitado devido ao acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês *spin-orbit coupling*), facilitado pela presença de átomos pesados.

Então, quando o elétron sofre ISC para um estado tripleto e decai radiativamente para um estado de diferente multiplicidade, por exemplo, entre o T₁ e S₀, tem-se a fosforescência. Como o elétron 'gasta' tempo para realizar o ISC, e a

transição $T_1 \rightarrow S_0$ é lenta por também ser proibida, a fosforescência tem um tempo de vida maior, situado entre 10^{-6} e 1s. A emissão da fosforescência possui maior comprimento de onda do que a da fluorescência, pois o estado T_1 apresenta menor energia que o S_1 .

Existem moléculas que exibem um perfil de emissão característico de fluorescência, mas com um tempo de vida acima do esperado. Tais moléculas emitem por um processo denominado de fluorescência atrasada, que pode ser decorrente de dois processos, a fluorescência termicamente ativada (TADF) e aniquilação tripleto-tripletto (TTA, do inglês, *triplet-triplet annihilation*).

2.3.1 Fluorescência atrasada termicamente ativada

Em moléculas nas quais a diferença energética entre os estados S_1 e T_1 ($\Delta E(S_1-T_1)$) é suficientemente pequena, pode acontecer um cruzamento intersistemas veloz, na ordem de picosegundos, seguido de uma repopulação dos estados singletto, por um ISC reverso, e decaimento radiativo a partir do estado S_1 .

A TADF tem essa denominação pois sua emissão apresenta o mesmo perfil de uma fluorescência imediata, ou *prompt*, porém com um tempo de decaimento elevado. Além disso, a energia necessária para o cruzamento intersistemas reverso (rISC, do inglês *reversed intersystem crossing*) é obtida através da energia térmica do meio. Conseqüentemente, a TADF é aniquilada pela diminuição de temperatura, que resulta no isolamento dos estados tripletos e no favorecimento da fosforescência. Essa dependência pode ser ilustrada pela Equação 4, que mostra como a taxa de rISC, um dos processos chave que possibilita a TADF, é dependente da temperatura.

$$k_{rISC} = A \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{K_B T}\right) \quad (4)$$

Existem certos pré-requisitos para que um sistema tenha a emissão preferivelmente por TADF. Para isso, é importante que a $\Delta E(S_1-T_1)$ seja inferior a 1050 cm^{-1} (UOYAMA et al., 2012), que o meio forneça a energia térmica ($= K_B T$) necessária para a ativação do processo e que o tempo de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ seja longo. A disposição dos orbitais de fronteira também é de grande importância indireta, pois uma baixa sobreposição entre o HOMO e LUMO é um fator que promove a redução do valor de $\Delta E(S_1-T_1)$ (SKAISGIRIS et al., 2022).

Apesar dessa importância de um pequeno desdobramento entre S_1 e T_1 , existe um dilema ao seu redor. Uma baixa sobreposição dos orbitais de fronteira leva à um pequeno $\Delta E_{(S_1-T_1)}$, essencial para a população térmica do S_1 . Em contrapartida, isso também leva a uma pequena força de oscilador entre S_0 e S_1 e, conseqüentemente, um valor pequeno de constante de decaimento radiativo, acarretando elevado de tempo de vida, já que $k_r = \frac{1}{\tau}$ (HAMZE et al., 2019).

O modelo de TADF proposto por McMillin considera dois estados excitados, S e T, em rápido equilíbrio térmico, e o estado tripleto, com longo tempo de vida, atua como um reservatório de éxcitons (BLASKIE; MCMILLIN, 1980). A Equação 5 mostra a correlação entre o tempo de vida observado de moléculas com TADF e os parâmetros de taxa de decaimento do estado S_1 e T_1 ($k(S_1)$ e $k(T_1)$, respectivamente), a separação energética entre S_1 e T_1 ($\Delta E_{(S_1-T_1)}$) e temperatura. O decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow T_0$ estão, respectivamente, relacionados com os fenômenos de TADF e fosforescência. A partir de dados de tempo de decaimento observado em uma ampla faixa de temperatura, é possível fazer um ajuste com a Equação 5 para obtenção dos valores de $k(T_1)$, $k(S_1)$ e $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ (YERSIN, 2007).

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{K_B T}\right)}{3k(T_1) + k(S_1) \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{K_B T}\right)} \quad (5)$$

O tempo de vida da TADF ($\tau_{TADF} = \frac{1}{k_{TADF}}$) é dependente das constantes de decaimento dos processos radiativos e não-radiativos, além do cruzamento intersistemas direto e inverso, de acordo com a Equação 6 (WONG; ZYSMAN-COLMAN, 2017).

$$\frac{1}{\tau_{TADF}} = k_{nr}^T + \left(1 - \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}\right) k_{rISC} \quad (6)$$

É possível mensurar as contribuições individuais das emissões por TADF e fosforescência ao aplicar as Equações 6 e 7. Para isso, faz-se necessário utilizar os dados do ajuste da Equação 5, aliado às medidas de rendimento quântico a temperatura ambiente e a 80 K. . Já I_{Tot} se refere à intensidade de emissão total de uma molécula, $I(T_1)$ e $I(S_1)$ às intensidades de fosforescência e de TADF,

respectivamente, e $g(T_1)$ e $g(S_1)$ são os fatores de degenerescência dos estados excitados.

$$\frac{I(T_1)}{I_{tot}} = \left[1 + \frac{\phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)g(S_1)}{\phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)g(T_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{K_B T}\right) \right]^{-1} \quad (7)$$

$$\frac{I(S_1)}{I_{tot}} = 1 - \left[1 + \frac{\phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)g(S_1)}{\phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)g(T_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{K_B T}\right) \right]^{-1} \quad (8)$$

2.4 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

Os diodos orgânicos emissores de luz, os OLEDs, são fontes luminosas utilizadas em telas de dispositivos como televisores e smartphones. As primeiras telas OLED foram inseridas no mercado consumidor em 2003 pela Kodak e, desde então, a tecnologia sofreu grandes avanços e hoje em dia ela compete com as telas de cristal líquido (LCD, do inglês *liquid crystal display*).

Telas de OLEDs não necessitam de uma luz de fundo, o que faz com tenham um consumo energético reduzido, uma cor preta mais genuína e a possibilidade de *displays* mais finos. Além disso, eles apresentam maior resolução, cores mais contrastadas e possibilidade de produção de dispositivos flexíveis (HONG et al., 2021)).

Apesar de suas vantagens, a ciência dos OLEDs ainda precisa de alguns afim de que essa tecnologia permeie mais o dia-a-dia da população. Os dispositivos OLED construídos até hoje são sensíveis à umidade e ao oxigênio e, portanto, requerem um ambiente de produção altamente controlado. Caso contrário, apresentarão um tempo de vida reduzido, o que é inviável para o desenvolvimento de um produto (SUDHEENDRAN SWAYAMPRAHA et al., 2021).

As telas de OLED também possuem diversos parâmetros que devem ser controlados para garantir a maior longevidade do aparelho, como a porosidade dos eletrodos metálicos, diferenças de potencial necessária para que luz seja gerada e migração de íons dos eletrodos para a camada orgânica emissora.

Portanto, para que as telas de OLED tenham competitividade dentro do mercado é necessário que exista o desenvolvimento de diodos com emissão na cor vermelho, verde e azul (RGB), com alta pureza de cor e longo tempo de vida. O problema acerca dos OLEDs vermelhos e verde já foi estudado e, em certa parte, resolvido, deixando o foco nos diodos azuis. A luz na região do azul do espectro

visível, especialmente do azul profundo, é altamente energética e leva a problemáticas de baixa estabilidade e tempo de vida reduzido (LEE et al., 2019).

2.4.1 Estrutura

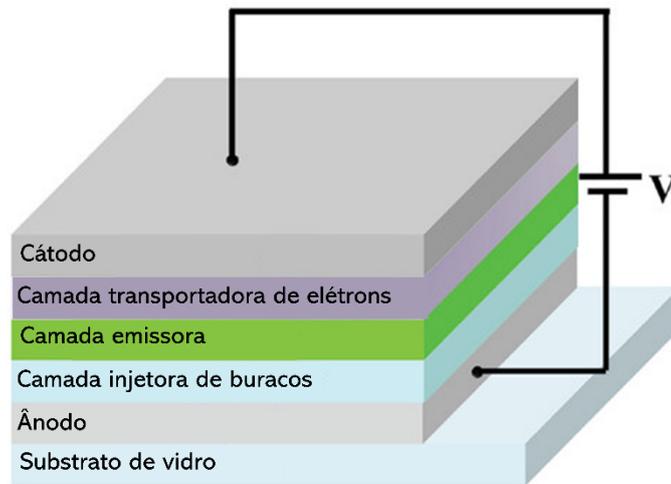
Os OLEDs possuem uma arquitetura básica constituída por uma ou mais camadas emissoras de um semicondutor orgânico sanduichada entre duas camadas de eletrodos, sendo uma delas transparente. Usualmente, a construção de um OLED se inicia com um substrato de vidro ou plástico, no qual foi depositado óxido de índio e estanho (ITO), que cumpre a função de um anodo transparente, por onde a luz produzida será extraída.

Acima do anodo é depositada a camada orgânica emissora, por meio de deposição a vapor ou à base de solução. Essa pode ser composta por múltiplas camadas de materiais puros ou blendas, dependendo da metodologia de fabricação escolhida e do resultado esperado para o dispositivo. Os compostos destinados à camada emissora devem possibilitar o transporte de cargas (elétrons e buracos) e a emissão de luz com alta eficiência. Para tal, podem ser empregados moléculas pequenas, polímeros e/ ou compostos organometálicos (NUYKEN et al., 2006a).

A última camada é destinada ao catodo. Para esse eletrodo, utiliza-se um metal com uma baixa função de trabalho, como cálcio, bário ou até alumínio, que é depositado na camada orgânica via evaporação térmica (CAO et al., 1999).

Atualmente existem arquiteturas de OLEDs mais complexas que permitem que os diodos apresentem mais emissão em menores potenciais de funcionamento e, conseqüentemente, maior tempo de vida (Figura 2). Uma dessas possibilidades é o formato de multicamadas, na qual são depositadas camadas de injeção e transporte de cargas entre os eletrodos e a camada emissora (KWON; PODE, 2011)

Figura 2 - Estrutura de um OLED multicamadas



Adaptado de SUDHEENDRAN SWAYAMPURABHA et al., 2021

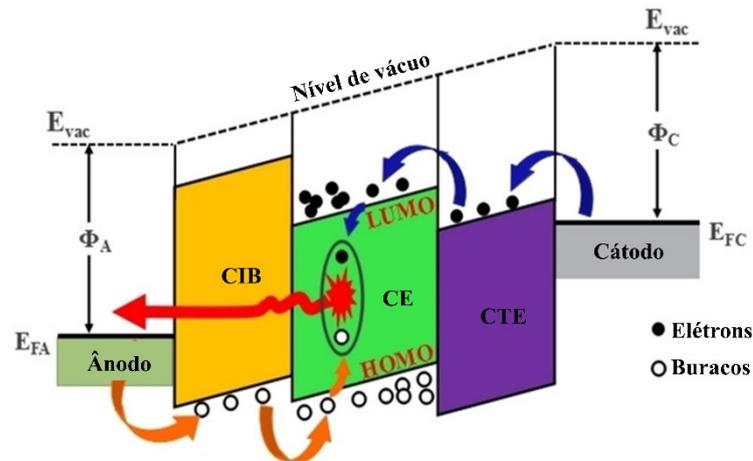
Ao escolher os materiais que podem vir a compor um OLED, é essencial se atentar aos níveis energéticos de cada uma das camadas, para que sejam congruentes entre si e capazes de proporcionar um dispositivo com alta eficiência (YADAV et al., 2020). O alinhamento adequado dos orbitais é essencial para evitar efeitos como perda de eficiência, processos de degradação e alargamento da banda de emissão (LU et al., 2018).

2.4.2 Mecanismo de funcionamento

Os OLEDs são dispositivos emissores que têm a fonte da sua excitação na eletroluminescência, ou seja, dependem da aplicação de uma diferença de potencial.

É possível dividir os processos por trás do funcionamento dos diodos orgânicos, desde a aplicação de um potencial até a emissão de luz em 4 etapas: injeção, transporte de cargas, recombinação de éxciton e emissão. A Figura 3 auxilia na compreensão desses processos.

Figura 3 - Diagrama demonstrando o mecanismo de funcionamento de um OLED multicamadas. CIB é a camada injetora de buracos, CE é a camada emissora, e CTE é a camada transportadora de elétrons



Adaptado de LIAN et al., 2019

Inicialmente, a aplicação de tensão entre os dois eletrodos causa a injeção de elétrons pelo catodo e buracos pelo anodo. Os elétrons se movimentam pelo LUMO e os buracos através do HOMO dos materiais orgânicos. Os portadores de carga seguem o fluxo na direção de seus respectivos eletrodos opostos e podem se encontrar no meio do caminho, na zona de recombinação, formando éxcitons (Figura 3). Estatisticamente, a cada 4 éxcitons formados, 1 será singleto e 3 serão tripleto. Os éxcitons sofrem decaimento, podendo ser do tipo radiativo, que causa a emissão de luz. Vale lembrar que o decaimento radiativo do estado tripleto é proibido pela regra de spin (RONDA, 2007).

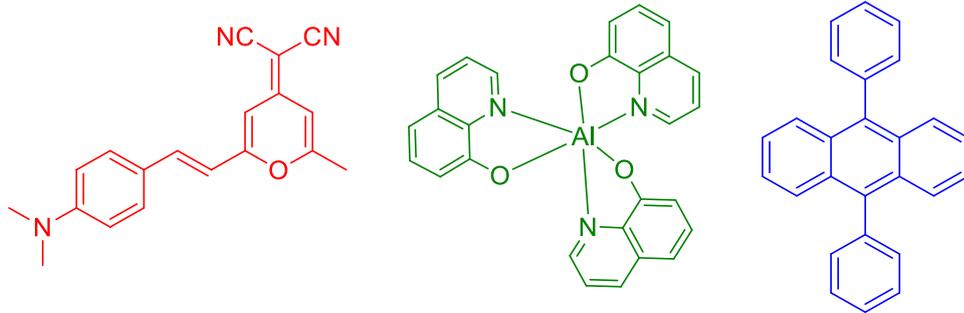
A arquitetura de multicamadas é interessante pois as camadas injetoras e transportadoras de elétrons e buracos reduzem as barreiras de injeção e facilitam o transporte dos portadores de carga para que a recombinação ocorra na região central da camada emissora, suprimindo a presença de éxcitons nos eletrodos (NUYKEN et al., 2006b).

As pesquisas voltadas ao desenvolvimento dos OLEDs se iniciaram nos anos 80 e, desde então, passou por diferentes fases que são divididas em três gerações, dependendo do mecanismo de geração de luz pela camada emissora:

- 1) A primeira geração, exemplificada na Figura 4, é composta de moléculas fluorescentes, nas quais o decaimento radiativo ocorre entre os níveis S_1 e S_0 . Pela estatística da geração de éxcitons através da

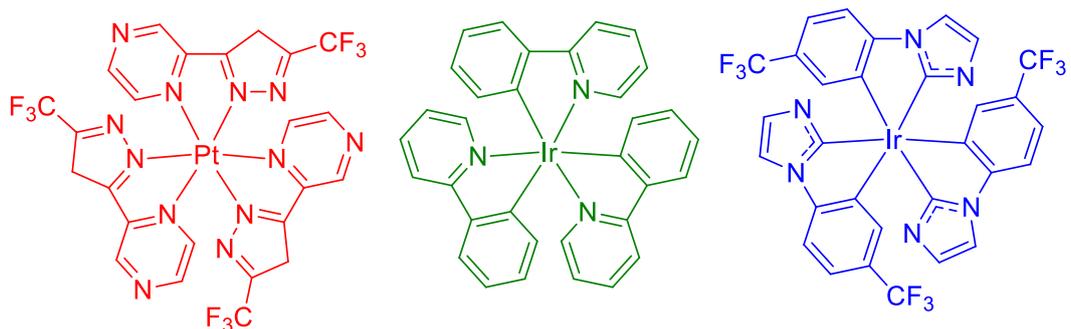
eletroluminescência, apenas 25% dos éxcitons formados são capazes de sofrer esse decaimento, e o rendimento quântico máximo para os OLEDs dessa geração é de 5%.

Figura 4 - Estrutura de emissores da 1ª geração de OLEDs



- 2) A segunda geração de OLEDs (Figura 5) tem o objetivo de utilizar os 75% de éxcitons tripleto formados. Isso foi obtido por meio de complexos de metais pesados, como irídio, platina e ouro, que possuem acoplamentos spin-órbita significantes e, com isso, o decaimento do estado T_1 para o S_0 tem uma maior permissibilidade, assim como também o cruzamento intersistemas do S_1 para o T_1 . Dessa forma, nessa geração há a possibilidade de utilizar 100% dos éxcitons formados.

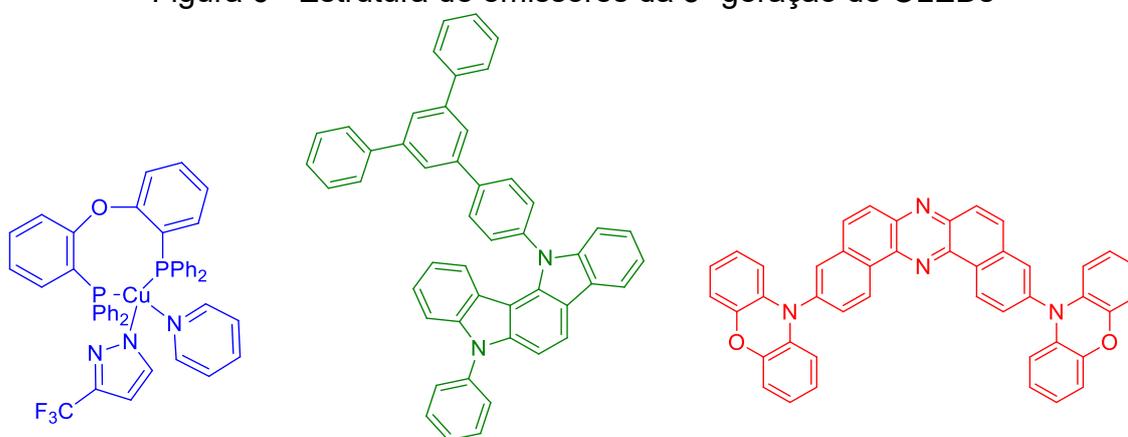
Figura 5 - Estrutura de emissores da 2ª geração de OLEDs



- 3) A terceira geração de OLEDs (Figura 6) é baseada em moléculas emissoras via mecanismo de TADF. Esse processo emissivo permite a utilização teórica de 100% dos éxcitons produzidos, sem a necessidade de metais pesados e pouco abundantes, que dificultam a produção e elevam os custos dos dispositivos. Elementos com elevados acoplamentos spin-

órbita não são essenciais, tendo em vista que a transição $S_1 \rightarrow S_0$ já é permitida por spin. As moléculas desenvolvidas para essa geração muitas vezes envolvem porções doadoras e aceptoras próximas e com um ângulo de torção entre si, que possibilita interações intramoleculares que levam a diminuição da energia entre o S_1 e o T_1 (ENDO et al., 2011). Outros sistemas visados são os organometálicos com centro de Cu(I), de configuração d^{10} . Complexos heterolépticos de Cu(I) são estudados como potenciais OLEDs com coloração azul profundo e elevados tempos de vida (DEATON et al., 2010).

Figura 6 - Estrutura de emissores da 3ª geração de OLEDs



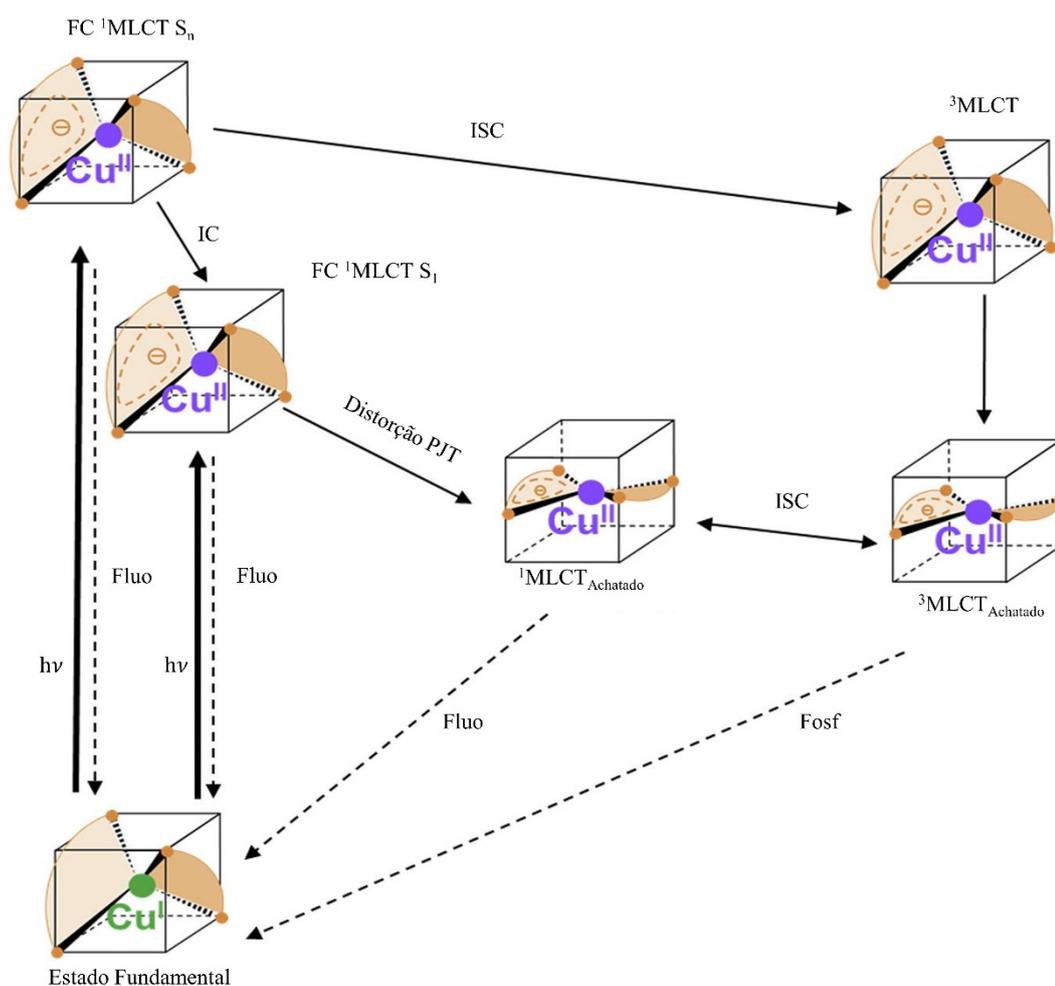
2.5 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE (I)

O cobre é um metal da primeira linha dos metais de transição e, em seu estado de oxidação 1, possui uma distribuição eletrônica d^{10} . Ele forma compostos de coordenação, tipicamente formando quatro ligações, com uma geometria tetraédrica ou tetraédrica distorcida (HOUSECROFT; CONSTABLE, 2021; SANDRONI; PELLEGRIN; ODOBEL, 2016).

Após a excitação eletrônica, complexos de Cu (I) migram para um estado excitado de Franck-Condon FC $^1MLCT S_n$, com o centro metálico oxidado com 9 elétrons na camada 3d (Figura 7). A partir desse estado, alguns desdobramentos são possíveis. O estado FC 1MLCT pode sofrer conversão interna até o estado singlete excitado de menor energia (S_1), onde o complexo sofre um achatamento da sua geometria, devido ao efeito de Jahn-Teller (1MLCT achatado). O estado 1MLCT pode tanto decair radiativamente ao estado fundamental ou sofrer cruzamento intersistemas para o estado tripleto (3MLCT achatado), porém esse processo é pouco favorecido pois a geometria achatada diminui a contribuição do SOC para o ISC. O 3MLCT

achatado também pode ser populado pela conversão rápida do FC $^1\text{MLCT } S_n$. O rISC pode ocorrer entre os estados distorcidos $^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$, seguindo de um decaimento radiativo para o estado fundamental S_0 , que é um processo de fluorescência atrasada (SANDOVAL-PAUKER; SANTANDER-NELLI; DREYSE, 2022; ZHANG et al., 2018).

Figura 7 - Geometria de complexos de Cu (I) nos seus estados excitados



Adaptado de ZHANG et al., 2018

A geometria achatada dos estados excitados de complexos de Cu(I) é uma consequência da configuração d^9 no estado excitado e abre espaço para que nucleófilos presentes no meio ataquem o centro metálico oxidado, convertendo-o em um exciplexo com 5 átomos coordenantes, acarretando em supressão na emissão (NAU, 2011). Estratégias de desenho de moléculas com ligantes volumosos ou com

mais de um sítio de coordenação, que dão um alto nível de rigidez, são úteis para contornar tal problema (CUTTELL et al., 2002).

OLEDs com complexos de Cu(I) em suas camadas emissivas pertencem à terceira geração. Metais d^{10} como o Cu(I) e Ag(I) podem ser emissores por TADF, caso seus orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, sejam espacialmente separados, fazendo com que ocorra pouca interação entre eles, o que leva à diminuição da distância energética entre os estados S_1 e T_1 ($\Delta E(S_1-T_1)$) (CHEN et al., 2015; PETERSON et al., 2022). A localização dos orbitais de fronteira pode ser ajustada pelos ligantes complexados ao centro metálico (ALABBAD et al., 2019; AVILOV et al., 2007).

No caso dos complexos de Cu(I), eles tendem a apresentar estados de MLCT de baixa energia com caráter de 1MLCT e 3MLCT . Como consequência, ocorre uma separação de cargas entre o estado fundamental e o excitado, o que causa uma pequena região de interação de troca e leva à um pequeno desdobramento singlete-triplete (SZABO, 1989).

Complexos de haletos de Cu(I) são comuns nos estudos para aplicação em OLEDs por sua síntese simples e o efeito dos halogênios no aumento do SOC, favorecendo os processos de inversão de spin. O iodo é particularmente interessante pois, além de alto número atômico, seus complexos organometálicos apresentam uma estabilidade satisfatória em ambientes oxidantes e um alto rendimento quântico (RAVARO; ZANONI; DE CAMARGO, 2020).

Na literatura recente, é possível encontrar compostos de coordenação com centro metálico de Cu(I) com diversos tipos de ligantes, estruturas e com emissões capazes de abranger todo o espectro visível. Porém muita da atenção em relação à essa classe de complexos está voltada àqueles que apresentam luminescência na região do azul advinda de uma TADF, já que são vistos como uma das possibilidades de se obter OLEDs azuis com alta estabilidade e baixo custo de produção a partir de substância abundantes (GAO et al., 2022; LIM et al., 2020; MONKMAN, 2021).

Um dos maiores desafios a serem superados nos estudos de complexos de Cu(I) para aplicação na optoeletrônica orgânica é a sua estabilidade. A dissociação dos complexos é evitada pela inserção de ligantes que se liguem de forma eficiente ao cobre (I), como no caso de ligantes derivados da fosfina (MÜLLER, 2019). A ligação Cu-N não é favorecida devido ao fato do metal e do nitrogênio terem caráter macio e duro, respectivamente. Apesar disso, estudos de estruturas eletrônicas confirmam que

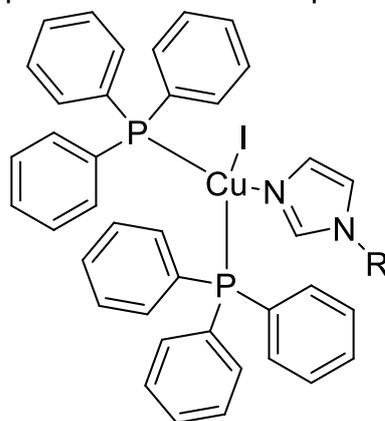
os derivados de imidazol formam ligações estáveis com o cobre por serem fortes doadores de densidade eletrônica (FANG et al., 2017; LIU; FANG; LI, 2018).

Uma outra problemática dessa classe de compostos é a distorção de Jahn-Teller que ocorre após a ocupação eletrônica de estados MLCT e que reduz drasticamente o rendimento quântico das moléculas. Existem duas soluções para contornar essa questão: complexar o Cu(I) com ligantes bidentados ou funcionalizar os ligantes com substituintes volumosos, que reduzam os graus de liberdade de movimentação molecular (FERRARI et al., 2021).

Adicionalmente, complexos de Cu(I) heterolépticos, de estrutura [CuI(N)(P)], são favoráveis em relação aos complexos homolépticos, do tipo [CuI(N)(N)], pois o caráter retirador de elétrons de grupos derivados da fosfina enfraquece a doação Cu→N e causa um aumento da energia emitida pelas moléculas ao retornar do estado excitado (ARMAROLI et al., 2007).

Apesar da grande quantidade de artigos publicados sobre o estudo de emissores de Cu(I) para aplicação em OLEDs, ainda há espaço para trabalhos como este, que ajudem a aprofundar os conhecimentos acerca das relações entre as estruturas e as propriedades fotofísicas e de estabilidade desses complexos. Mais especificamente, nesta dissertação, o objetivo é analisar os efeitos da adição de cadeias alquílicas de diferentes comprimentos e volumes em ligantes imidazol empregados na produção de complexos de Cu(I). Além disso, procura-se avaliar o desempenho emissivo de complexos com ligantes de fácil acesso e baixo custo de produção e/ou aquisição. Na Figura 8 está um complexo representativo dos sintetizados neste trabalho.

Figura 8 - Molécula representativa dos complexos de Cu(I) sintetizados



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é sintetizar uma série de complexos heterolépticos de Cu(I) inéditos, estudar suas propriedades estruturais, térmicas, fotoquímicas e fotofísicas, com enfoque na investigação do fenômeno da fluorescência atrasada termicamente ativada desses materiais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejar e sintetizar os complexos de Cu(I) com os ligantes trifenilfosfina e alquilimidazóis.
- Caracterizar a estrutura e a pureza dos materiais obtidos pelas técnicas de IV, RMN, DRX e CHN.
- Averiguar a estabilidade térmica e fotoquímica dos complexos pelas técnicas de TGA e voltametria cíclica.
- Investigar os processos fotofísicos acerca das moléculas com métodos de absorção, emissão, rendimento quântico e espectros de decaimento, tanto em solução quanto em filmes finos e pó.
- Correlacionar os resultados obtidos e suas análises com as estruturas das moléculas sintetizadas e discuti-las em termos de suas aplicações em OLEDs

4 SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais utilizados para as sínteses, purificações e caracterizações foram obtidos de fontes comerciais (Aldrich, Merck, Acros, Vetec) e utilizados sem purificações prévias.

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) dos ligantes e complexos foram realizados com um espectrofotômetro modelo Alpha, da marca Bruker, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

As amostras foram previamente secas em uma estufa à vácuo, à 40°C durante 6 horas e prensadas com brometo de potássio, KBr.

4.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram adquiridos em um espectrômetro modelo AVANCE DRX 200 Hz marca Bruker, enquanto os de ^{31}P foram obtidos com um equipamento de mesmo modelo, mas de 400 Hz, ambos disponíveis na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

Para os precursores e ligantes, foi empregado clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente, enquanto que diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) foi usado para os complexos. Os deslocamentos químicos (δ) descritos são relativos ao padrão interno empregado em cada caso, e apresentados em ppm.

O tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$ ppm) foi utilizado como padrão interno para os espectros de ^1H e ^{13}C e o ácido fosfórico (H_3PO_4 , $\delta = 0$ ppm) para os de ^{31}P .

4.2.3 Análise elementar de C, H e N (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos foram averiguados com um analisador elementar CHNS/O modelo 2400 Série II da marca PerkinElmer, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

As amostras foram previamente secas, para remoção de solvente residual, em uma estufa à vácuo, à 40°C, durante 6 horas.

4.2.4 Difractometria de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas foram elucidadas a partir de monocristais dos complexos, com o difratômetro modelo APEX II DUO marca Bruker, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, com um tubo de molibdênio como fonte de radiação e monocromador de grafite.

Para a formação dos monocristais, foi utilizada a técnica de difusão lenta por evaporação de éter dietílico em uma solução saturada dos complexos dissolvidos em clorofórmio.

4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) dos complexos foi realizada com um equipamento modelo TGA-50 marca Shimadzu, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Aqueceu-se cerca de 5mg das amostras entre 30 e 900 °C, a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de N₂ de 50 mL/min como gás de arraste.

As amostras foram previamente secas, para remoção de solvente residual, em uma estufa à vácuo, à 60 °C, durante 6 horas.

4.2.6 Medidas eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos foram obtidas com um potenciostato PGSTAT302N, da marca Autolab. Utilizou-se um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo suporte de platina e contra eletrodo do grafite. As medidas foram feitas em uma solução 2×10^{-3} mol.L⁻¹ dos complexos em diclorometano, juntamente com um eletrólito suporte, o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio. Os potenciais obtidos no voltamograma foram corrigidos em relação ao do ferroceno (GAGNE; KOVAL; LISENSKY, 1980).

Os potenciais de oxidação (E_{ox}) foram extraídos do voltamogramas a partir da interseção da curva primeira derivada com o eixo x (ESPINOZA et al., 2019).

Utilizou-se as equações 9 e 10 (CARDONA et al., 2011) para a determinação da energia dos estados HOMO e LUMO a partir da técnica da voltametria cíclica, utilizando o par do ferroceno (Fc/Fc⁺) como padrão interno. A equação 11 pode ser aplicada em processos irreversíveis, onde se observa apenas a oxidação ou redução. Nela, insere-se o *band gap* óptico, obtido das curvas de absorção em solução.

$$E_{HOMO} = -(E_{onset,ox\ vs\ Fc/Fc^+} + 5,1)(eV) \quad (9)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{onset,red\ vs\ Fc/Fc+} + 5,1)(eV) \quad (10)$$

$$E_{band\ gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (11)$$

4.2.7 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos ligantes e complexos foram obtidas com um espectrômetro modelo USB4000 marca Ocean Optics acoplado à fibra óptica de 50 μm e lâmpada de halogênio e deutério modelo DH-2000 modelo Ocean Optics, no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) – UFSC.

Foram obtidos os espectros em solução, utilizando 2 mL de soluções entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L em clorofórmio, em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

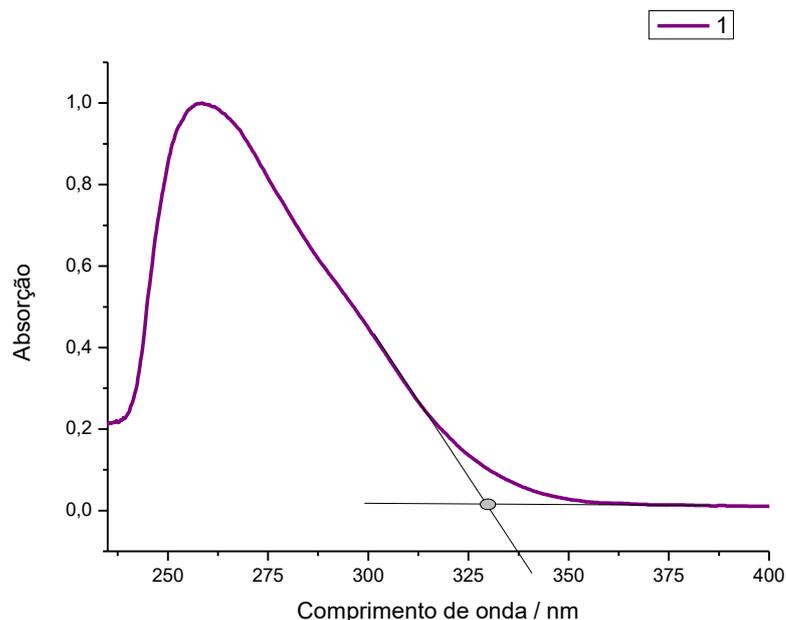
Os filmes utilizados nas análises foram depositados pela técnica de *blade coating*. Foram depositados 20 μL de uma solução $10\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dos complexos em clorofórmio sobre um substrato de quartzo.

Para a obtenção dos valores de coeficiente de absorção molar (ϵ) se utilizou o espectrômetro UV-2600i, da marca Shimadzu. Primeiramente foi preparada uma solução dos complexos **1-5** em clorofórmio de concentração 2×10^{-5} mol.L⁻¹ e a absorção foi aferida para os máximos das bandas de MLCT e IL. Em seguida, foram adicionados 50 μL de solvente e os valores foram novamente aferidos. Esse processo foi repetido para a obtenção de uma curva linear de intensidade de absorção em função da concentração. Os dados foram ajustados e a equação da reta foi comparada à Equação 1 para o cálculo de ϵ .

O *band gap* óptico foi determinado a partir do *onset* das curvas de absorção em solução, como ilustrado na Figura 9. A energia do gap é calculada utilizando a equação 12, onde λ é o comprimento de onda da interseção entre as linhas tangentes à banda de absorção de menor energia e a linha base.

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (12)$$

Figura 9 - Método utilizado para a determinação do *band gap* óptico



Por conta de falta de condições experimentais para a determinação da absorção em pó, foi feita a medida de excitação das amostras sólidas utilizando o fluorímetro F700, da marca Hitachi no Laboratório do Grupo de Pesquisa e Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM3) – UFSC. Os materiais foram depositados sobre um substrato de quartzo e fixados com um pequeno volume de solvente. Foi feita a captação da emissão no comprimento de onda de sua máxima intensidade.

4.2.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos com o fluorímetro F7000, da marca Hitachi no Laboratório do Grupo de Pesquisa e Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM3) – UFSC.

Para as medidas em solução, utilizou-se 2 mL de solução 10^{-5} mol.L⁻¹ em cloforórmio, em uma cubeta de quartzo com as 4 faces polidas e dimensões de 1 cm x 1 cm. As soluções foram excitadas em seus máximos de absorção.

Para as medidas em estado sólido, uma pequena quantidade do material foi depositada sobre um substrato de quartzo e fixado com uma gota de solvente.

4.2.9 Rendimento quântico absoluto

Os valores de rendimento quântico absoluto foram medidos para os materiais em pó a 298 e 77 K. Foi utilizado o espectrofotômetro de rendimento quântico absoluto modelo c9920-02G da marca Hamamatsu Photonics, que possui fonte de luz de

xenônio de 150W, no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) – UFSC. Utilizou-se uma cubeta cilíndrica de quartzo com tampa como porta amostra.

Para as medidas a 77K, usou-se um criostato de nitrogênio líquido, onde climatizou-se as amostras durante 15 minutos antes de cada medida. O valor apresentado é a média entre 3 medidas.

4.2.10 Espectroscopia de emissão resolvida no tempo

Os experimentos das curvas de decaimento das emissões resolvidas no tempo entre 77 K e 298 K foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) – UNICAMP. Os dados foram obtidos com a técnica de TCSPC (do inglês *Time-correlated single photon count*) com uma contagem entre 5000 e 10000, com um espectrofotômetro FL3-22-iHR320, da marca Horiba Scientific. A excitação foi feita por meio de uma lâmpada de xenônio pulsada de 150 W com monocromador acoplado. O resfriamento das amostras foi obtido com um estágio de resfriamento THMS600 de nitrogênio líquido, da marca Linkam. Antes de cada medida, as amostras foram equilibradas durante 15 minutos na temperatura necessária. Para as curvas de decaimento não-exponencial, foi utilizada a Equação 13 para a determinação do tempo de vida médio.

$$\tau = \frac{\sum_i \tau_i^2 A_i}{\sum_i \tau_i A_i} \quad (13)$$

4.2.11 Medidas com limite de tempo – iCCD

Os espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos no Laboratório do Organic Electroactive Research Group – University of Durham. O espectrofotômetro utiliza um laser pulsado de Nd:YAG, de comprimento de onda de 355 nm e pulso com duração aproximada de 150 ps. A emissão é captada por uma câmera sensível de dispositivo acoplado de carga intensificada (iCCD), da marca Stanford Computer Optics com 200 ps de resolução. A câmera e o laser são sincronizados. Os espectros são obtidos com auxílio do software de controle da câmera, o 4 Picos software.

4.2.12 Modelamento teórico

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa gratuito ORCA (versão 5.0.3) empregando a teoria do funcional de densidade (NEESE, 2018). O funcional de correlação e troca utilizado foi o PBE0 (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996a, 1996b), o qual demonstrou ter boa exatidão na descrição dos complexos de Cu(I) dentro de um conjunto de métodos testados (B3LYP, PBE0, M06 e ω B97X). As otimizações da geometria para os complexos de Cu(I) foram realizadas utilizando conjunto de funções de base gaussianas ZORA-def2-TZVP para o átomo de Cu(I), old-ZORA-TZVP para o átomo de I e ZORA-def2-TZVP (-f) para os demais átomos, todas desenvolvidas por Ahlrichs (SCHÄFER; HUBER; AHLRICH, 1994; WEIGEND; AHLRICH, 2005) e usando o método escalar-relativístico ZORA para explicar os efeitos relativísticos (PANTAZIS et al., 2008). A correção (se existir) de dispersão D3 desenvolvida por Grimme foi empregada em conjunto com o esquema de amortecimento BJ (GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). O algoritmo RIJCOSX (IZSÁK; NEESE, 2011; IZSÁK; NEESE; KLOPPER, 2013), foi empregado para acelerar a resolução das integrais de quatro centros, usando a aproximação da resolução de identidade para a porção de Coulomb (RIJ), e a da cadeira de esferas para a de troca de Fock (COSX). O RIJ requer a especificação de uma base auxiliar para a porção de Coulomb (Def2/J) e um grid de integração numérico para a parte de troca (DefGrid-2) (HELMICH-PARIS et al., 2021). As possíveis estruturas resolvidas por difratometria de raios-X serão utilizadas como preparação inicial e os critérios de convergência do SCF e da geometria serão tidos como “Very tight”. Todas as geometrias foram confirmadas como sendo mínimo local pela ausência de valores imaginários na matriz Hessiana em cálculos de frequências harmônicas.

A teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês time-dependent density functional theory) (PETRENKO; KOSSMANN; NEESE, 2011) foi empregada utilizando a geometria de equilíbrio (S0) incluindo o número mínimo de excitações singleto-singleto de menor energia para reproduzir o espectro de absorção na região do UV-Vis. Neste caso o mesmo protocolo de cálculo acima citado foi utilizado e para incluir os efeitos do solvente, nestes cálculos foi utilizado o método de “linear response conductor-like polarizable continuum model” (LR-CPCM) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). Nesta abordagem, o solvente clorofórmio, é representado por um dielétrico polarizável contínuo. Os elementos de matriz do SOC

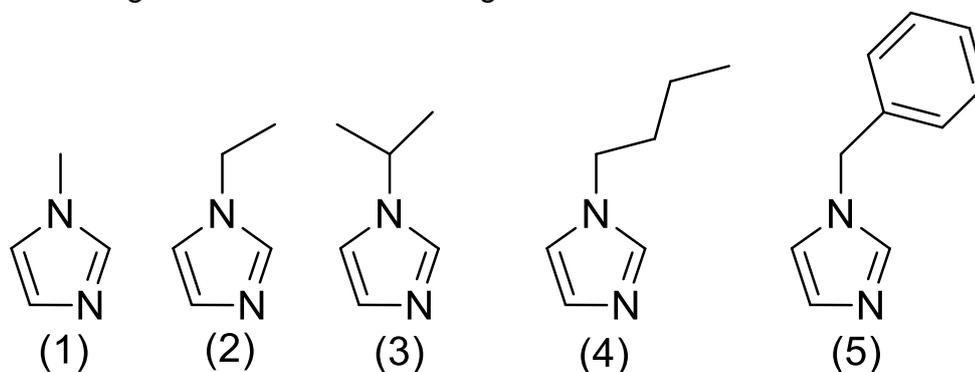
entre os primeiros estados singleto-triplete foram obtidos utilizando o modelo SOC-TD-DFT (DE SOUZA et al., 2019; DE SOUZA; NEESE; IZSÁK, 2018). As integrais do SOC serão calculadas utilizando um campo médio, RI-SOMF(1X) (NEESE, 2005). A construção de modelos moleculares e visualização dos mesmos serão feitas no software Chemcraft.

4.3 MÉTODOS SINTÉTICOS

4.3.1 Síntese dos ligantes

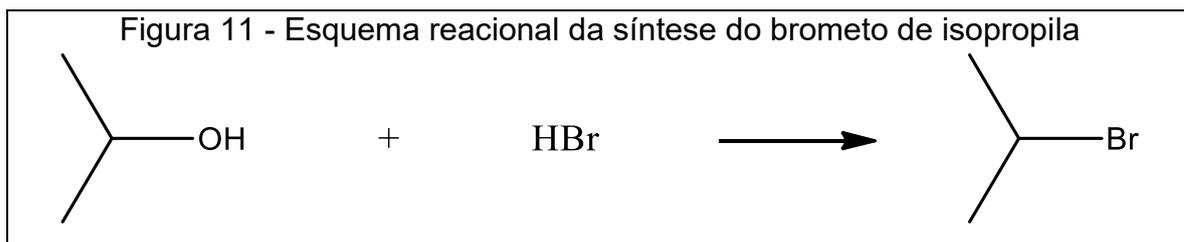
Os compostos de coordenação de Cu(I) deste trabalho são heterolépticos, ou seja, têm mais de um tipo de ligantes ligados ao centro metálico. Para os complexos aqui descritos, a coordenação foi feita com a trifenilfosfina e derivados N-alquilados do imidazol (Figura 10). O ligante 1 já estava disponível no laboratório, enquanto os demais foram sintetizados. Para a síntese dos ligantes, foi necessário uso de brometos ou cloretos de alquila (ou benzila), sendo que esses intermediários também já estavam disponíveis de fonte comercial. A exceção foi o brometo de isopropila (ligante 3), que precisou ser preparado previamente.

Figura 10 - Estrutura dos ligantes derivados do imidazol

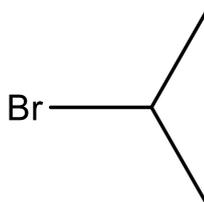


4.3.1.1 Haletos de alquila

Os haletos de alquila são necessários para a etapa sintética seguinte, que é a alquilação do imidazol. Apenas o brometo de isopropila foi sintetizado, já que os demais foram adquiridos comercialmente. Os haletos de alquila foram obtidos com a reação do álcool com a cadeia de comprimento desejado com haletos de hidrogênio, juntamente com um ácido auxiliar (Figura 11).

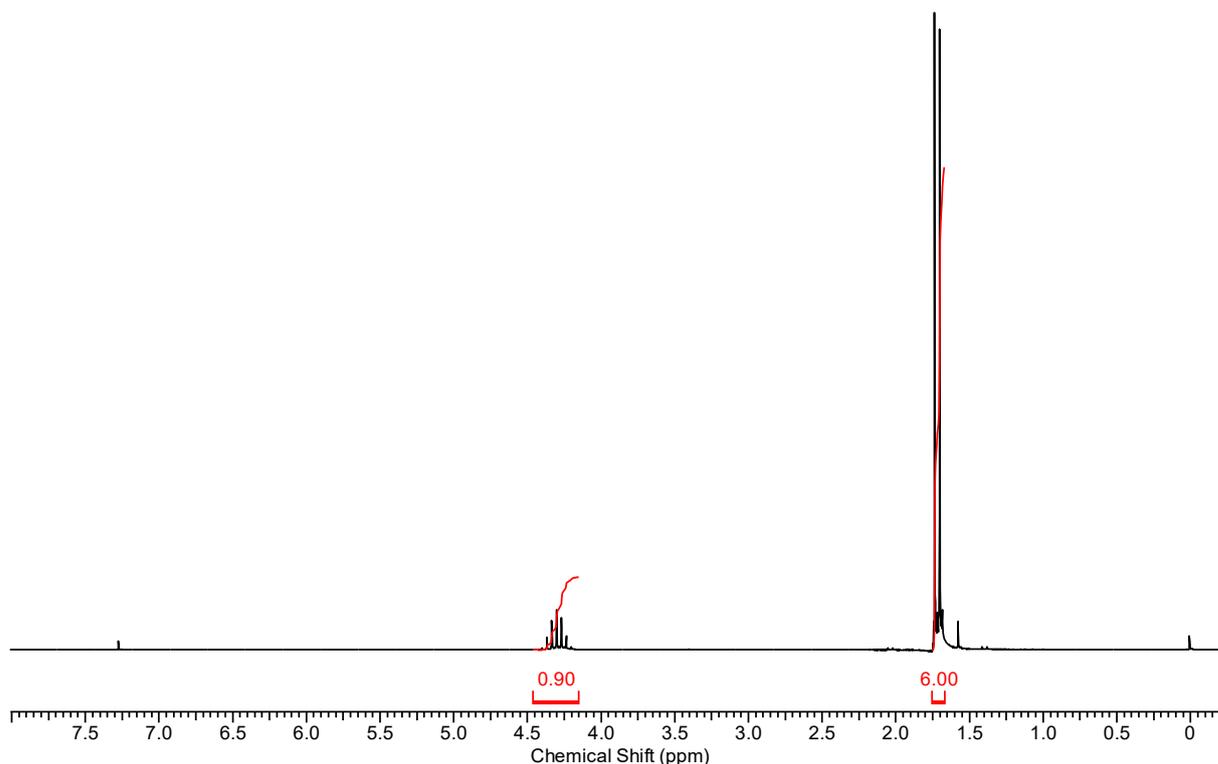


Brometo de isopropila



Ácido bromídrico (40g) foi adicionado em um balão de fundo redondo e mantido em banho de gelo até atingir $\sim 0^{\circ}\text{C}$. Em seguida, 29 g de ácido clorídrico e 15,7 g de álcool isopropílico foram adicionados. O sistema de destilação foi montado, o banho de gelo foi trocado por um banho de óleo e iniciou-se a agitação magnética e aquecimento do balão. Um banho de gelo foi colocado no balão que receberá o destilado. O haleto começou a ser coletado quando o vapor atingiu 59°C e continuou sendo destilado durante 1 hora em fluxo lento e constante. Ao fim da destilação, o destilado foi transferido para um funil de separação e lavado com água, solução saturada de NaCl e seco com sulfato de sódio. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 1,72 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, CH_3) ; 4,30 (sept, $J = 6,6$ Hz, 1H, CH)

Figura 12 - Espectro de ^1H RMN 200 Hz do brometo de isopropila em CDCl_3

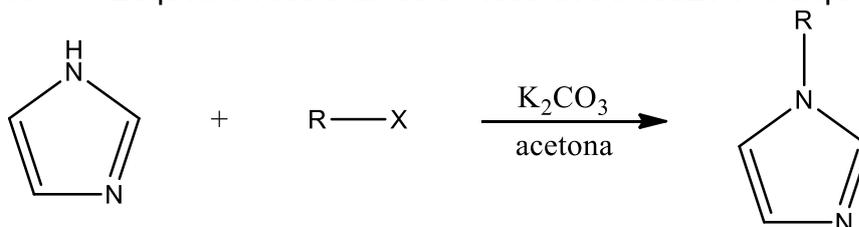


4.3.1.2 Imidazóis alquilados

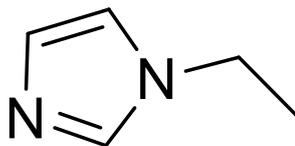
Este estudo visa estudar a influência do comprimento da cadeia alquílica ligada ao imidazol nas propriedades fotofísicas dos compostos de coordenação de Cu(I) . Para isso, o nitrogênio na posição 1 do imidazol foi substituído com agrupamentos metil, etil, isopropil, n-butil e benzil. O 1H-metilimidazol (Metil-Im) foi adquirido por fontes comerciais, enquanto os demais foram sintetizados.

Foi possível obter todos os imidazóis N-alkilados remanescentes pela mesma rota sintética, sendo esta através da reação do imidazol com o haleto de alquila correspondente em meio básico de carbonato de potássio em acetona (Figura 13)

Figura 13 - Esquema reacional da síntese dos imidazóis N-alkilados

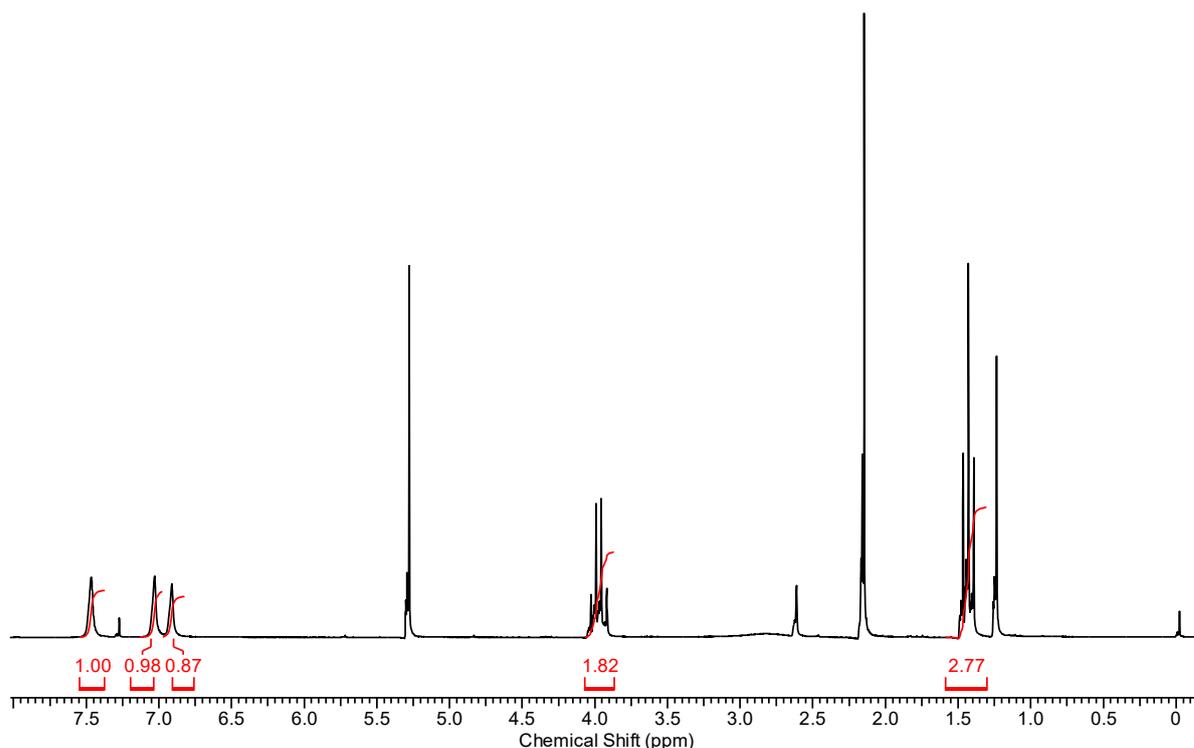


1-Etilimidazol (Etil-Im) (Ligante 2)

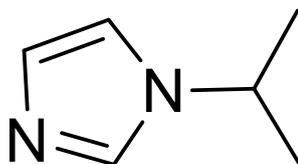


Imidazol (29,4 mmol, 2,00g), brometo de etila (32,4 mmol, 3,52g), carbonato de potássio (58,8 mmol, 8,12g) e 20 mL de acetona foram adicionados em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo overnight. A acetona foi rotaevaporada e o sólido remanescente foi dissolvido em 20 mL de DCM e 20 mL de água e transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi separada e lavada 3 vezes com 10 mL de solução 5% NaOH (m/m) e uma vez com água. A fase orgânica separada e seca com sulfato de sódio e o solvente foi rotaevaporado. O produto foi obtido na forma de um óleo com coloração amarronzada com um rendimento de 64%. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 1,43 (t, $J = 7,3$, 3H, CH_3); 3,98 (q, $J = 7,3$, 2H, CH_2); 6,92 (s, 1H, R-N-CH-CH-N); 7,03 (s, 1H, R-N-CH-CH-N); 7,47 (s, 1H, R-N-CH-N).

Figura 14 - Espectro de $^1\text{H RMN}$ 200 MHz do 1-etilimidazol em CDCl_3

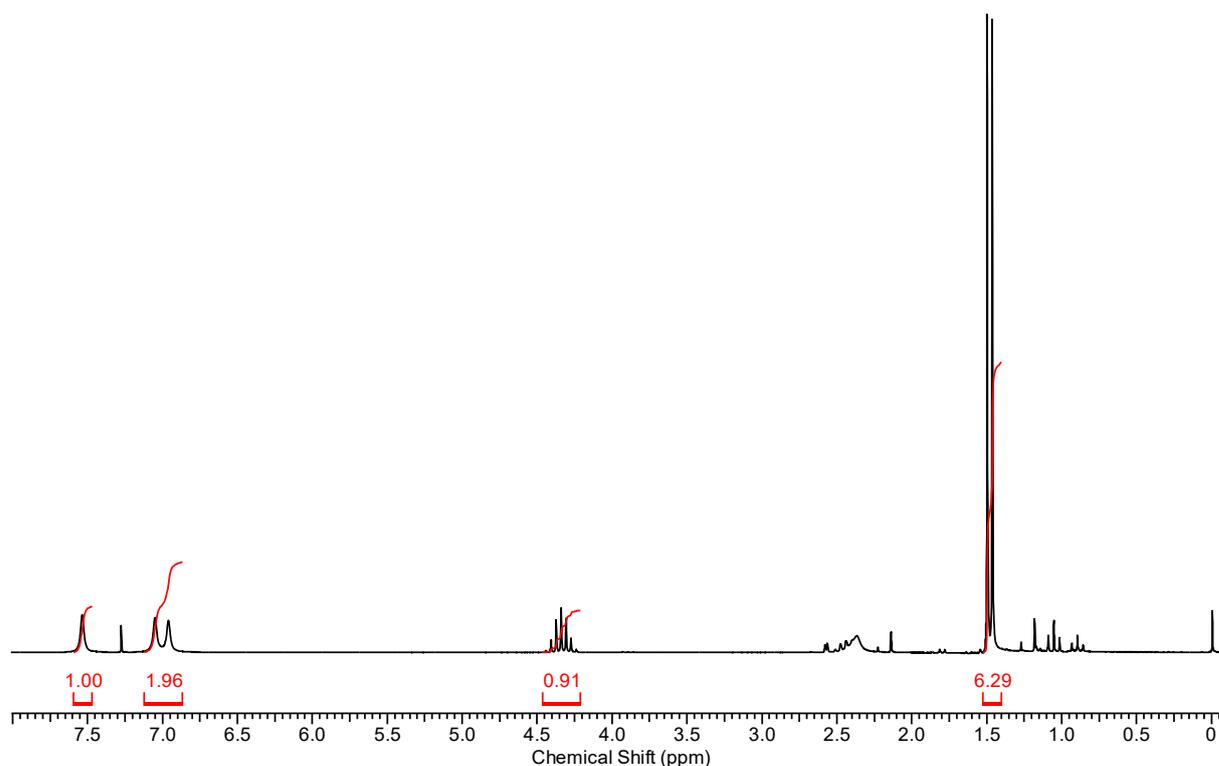


1-Isopropilimidazol (Isopropil-Im) (Ligante 3)

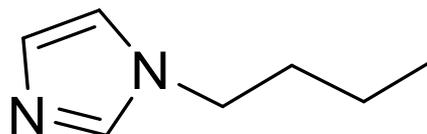


Imidazol (73,5 mmol, 5,00 g), brometo de isopropila (89 mmol, 11,00 g), carbonato de potássio (147 mmol; 20,3 g e 50 mL de acetona foram adicionados em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo overnight. A acetona foi rotaevaporada e o sólido remanescente foi dissolvido em 20 mL de DCM e 20 mL de água e transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi separada e lavada 3 vezes com 10 mL de solução 5% NaOH (m/m) e uma vez com água. A fase orgânica separada e seca com sulfato de sódio e o solvente foi rotaevaporado. O produto foi obtido na forma de um óleo com coloração amarronzada. com um rendimento de 71%. **¹H RMN** (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 1,48 (d, *J* = 6,7, 6H, CH₃); 4,34 (sept, *J* = 6,7, 1H, CH₃-CH-CH₃); 6,96 (s, 1H, R-N-CH-CH-N); 7,05 (s, 1H, R-N-CH-CH-N); 7,53 (s, 1H, R-N-CH-N).

Figura 15 - Espectro de ¹H RMN 200 MHz do 1-isopropilimidazol em CDCl₃

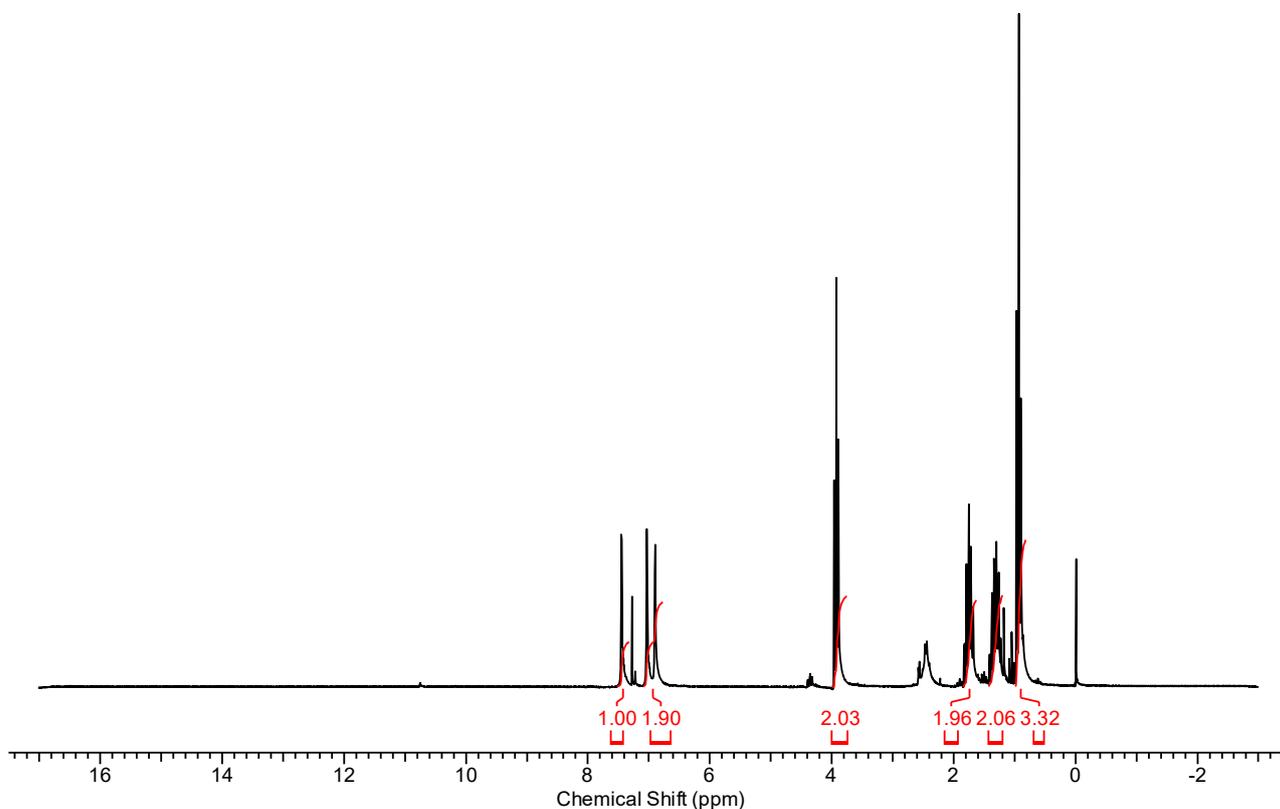


1-Butilimidazol (Butil-Im) (Ligante 4)

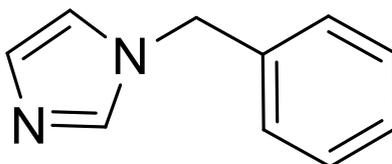


Imidazol (29,4 mmol, 2,00 g), brometo de butila (32,4 mmol, 4,44 g), carbonato de potássio (58,8 mmol; 8,12 g) e 20 mL de acetona foram adicionados em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo overnight. A acetona foi rotaevaporada e o sólido remanescente foi dissolvido em 20 mL de DCM e 20 mL de água e transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi separada e lavada 3 vezes com 10 mL de solução 5% NaOH (m/m) e uma vez com água. A fase orgânica separada e seca com sulfato de sódio e o solvente foi rotaevaporado. O produto foi obtido na forma de um óleo com coloração amarronzada com rendimento de 43%. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 0,94 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, CH_3), 1,30 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,75 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3,92 (t, $J=7,1$ Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 6,90 (s, 1H, R-N-CH-CH-N), 7,04 (s, 1H, R-N-CH-CH-N), 7,45 (s, 1H, R-N-CH-N).

Figura 16 - Espectro de $^1\text{H RMN}$ 200 MHz do 1-butilimidazol em CDCl_3



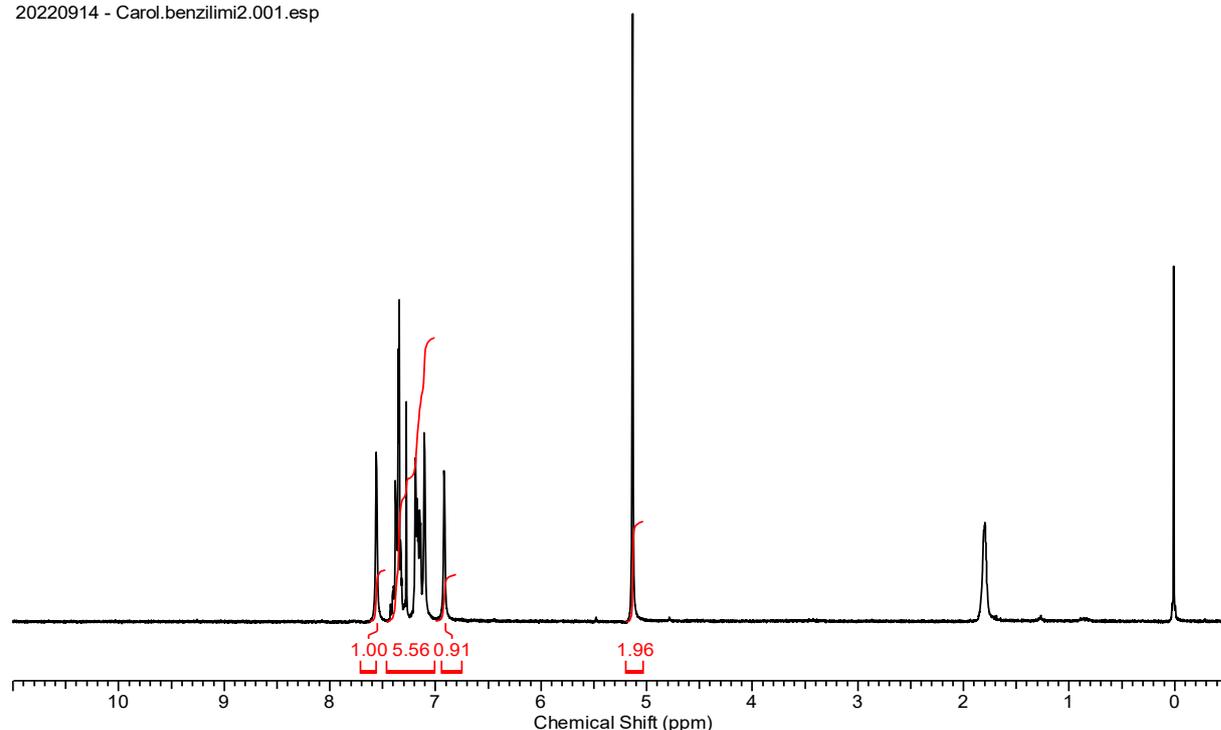
1-Benzilimidazol (Benzil-Im) (Ligante 5)



Imidazol (29,4 mmol, 2,00 g), cloreto de benzila (32,4 mmol, 4,10g), carbonato de potássio (58,8 mmol, 8,12g) e 20 mL de acetona foram adicionados em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo overnight. A acetona foi rotaevaporada e o sólido remanescente foi dissolvido em 20 mL de DCM e 20 mL de água e transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi separada e lavada 3 vezes com 10 mL de solução 5% NaOH (m/m) e uma vez com água. A fase orgânica separada e seca com sulfato de sódio e o solvente foi rotaevaporado.. Restou um líquido laranja que se solidificou quando foi levado ao freezer Por fim o produto foi recristalizado em heptano, resultando na formação de cristais em formato de agulha. **¹H RMN** (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 5,13 (s, 2H, CH₂) ; 6,92 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 7,00 – 7,45 (m , 6H, H-φ e R-N-CH-CH-N) ; 7,56 (s, 1H, N-CH-N)

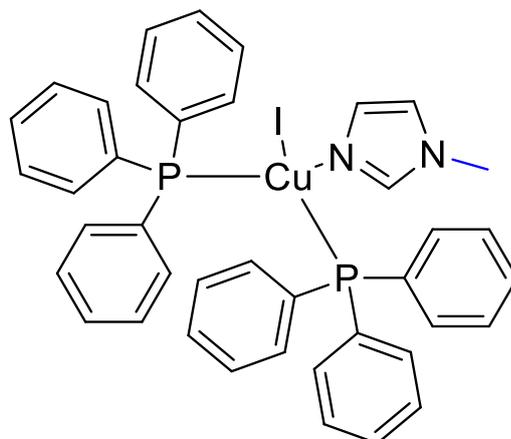
Figura 17 - Espectro de ¹H RMN 200 MHz do 1-benzilimidazol em CDCl₃

20220914 - Carol.benzilimi2.001.esp



4.3.2 Síntese dos complexos

Os complexos mononucleares de Cu(I) de estrutura $[CuI(N)(P)_2]$ foram obtidos a partir da metodologia descrita por (STAROSTA, 2023). Um equivalente de iodeto de cobre e do derivado do imidazol reagiram com dois equivalentes de trifenilfosfina em cloforórmio durante 6 horas sob agitação e temperatura ambiente. Após esse período, o solvente foi parcialmente removido por evaporação a pressão reduzida e o produto precipitado pela adição de éter dietílico. Por fim, o produto foi coletado por filtração a vácuo.

[CuI(Metil-Im)(PPh₃)₂] (1)

Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047g) e trifenilfosfina (0,5 mmol, 0,131g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1-metilimidazol (0,25 mmol, 0,020 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 6 horas à temperatura ambiente. Não se utilizou atmosfera inerte. Após o final do tempo da reação, a solução foi concentrada com auxílio de rotaevaporadora até sobrar aproximadamente 5 mL e, em seguida, vertida em éter. Após a precipitação do complexo, o sólido branco foi filtrado à vácuo, rendendo 150 mg do composto puro. **¹H RMN** (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ ppm: 3,67 (s, 3H, N-CH₃) ; 6,90 (s, 2H, R-N-CH-CH-N) ; 7,38 (m, 30H, H-PPh₃) ; 7,61 (s, 1H, R-N-CH-N). **¹³C RMN** (CDCl₃, 50 MHz) δ ppm: 33,55 ; 120,09 ; 128,40 (d, *J*=8,6 Hz) ; 129,40 ; 133,94 (d, *J*=15,3 Hz) ; 139,23. **³¹P RMN** (CDCl₃, 43 MHz) δ ppm: -4,73. **Análise elementar** Calculada para C₄₀H₃₆CuIN₂P₂ : C 60,27 % ; H 4,55 % ; N 3,51 % Experimental: C 59,85 % ; H 4,57 % ; N 3,56 %

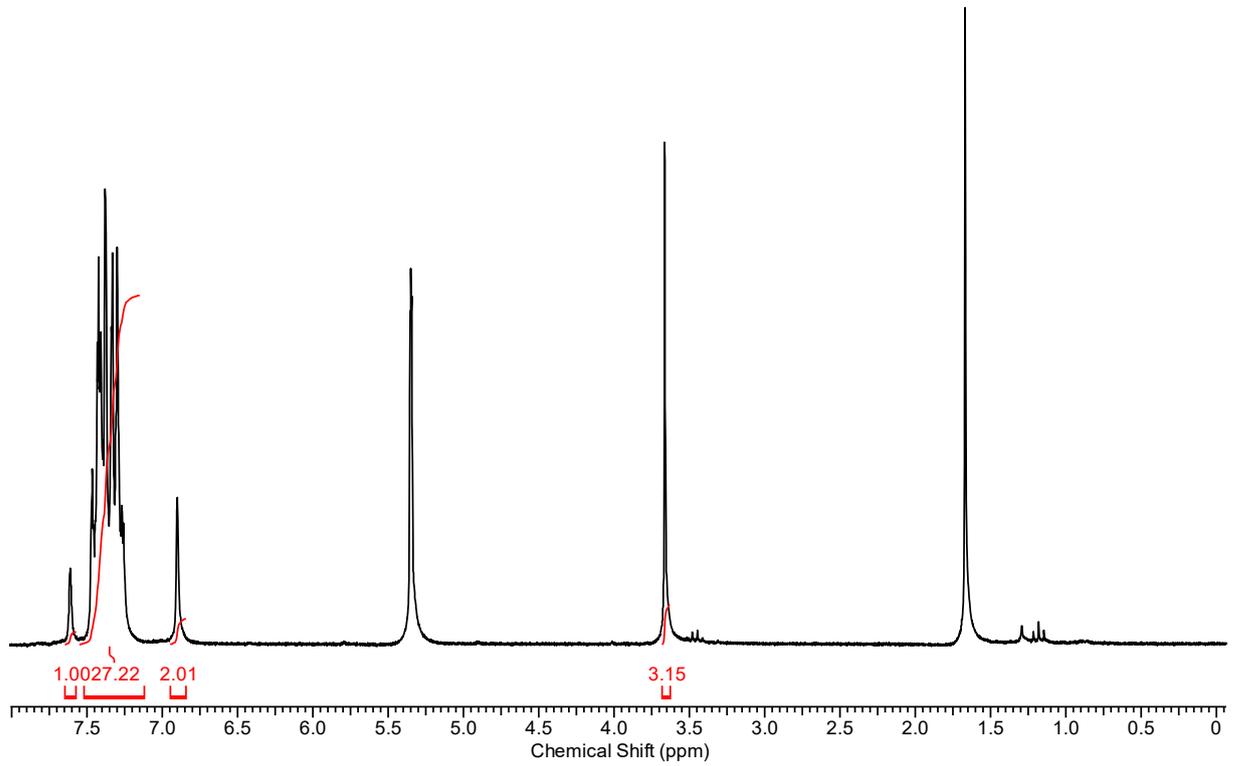
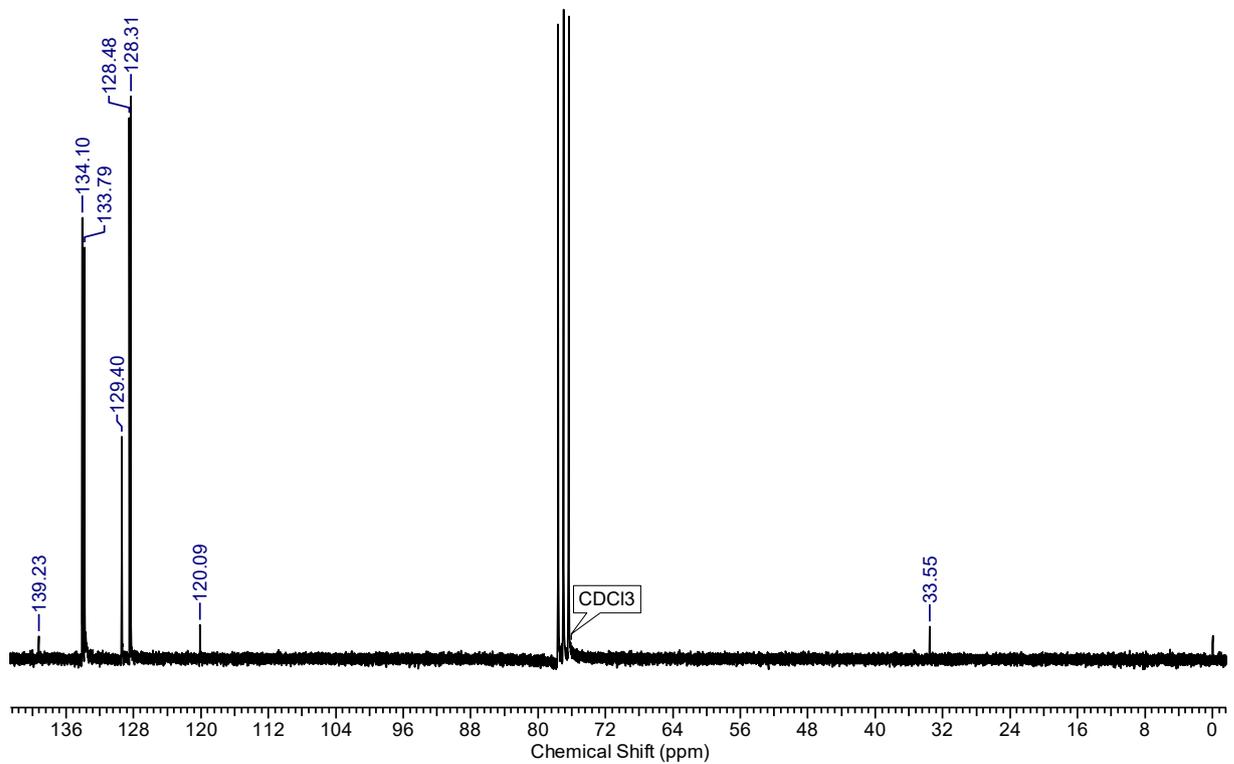
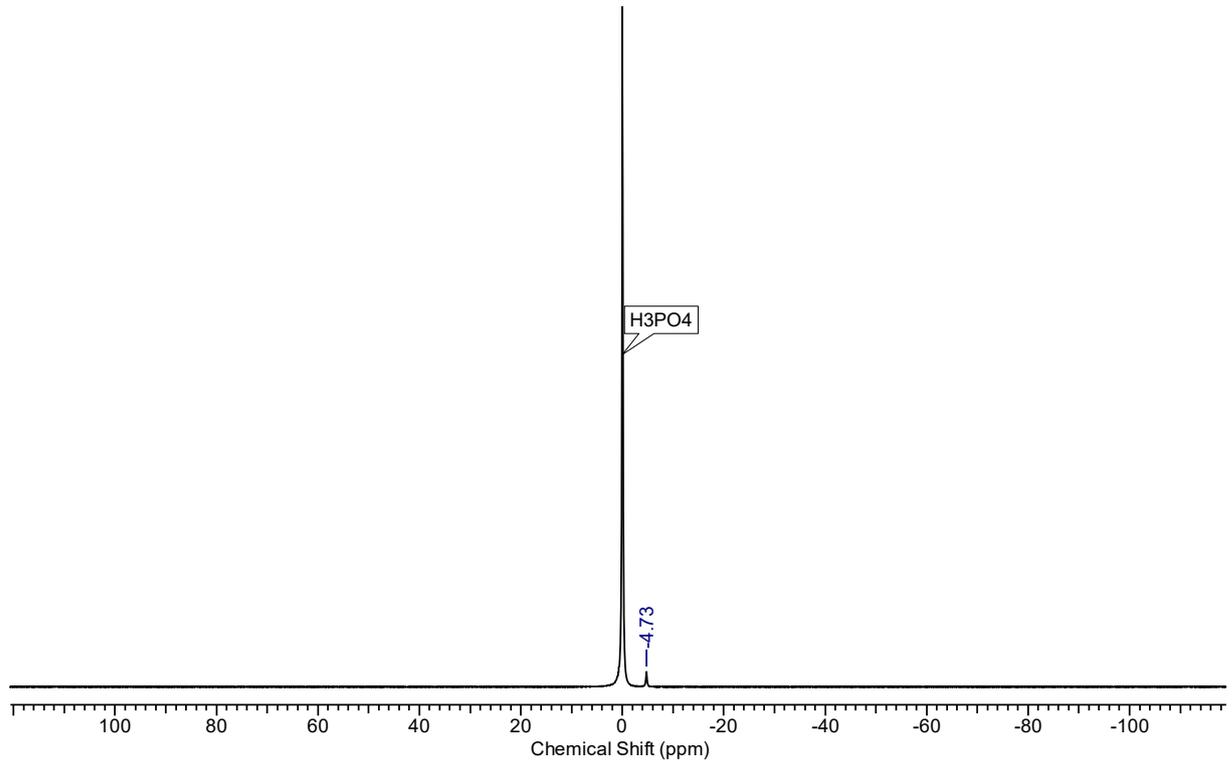
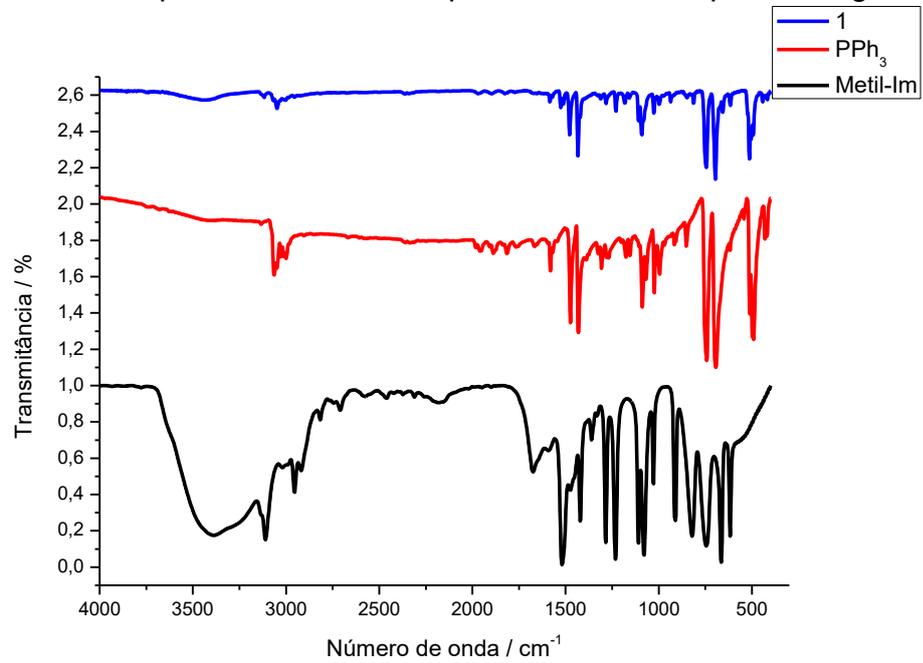
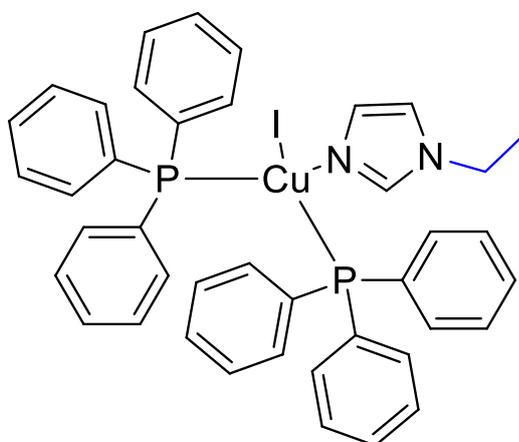
Figura 18 - Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo **1** em CD_2Cl_2 Figura 19 - Espectro de ^{13}C RMN 50 MHz do complexo **1** em CDCl_3 

Figura 20 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo **1** em CDCl_3 Figura 21 - Espectro de IR do complexo **1** e seus respectivos ligantes

[CuI(Etil-Im)(PPh₃)₂] (2)



Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047g) e trifenilfosfina (0,5 mmol, 0,131g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1-etilimidazol (0,25 mmol, 0,024 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 6 horas à temperatura ambiente. Não se utilizou atmosfera inerte. Após o final do tempo da reação, a solução foi concentrada com auxílio de rotaevaporadora até sobrar aproximadamente 5 mL e, em seguida, vertida em éter. Após a precipitação do complexo, o sólido branco foi filtrado à vácuo, rendendo 160 mg (79%) do composto puro. **¹H RMN** (CD₂Cl₂, 200MHz) δ ppm: 1,41 (d, 3H, *J*=7,3 Hz, N-CH₂-CH₃) ; 3,97 (quad, 2H, *J*=7,3, N-CH₂-CH₃) ; 6,91 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 6,94 (s, 1H, R-N-CH-CH-N), 7,37 (m, 30H, H-PPh₃) ; 7,67 (s, 1H, R-N-CH-N). **¹³C RMN** (CDCl₃, 50 MHz) δ ppm: 16,09 ; 42,06 ; 118,44 ; 128,42 (d, *J*=2,90 Hz); 129,33 ; 129,47 ; 133,31 ; 133,95 (d, *J*=15,3 Hz) ; 138,06. **³¹P RMN** (CDCl₃, 43 MHz) δ ppm: -4,38. **Análise elementar** Calculada para C₄₁H₃₈CuIN₂P₂ : C 60,71 % ; H 4,72 % ; N 3,45 % Experimental C 60,51 % ; H 4,56 % ; N 3,46 %

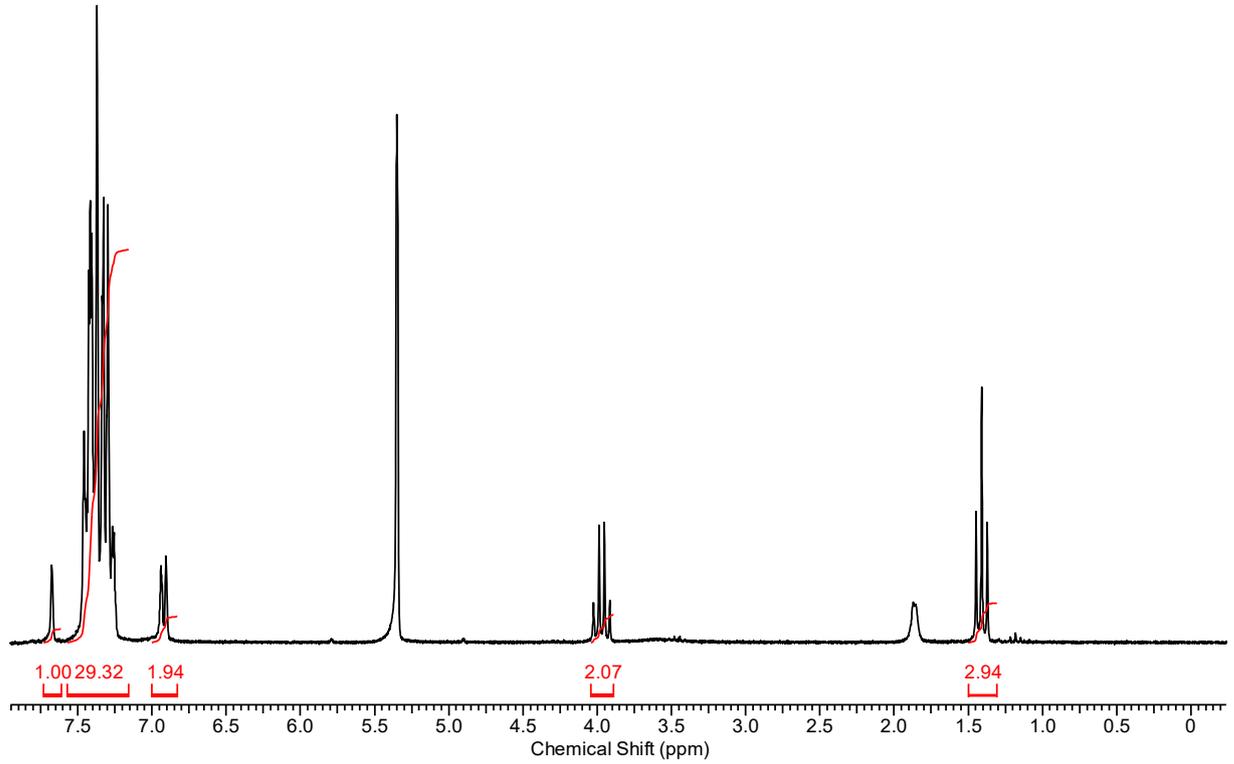
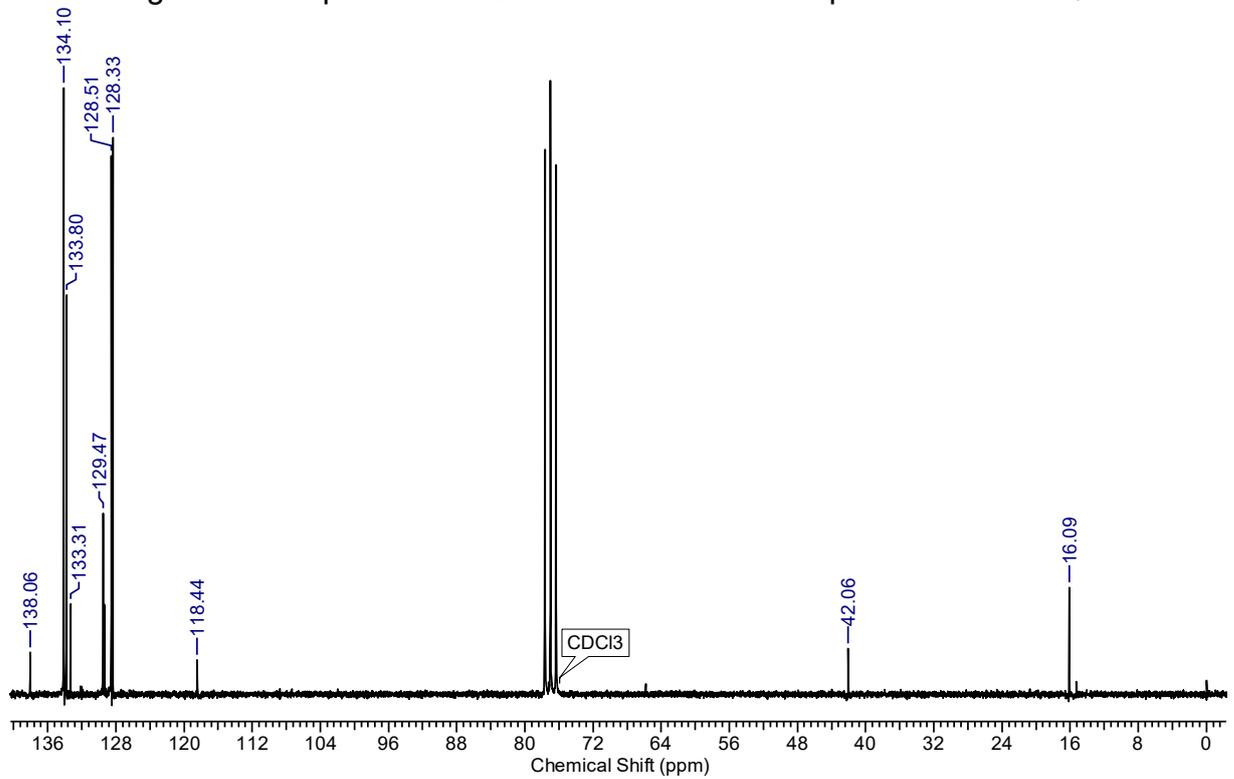
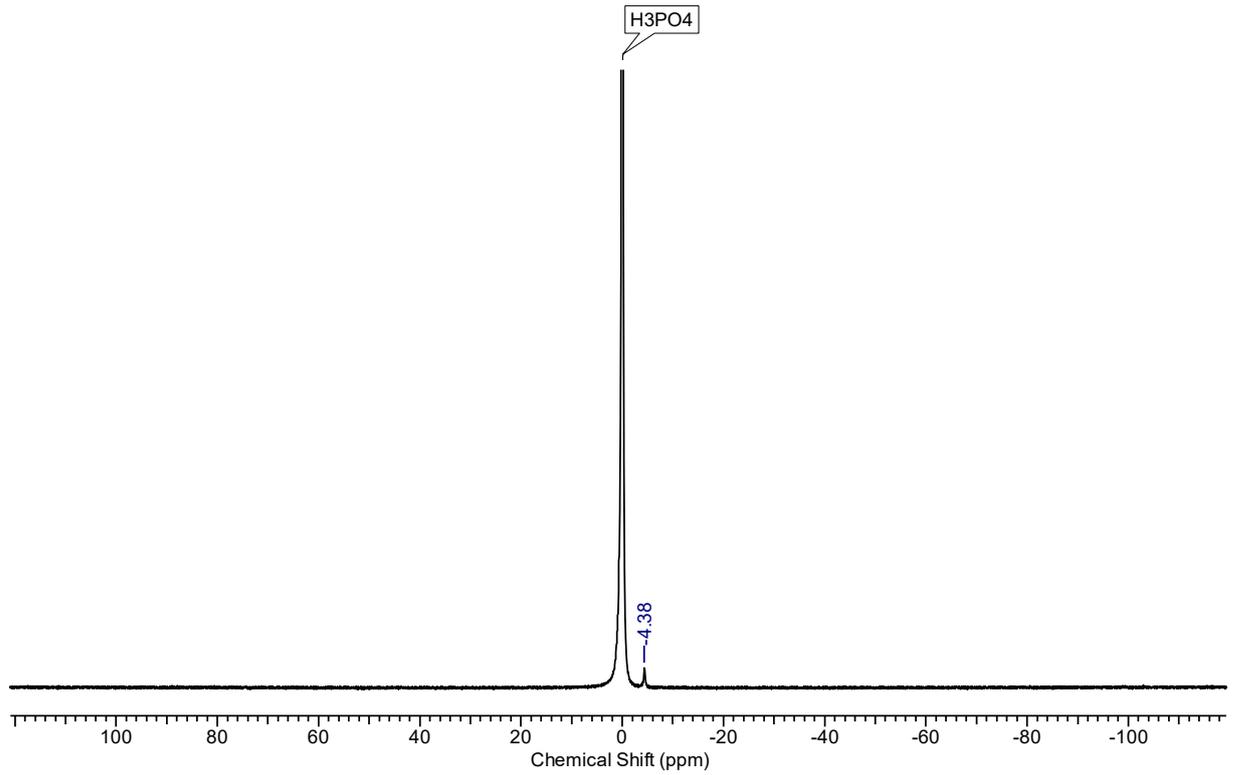
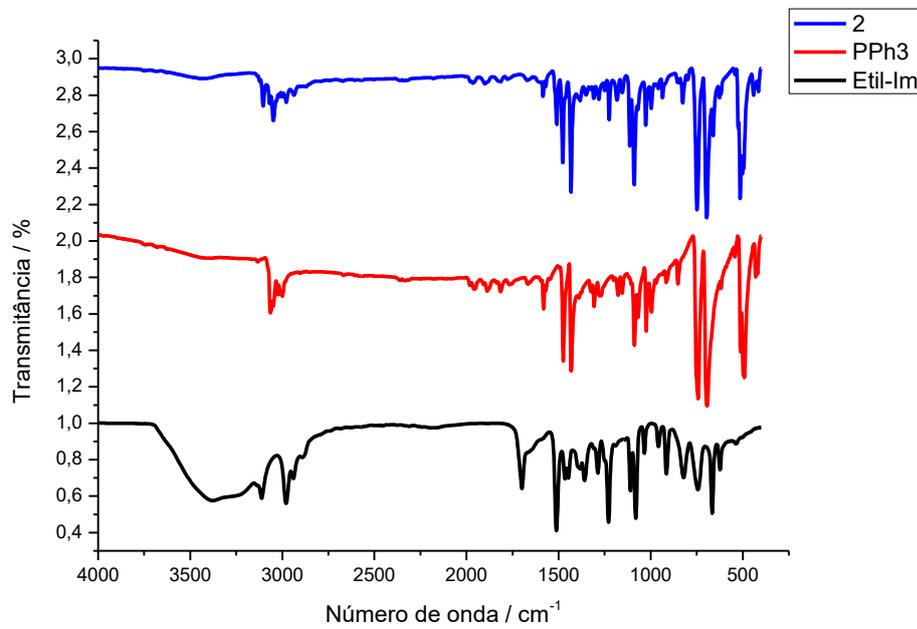
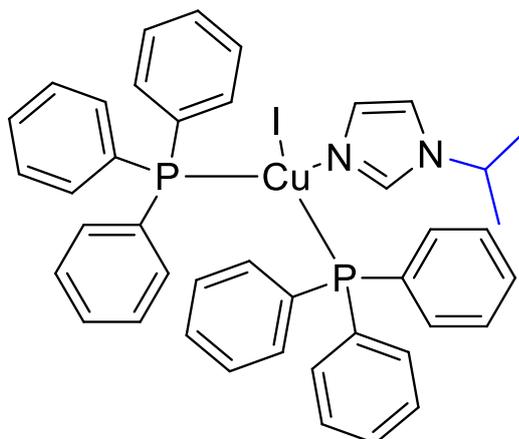
Figura 22 – Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo **2** em CD_2Cl_2 Figura 23 - Espectro de ^{13}C RMN 50 MHz do complexo **2** em CDCl_3 

Figura 24 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo **2** em CDCl_3 Figura 25 - Espectro de IR do complexo **2** e seus respectivos ligantes

[CuI(Isopropil-Im)(PPh₃)₂] (3)



Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047g) e trifenilfosfina (0,5 mmol, 0,131g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1-isopropilimidazol (0,25 mmol, 0,027 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 6 horas à temperatura ambiente. Não se utilizou atmosfera inerte. Após o final do tempo da reação, a solução foi concentrada com auxílio de rotaevaporadora até sobrar aproximadamente 5 mL e, em seguida, vertida em éter. Após a precipitação do complexo, o sólido branco foi filtrado à vácuo, rendendo 150 mg (73%) do composto puro. **¹H RMN** (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ ppm: 1,41 (d, 6H, *J*=6,7 Hz, N-CH-(CH₃)₂) ; 4,30 (sept, 1H, *J*=6,7 Hz, N-CH-(CH₃)₂) ; 6,88 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 6,95 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 7,32 (m, 30H, H-PPh₃) ; 7,69 (s, 1H, N-CH-N). **¹³C RMN** (CDCl₃, 50 MHz) δ ppm: 22,53 ; 49,51 ; 116,65 ; 128,38 (d, *J*=9,0 Hz) ; 129,24 ; 129,43 ; 133,64 (d, *J*=24,7) ; 133,97 (d, *J*=14,7) ; 137,00. **³¹P RMN** (CDCl₃, 43 MHz) δ ppm: -4,67. **Análise elementar** Calculada para C₄₂H₄₀CuIN₂P₂: C 61,13 % ; H 4,89 % ; N 3,39 % Experimental C 60,85 % ; H 4,91 % ; N 3,36%.

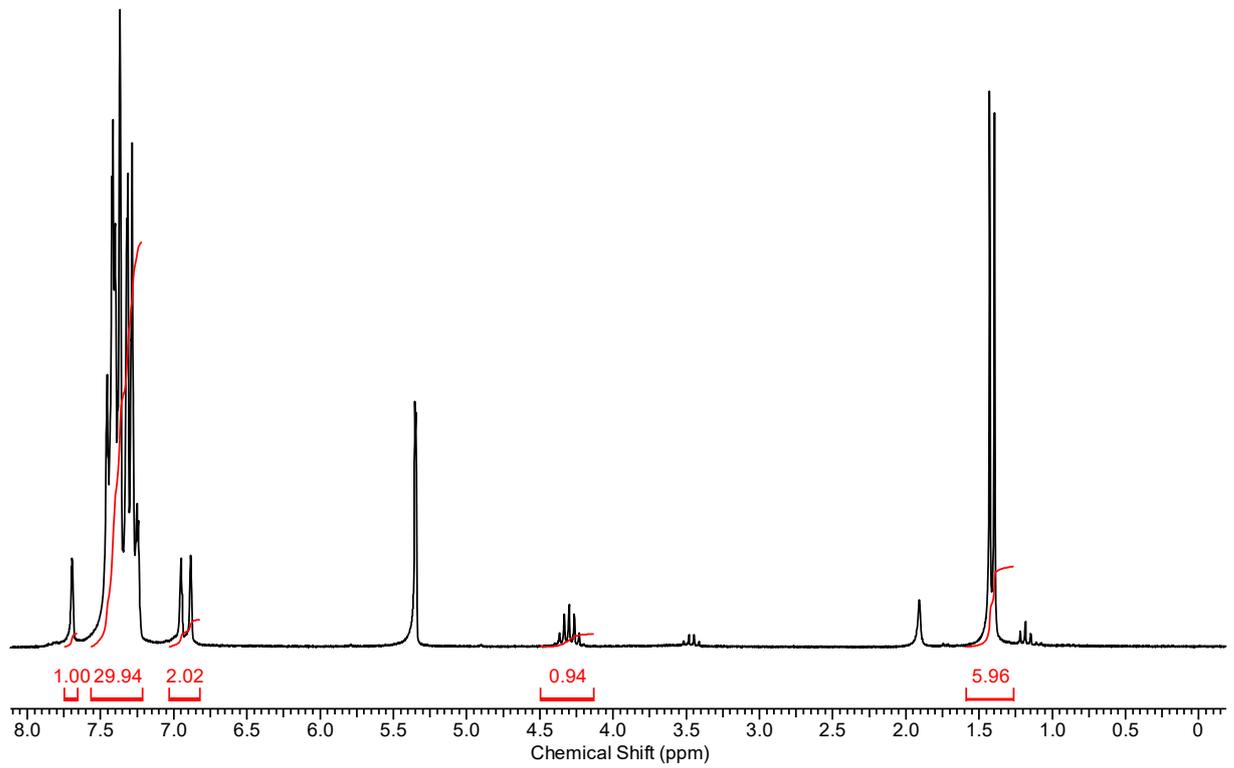
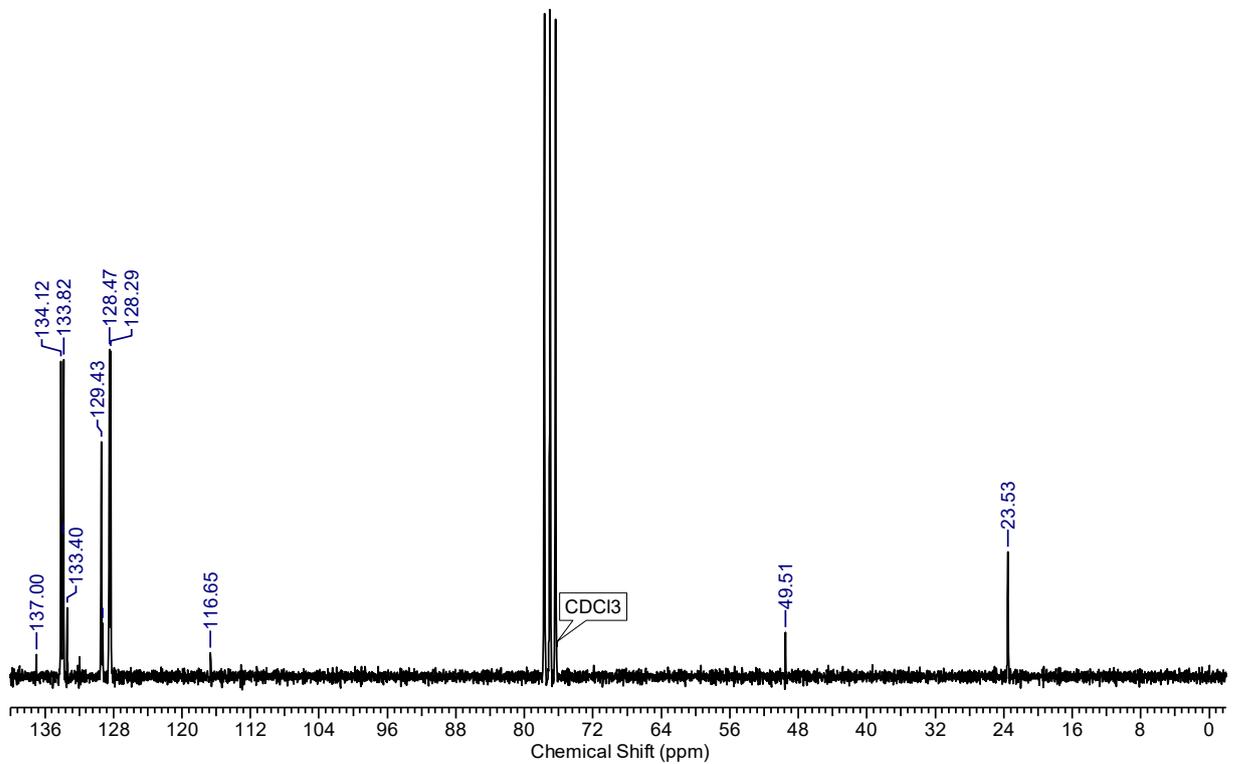
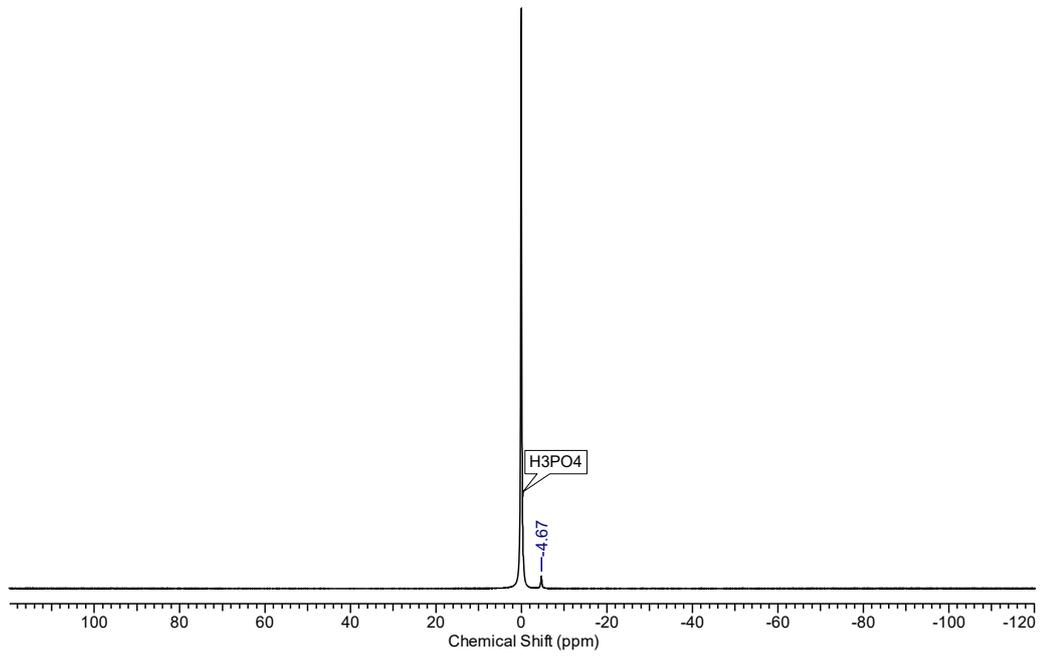
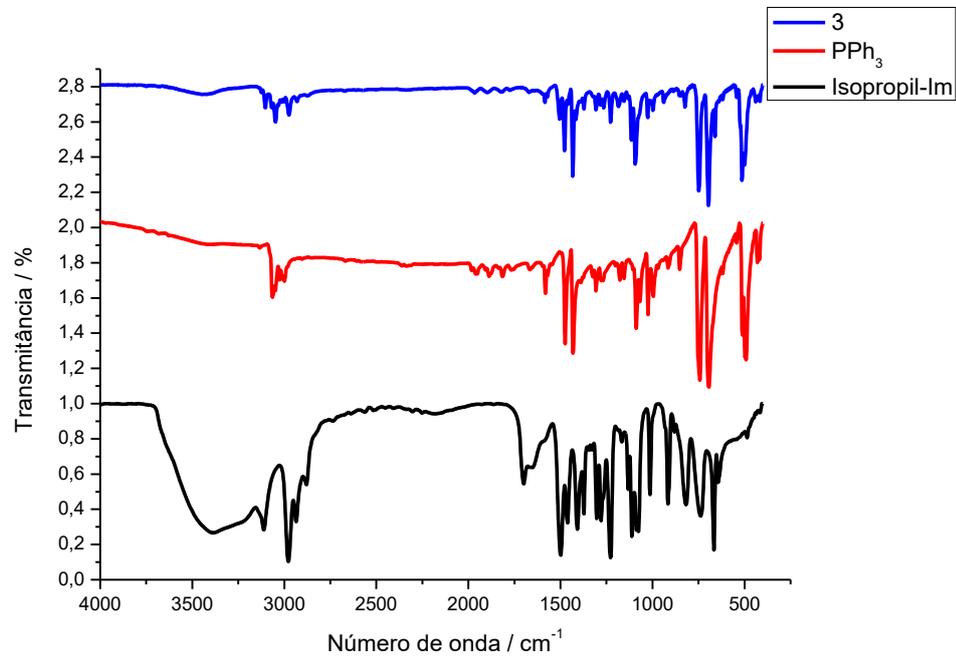
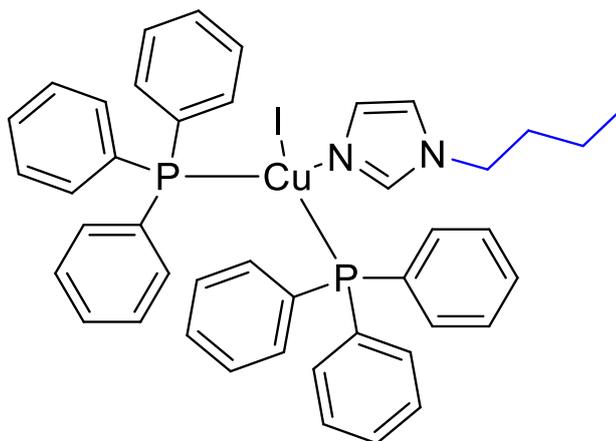
Figura 26 – Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo **3** em CD_2Cl_2 Figura 27 – Espectro de ^{13}C RMN 50 MHz do complexo **3** em CDCl_3 

Figura 28 - Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo **3** em CDCl_3 Figura 29 - Espectro de IR do complexo **3** e seus respectivos ligantes

[CuI(Butil-Im)(PPh₃)₂] (4)



Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047g) e trifenilfosfina (0,5 mmol, 0,131g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1-butilimidazol (0,25 mmol, 0,031 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 6 horas à temperatura ambiente. Não se utilizou atmosfera inerte. Após o final do tempo da reação, a solução foi concentrada com auxílio de rotaevaporadora até sobrar aproximadamente 5 mL e, em seguida, vertida em 10 mL de éter e deixada em repouso. Após a precipitação do complexo, o sólido branco foi filtrado à vácuo, rendendo 140 mg (67%) do composto puro. **¹H RMN** (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ ppm: 0,94 (m, 3H, CH₃) ; 1,26 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ; 1,73 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ; 3,92 (t, *J*=7,1 Hz, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ; 6,91 (s, 2H, R-N-CH-CH-N) ; 7,37 (m, 30H, H-PPh₃) ; 7,65 (s, 1H, R-N-CH-N). **¹³C RMN** (CDCl₃, 50 MHz) δ ppm: 13,44 ; 19,58 ; 32,08 ; 47,07 ; 118,87 ; 128,37 (d, *J*=9,0 Hz) ; 129,07 ; 129,40 (d, *J*=1,3 Hz) ; 133,67 (d, *J*=24,1 Hz) ; 133,94 (d, *J*=14,7 Hz) ; 138,52 **³¹P RMN** (CDCl₃, 43 MHz) δ ppm: -4,72. **Análise elementar** Calculada para C₄₃H₄₂CuIN₂P₂: C 61,54 %; H 5,04 %; N 3,21 % Experimental C 61,10 % ; H 5,37 %; N 3,08 %.

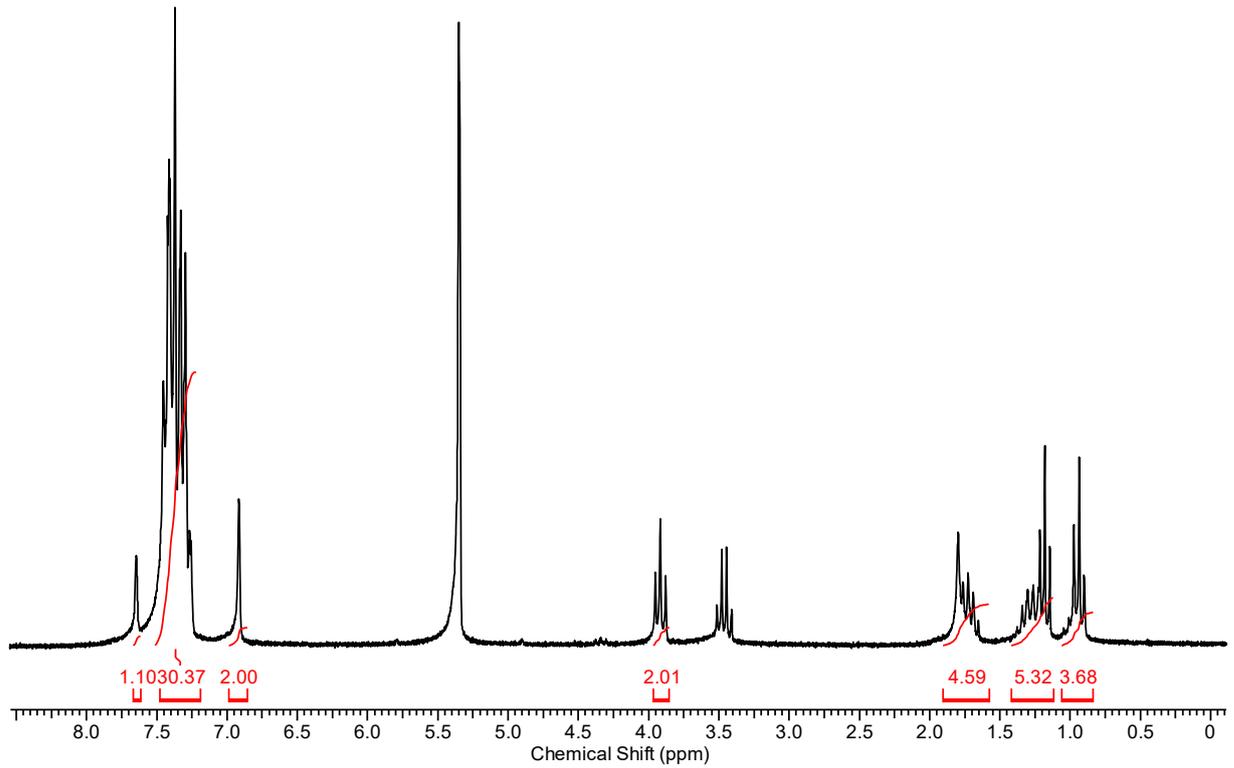
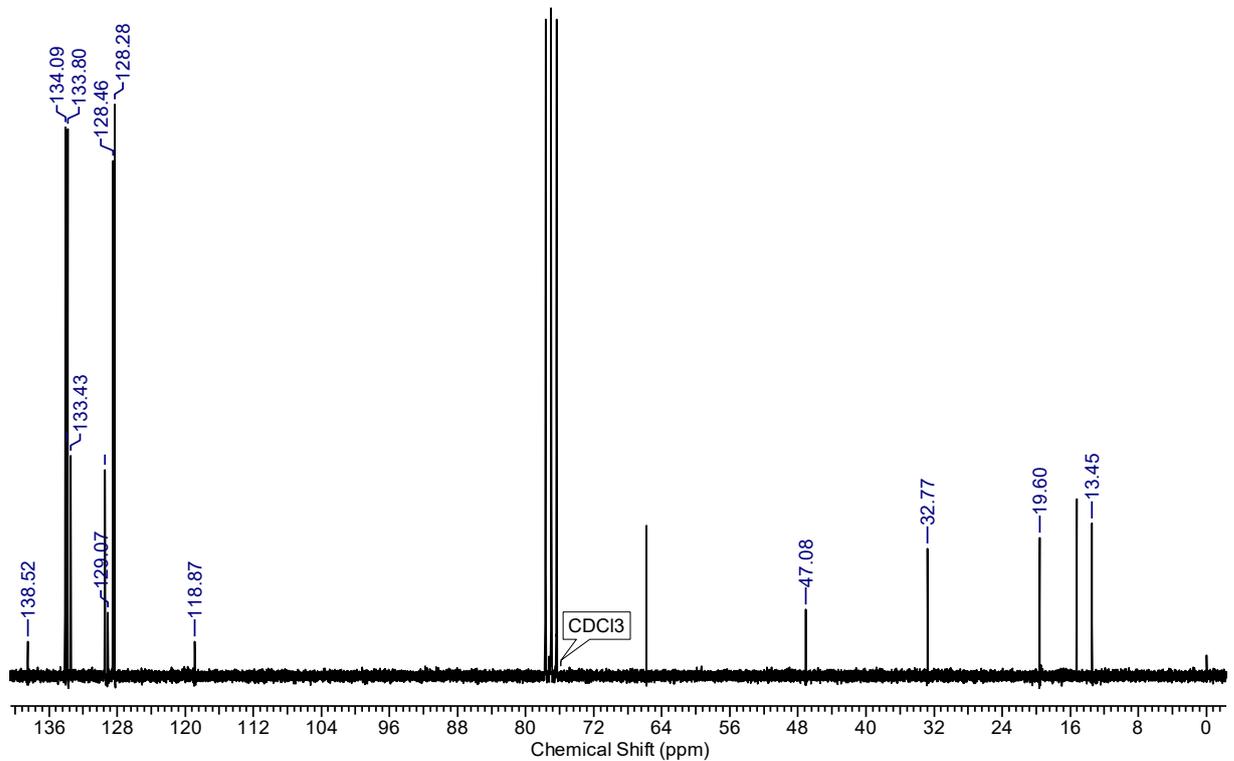
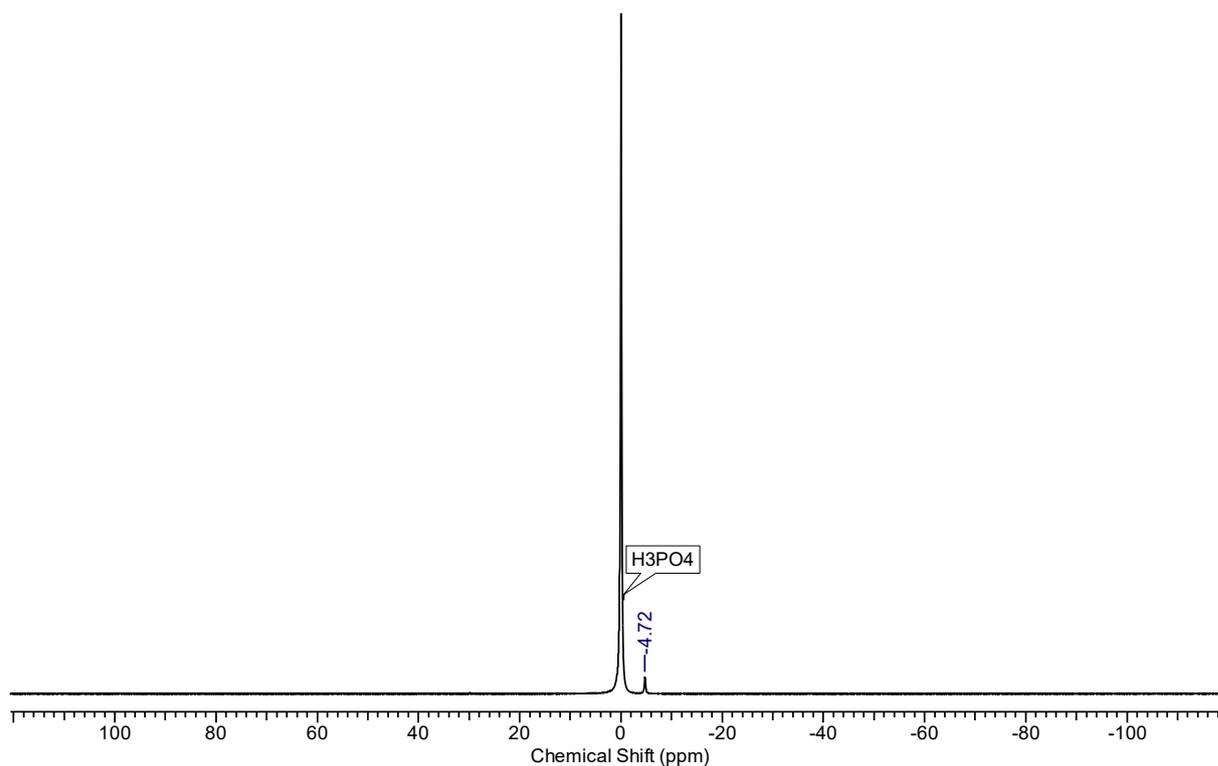
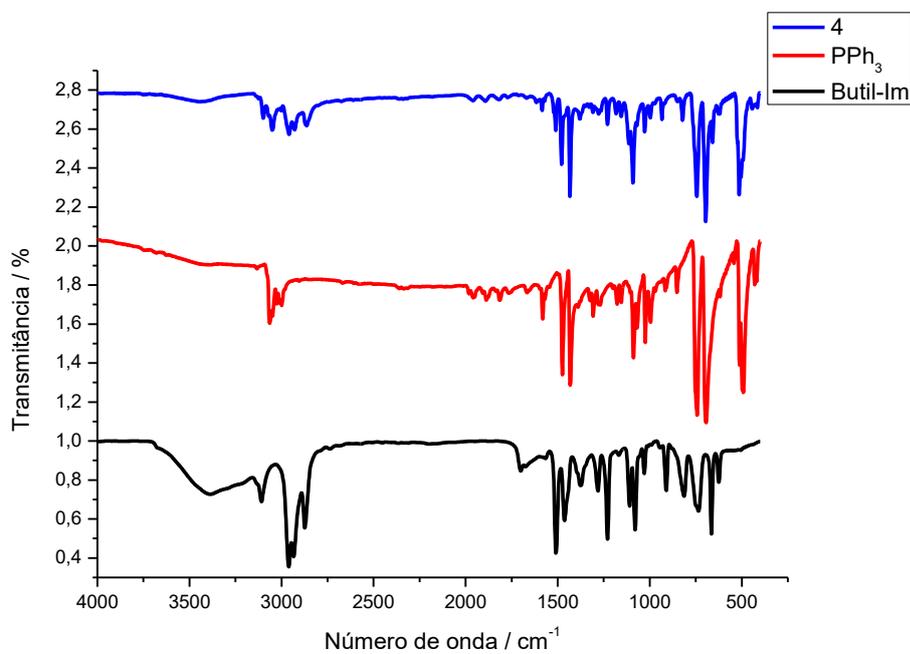
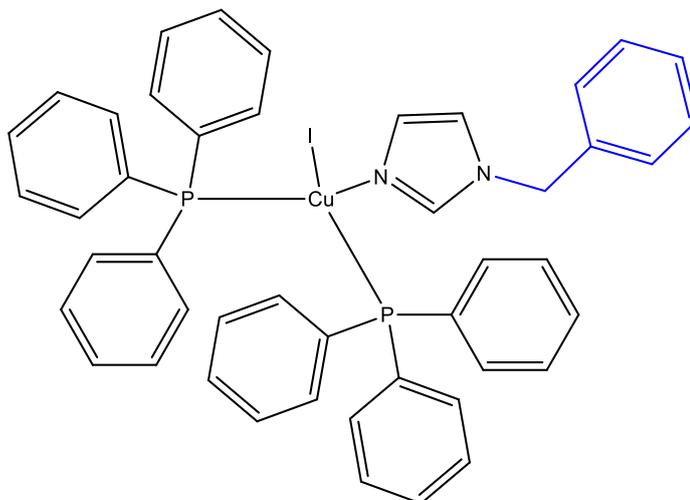
Figura 30 - Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo **4** em CD_2Cl_2 Figura 31 – Espectro de ^{13}C RMN 50 MHz do complexo **4** em CDCl_3 

Figura 32 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo **4** em CDCl_3 Figura 33 - Espectro de IR do complexo **4** e seus respectivos ligantes

[CuI(Benzil-Im)(PPh₃)₂].2H₂O (5)



Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047g) e trifenilfosfina (0,5 mmol, 0,131g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1-benzilimidazol (0,25 mmol, 0,039 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 6 horas à temperatura ambiente. Não se utilizou atmosfera inerte. Após o final do tempo da reação, a solução foi concentrada com auxílio de rotaevaporadora até sobrar aproximadamente 5 mL e, em seguida, vertida em 10 mL de éter e deixada em repouso. Após a precipitação do complexo, o sólido branco foi filtrado à vácuo, rendendo 140 mg do composto puro. ¹H RMN (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ ppm: 5,11 (s, 2H, CH₂) ; 6,92 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 6,97 (s, 1H, R-N-CH-CH-N) ; 7,37 (m, 35H, H-φ) ; 7,72 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C RMN (CDCl₃, 50 MHz) δ ppm: 51,04 ; 119,26 ; 127,31 ; 128,34 ; 128,38 (d, J=9,01 Hz) ; 128,99 ; 129,45 (d, J=1,53Hz) ; 129,78 ; 133,48 (d, J=24,92 Hz) ; 133,95 (d, J=14,95 Hz) ; 135,62 ; 138,87. ³¹P RMN (CDCl₃, 43 MHz) δ ppm: -4,83. **Análise elementar** Calculada para C₄₆H₄₄CuIN₂O₂P₂: C 60,76 %; H 4,88 %; N 3,08 % Experimental C 60,94 %; H 4,85 %; N 3,13 %.

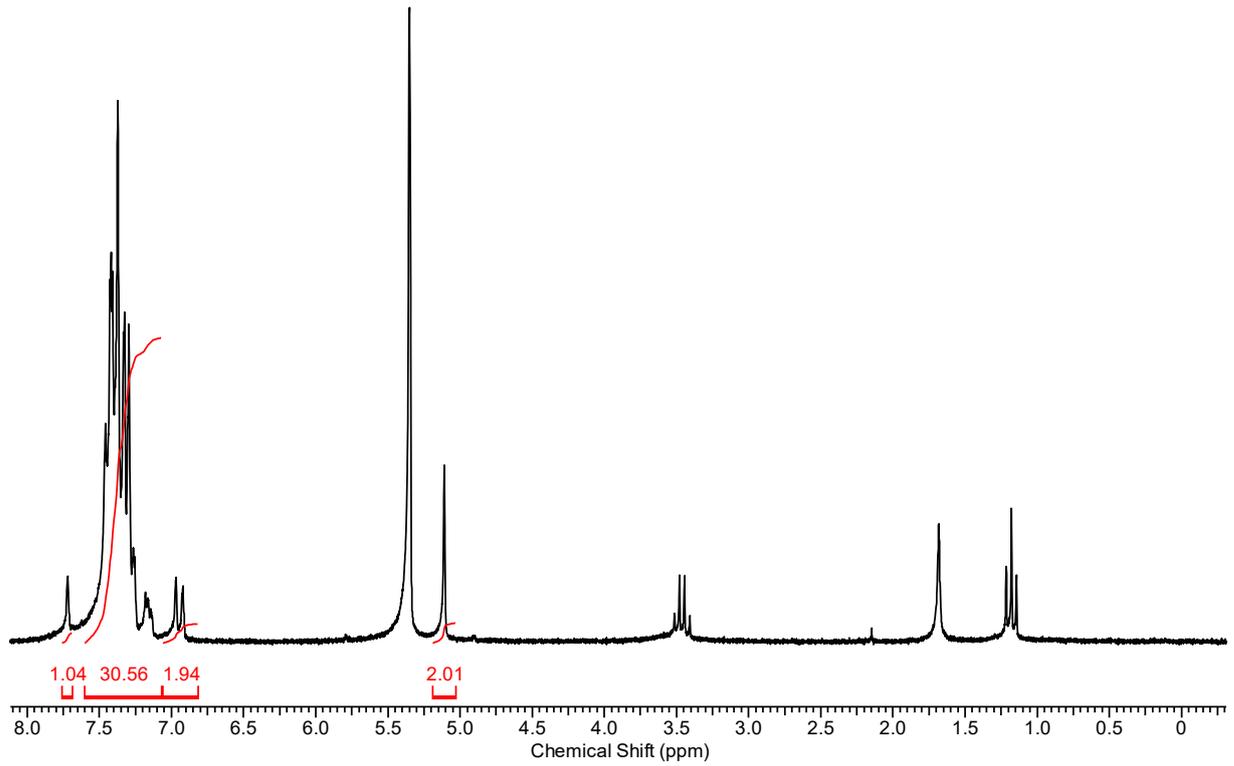
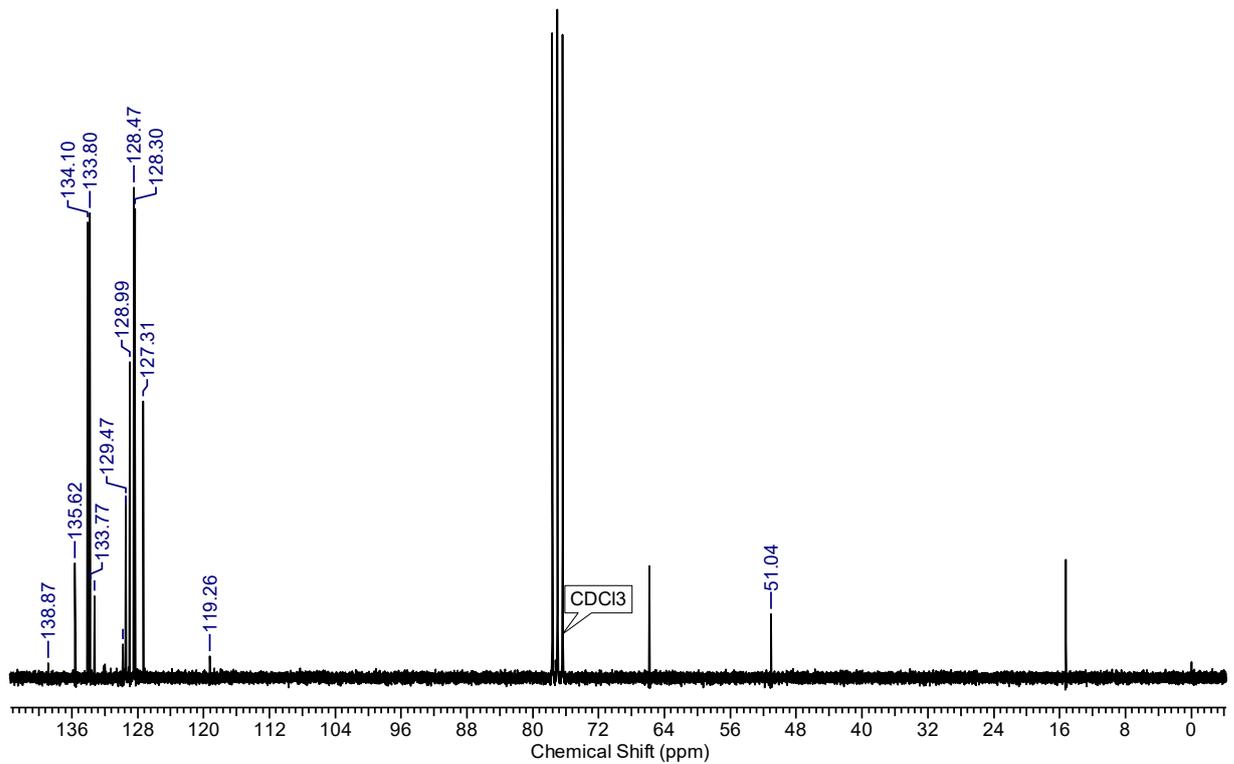
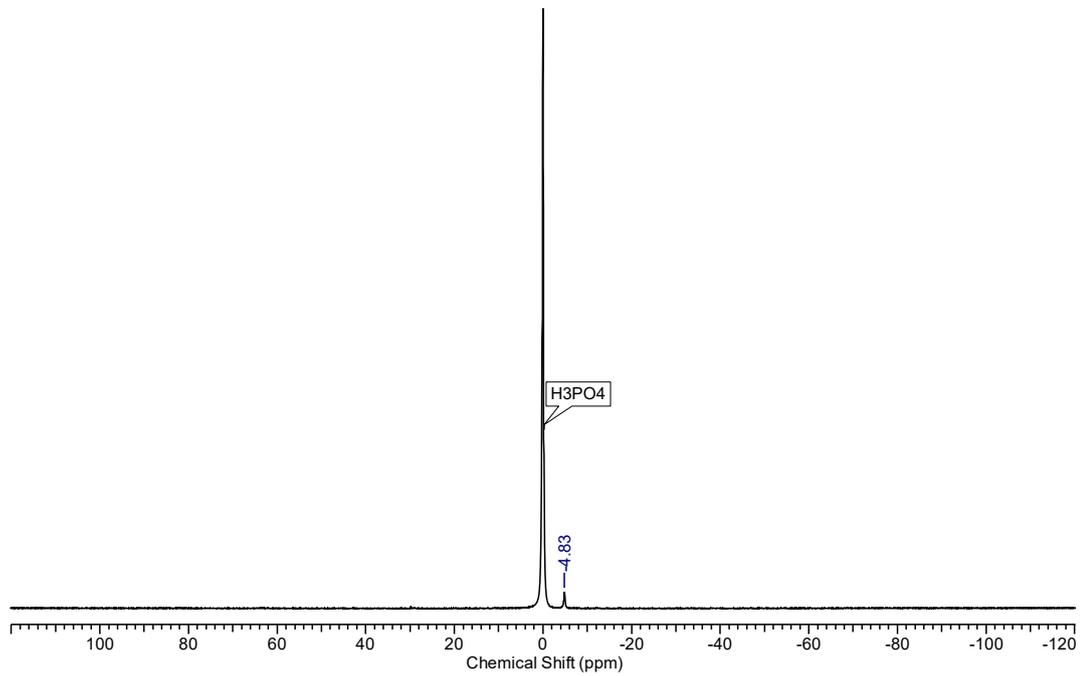
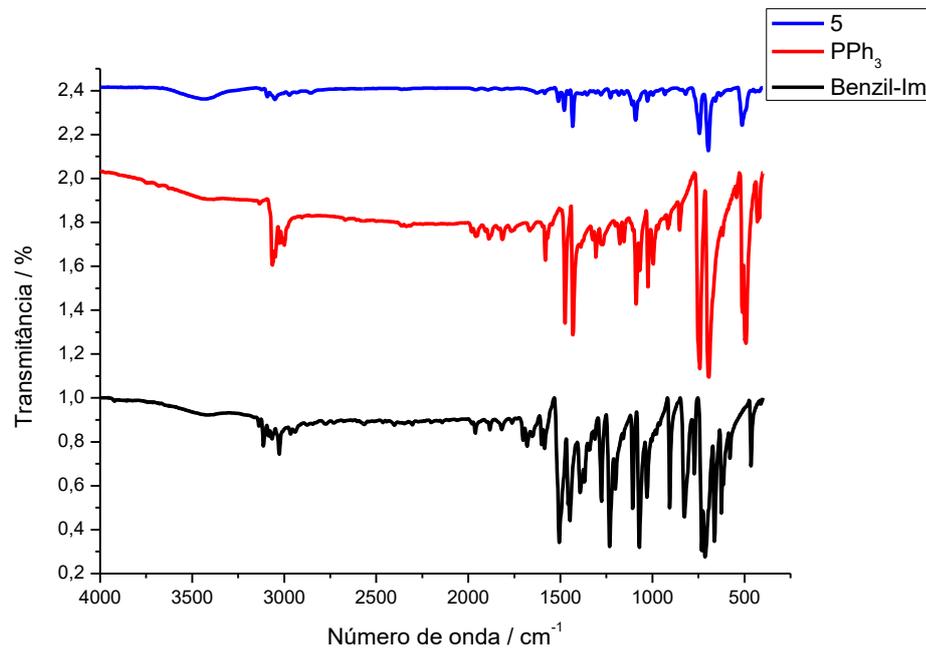
Figura 34 - Espectro de ^1H RMN 200 MHz do complexo **5** em CD_2Cl_2 Figura 35 - Espectro de ^{13}C 50 MHz do complexo **5** em CDCl_3 

Figura 36 – Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN 43 MHz do complexo **5**Figura 37 - Espectro de IR do complexo **5** e seus respectivos ligantes

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa seção é a parte central deste trabalho, e nela estão contidas os resultados e interpretações sobre as sínteses e as caracterizações realizadas para melhor elucidar os complexos de Cu(I) de interesse.

As caracterizações foram feitas a fim de comprovar a composição química (CHN), ligações (ressonância nuclear magnética e infravermelho), estrutura espacial dos complexos (difração de raios X), e estudar os processos de fotoluminescência dessas moléculas (absorção, emissão, rendimento quântico e fotoluminescência resolvida no tempo). Também foram feitos cálculos teóricos para que se possa comparar os dados experimentais com as predições.

5.1 SÍNTESE DOS LIGANTES

Foi necessária fazer a síntese do derivado do imidazol para 4 dos 5 ligantes empregados. Para tal, foi utilizada uma rota clássica de alquilação, empregando o imidazol e o respectivo haleto de alquila em meio básico (K_2CO_3) com acetona como solvente, em refluxo. Cuidado foi tomado nas proporções e temperaturas, para evitar alquilações subsequentes e formação de sais de imidazol.

Os ligantes **1**, **2**, **3** e **4** são líquidos a temperatura ambiente e a técnica de purificação empregada para essas espécies foi a extração líquido-líquido em meio básico, afim de isolar o produto desejado do reagente remanescente. Em contrapartida, o ligante **5** é um sólido e foi aplicada a recristalização em heptano para obter cristais em formato de agulha do produto.

Os ligantes já são descritos na literatura (KHABNADIDEH et al., 2003; LÓPEZ-PESTANA et al., 2004; LUNDEVALL; BJØRSVIK, 2023) e , pela coerência do 1H RMN obtido e similaridade com espectros descritos na literatura, julgou-se que a técnica foi suficiente para comprovar a formação e a pureza deles. Os espectros de RMN dos ligantes se encontram na sessão 4.3.1.2.

5.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS 1-5

Os complexos de Cu (I) apresentados neste trabalho foram sintetizados por uma rota simples, rápida, com elevada eficiência e já bem descrita na literatura (KNIGHT et al., 2014; ZHANG et al., 2007). Para tal, primeiro mistura-se um equivalente do sal de cobre (Cu(I)) e dois equivalentes da trifenilfosfina (PPh_3) em clorofórmio e os deixa sob agitação durante 30 minutos. O iodeto de cobre é insolúvel

em CHCl_3 e percebe-se que a solução permanece turva após o período de agitação. Passado esse período, adiciona-se o derivado do imidazol e, dentro de poucos segundos, a solução se torna translúcida.

A ordem de adição é relevante para a obtenção dos complexos. A adição do CuI à PPh_3 permite a estabilização do metal, formando um intermediário estável com ligações Cu-P , excluindo a necessidade de realizar a síntese sob atmosfera inerte ou com solventes secos. A adição posterior do derivado do imidazol nas proporções adequadas leva à formação da molécula desejada (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

O mecanismo dessa reação é baseado no princípio de Le Chatelier e na teoria da colisão, no qual existe uma competição entre a formação dos complexos da forma mononuclear e binuclear (YANG; CHEN; LU, 2019). O excesso de PPh_3 utilizado nas reações foi utilizado de forma a deslocar o equilíbrio para composto mononuclear, pois sabe-se que a síntese da classe de complexos de Cu(I) é altamente dependente da proporção entre ligantes e metal (DENG et al., 2016)

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X de monocristal auxilia no entendimento de como as moléculas se organizam em suas fases cristalinas e como os ligantes alteram o centro de coordenação metálico. Foi possível obter monocristais de qualidade suficiente para todos os complexos preparados nesse trabalho, empregando-se para isso o método da difusão de vapor, utilizando clorofórmio como solvente e éter dietílico como antisolvente (SPINGLER et al., 2012). Esse método foi o escolhido devido à sensibilidade dos complexos a longos períodos em contato com oxigênio atmosférico, bem como pela precipitação irregular de material através do método tradicional de lenta evaporação do solvente.

Nas figuras abaixo (Figura 38 a Figura 42) estão as estruturas moleculares encontradas para os complexos **1**, **2**, **4** e **5**. Observou-se a formação de complexos nos quais cada átomo metálico possui uma coordenação tetraédrica, com uma ligação com o derivado de imidazol, uma com trifenilfosfina e duas ligações com as pontes de iodo, que juntam os centros de Cu(I) e formam a estrutura dimérica centrossimétrica, com o anel de quatro membros $(\text{CuI})_2$ no centro de inversão da molécula. Os complexos **1**, **2** e **5** formaram cristais monoclinicos de grupo especial $P2_1/c$. com 2 moléculas por cela unitária. Em contrapartida, o complexo **4** formou cristais triclinicos

de grupo especial $P\bar{1}$, com apenas uma molécula por cela unitária, provavelmente pela presença das cadeias butílicas, que são capazes de dificultar o empacotamento molecular. Essas estruturas são diferentes das inicialmente esperadas pelo planejamento sintético dos complexos. Entretanto, é importante ressaltar que, conforme será discutido adiante, os complexos obtidos são realmente do tipo mononuclear, sendo que apenas os cristais formados favoreceram as estruturas apresentadas abaixo.

Figura 38 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **1**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

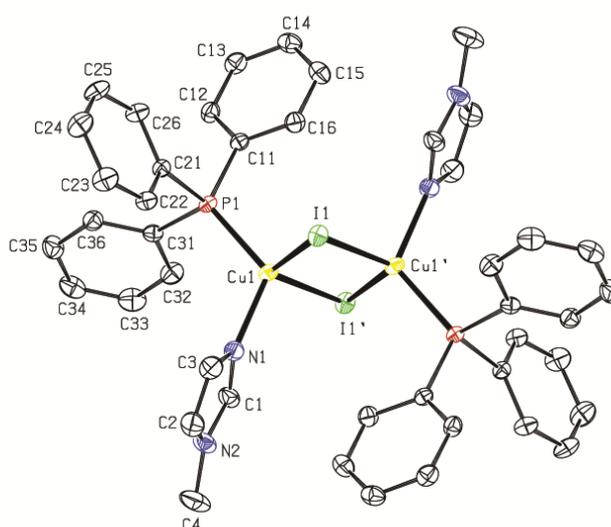


Figura 39 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **2**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

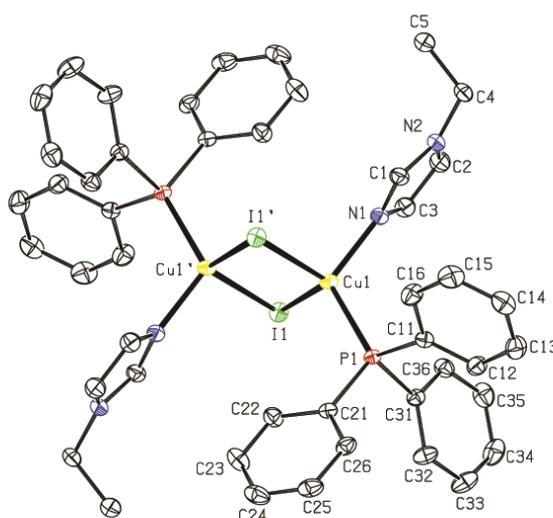


Figura 40 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **4**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

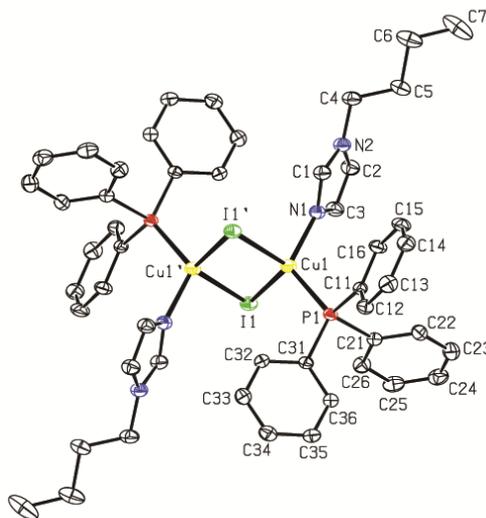
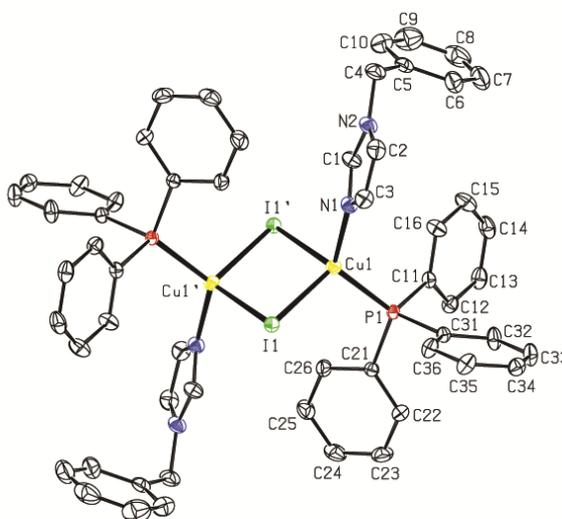


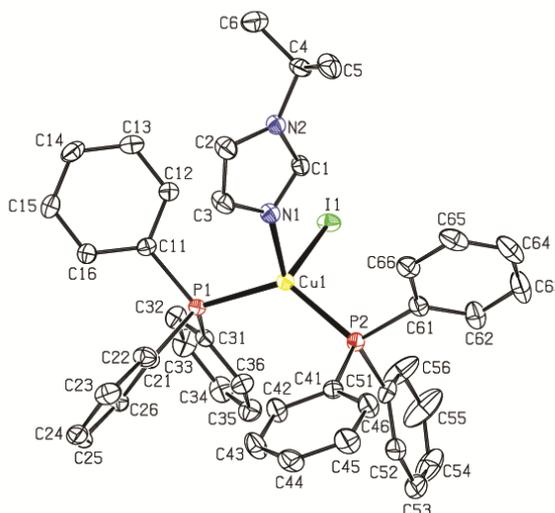
Figura 41 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **5**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.



Apesar da utilização do mesmo método de cristalização, além dos mesmos solventes, o complexo **3** formou monocristais mononucleares monoclinicos de grupo especial $P2_1/n$, como mostra a Figura 42 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **3**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza. O centro de Cu(I) se manteve tetracoordenado, agora com uma molécula do 1-isopropilimidazol, um iodo e duas

unidades de trifenilfosfina, conforme esperado pelo planejamento sintético do material. As celas unitárias de **3** são compostas por 4 moléculas.

Figura 42 - Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **3**. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.



Os comprimentos de ligações selecionadas se encontram na Tabela 1. A média de distância entre os átomos Cu-N, Cu-P e Cu-I foi de 2,03 Å, 2,24 Å e 2,68 Å respectivamente, sendo que o complexo **3** apresenta os maiores comprimentos, devido à diferença de densidade eletrônica no centro de Cu(I), em comparação às moléculas dimerizadas. A distância Cu(1)-N(1) apresenta a seguinte ordem dentro da série: **1<5<2<4<3**, mostrando um alongamento da ligação com o aumento do caráter doador do ligante. Apesar da ligação do Cu(I) com o fósforo ser mais estável do que com o nitrogênio, devido ao fato de ambos serem macios pela teoria de Pearson (PEARSON, 1968), as ligações Cu-N são menores do que as Cu-P pelo raio de van der Waals (ZIOŁKOWSKI, 1985). A distância entre os átomos de Cu(I), para as espécies binucleares, se encontra entre 2,88 e 2,95 Å, fora do raio de van der Waals de ambos os átomos e implicando pouca ou nenhuma interação Cu(I)-Cu(I)' (NESHAT et al., 2018).

Tabela 1 - Comprimento de ligações selecionadas dos complexos **1-5** em Å

	1	2	3	4	5
Cu(1) – N(1)	2,024	2,030	2,042	2,032	2,024
Cu(1) – P(1)	2,227	2,234	2,265	2,231	2,228

$Cu(1) - P(2)$	-	-	2,280	-	-
$Cu(1) - I(1)$	2,684	2,683	2,706	2,667	2,673
$Cu(1) - I(1)'$	2,702	2,702	-	2,696	2,758
$Cu(1) - Cu(1)'$	2,889	2,958	-	2,910	-

Os ângulos de ligações selecionadas estão descritos na Tabela 2. Comparando as estruturas dos complexos binucleares **1**, **2**, **4** e **5**, observa-se que o ângulo entre as ligações N(1)-Cu(1)-P(1) decresce da seguinte forma: 5>4>1>2, indicando também a ordem de perturbação estérica causada por cada agrupamento alquílico. A ordem encontrada diverge da prevista (BOIADJIEV; LIGHTNER, 2000), devido aos ligantes estarem espacialmente arranjados de jeitos distintos entre si, como é possível perceber pelas Figura 38-Figura 41. Ângulos de ligações que favoreçam uma geometria tetraédrica e o isolamento do centro metálico do meio são de maior interesse para aplicações optoeletrônicas pois evitam a aniquilação da luminescência por formação de exciplexo (ARMAROLI et al., 2007).

Tabela 2 - Ângulos de ligações selecionadas dos complexos **1-5** em °

	1	2	3	4	5
$N(1)-Cu(1)-P(1)$	118,06	115,9	105,25	119,35	122,77
$N(1)-Cu(1)-P(2)$	-	-	114,51	-	-
$N(1)-Cu(1)-I(1)$	102,96	104,7	98,18	102,69	107,54
$P(1)-Cu(1)-I(1)$	109,51	108,2	100,75	111,24	111,72
$P(2)-Cu(1)-I(1)$	-	-	107,08	-	-
$N(1)-Cu(1)-I(1)'$	102,01	104,1	-	102,81	99,99
$P(1)-Cu(1)-I(1)'$	109,20	110,5	-	106,52	107,61
$I(1)-Cu(1)-I(1)'$	115,11	113,37	-	114,28	105,33
$Cu(1)-I(1)-Cu(1)'$	64,88	66,63	-	65,71	74,67
$P(2)-Cu(1)-P(1)$	-	-	126,54	-	-

Uma maneira de averiguar o grau de distorção tetraédrica dos centros de Cu(I) é utilizando a Equação 14, proposta por Yang e colaboradores, na qual α e β são os maiores ângulos de espécies tetracoordenadas. Utilizando a equação, obtêm-se a valor de 1 para geometrias tetraédricas perfeitas e 0 para geometrias quadrado planares. Os valores de τ_4 para os complexos **1-5** estão na Tabela 3. A estrutura mononuclear do complexo **3** permitiu a maior distorção tetraédrica, adquirindo uma

conformação mais próxima a uma pirâmide trigonal ($\tau_4 = 0,85$), enquanto a formação dos dímeros, agora com dois átomos volumosos como o iodo, nos complexos **1**, **2**, **4** e **5** fez com que os centros metálicos apresentassem menos deformações, com valores de $\tau_4 > 0,89$, mais próximos a 1.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ} \quad (14)$$

Tabela 3 - Valores calculados de τ_4 para os complexos **1-5**

Complexo	τ_4
1	0,89
2	0,93
3	0,84
4	0,89
5	0,92

Apesar dos complexos **1**, **2**, **4** e **5** terem formado monocristais binucleares, as evidências de outras técnicas indicam que no *bulk* (o pó obtido após as sínteses) as moléculas se encontram na forma mononuclear e a dimerização ocorreu durante o processo de equilíbrio na solução de cristalização, guiado pela polaridade do meio. Essas demais técnicas, como ^1H RMN, CHN e TGA serão discutidas adiante.

5.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A técnica da ressonância nuclear de ^1H é uma poderosa ferramenta de rotina para a averiguação do sucesso da síntese de complexos de coordenação, provendo informações sobre a complexação dos ligantes ao centro metálico e as suas estequiometrias. Similarmente, o RMN de ^{13}C mostra os sinais dos carbonos, e seus acoplamentos, com os núcleos de spin diferente de zero. Por fim, a espectroscopia de núcleo de fósforo acoplada ao próton (^{31}P - $\{^1\text{H}\}$) permite a aquisição de espectros simplificados, nos quais se observam a quantidade de ambientes químicos de fósforo distintos. Os espectros não apresentados nessa discussão são encontrados na seção experimental.

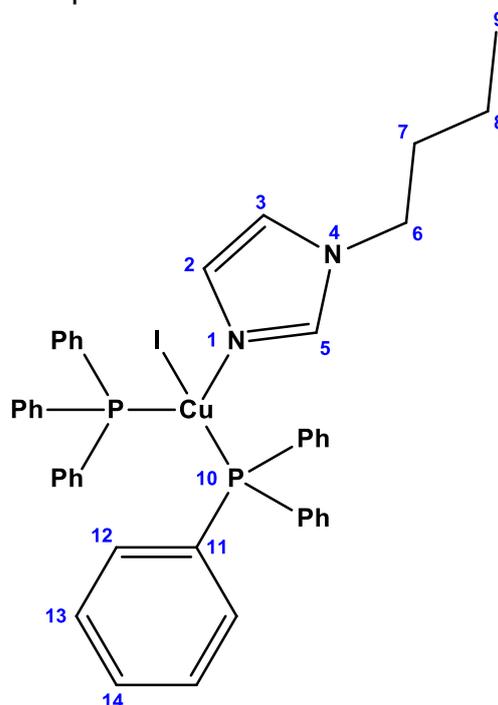
Nos espectros de RMN de hidrogênio aparecem os sinais referentes aos ligantes derivados do imidazol e da trifenilfosfina. Os imidazóis alquilados mostram picos em duas regiões: entre 1-5 ppm são observados os sinais das cadeias alquílicas,

cujos deslocamentos e multiplicidade dependem do comprimento da cadeia. Além disso, entre 6,8 e 7,8 ppm onde se localizam 3 singletos dos hidrogênios aromáticos do heterociclo. Em relação à trifenilfosfina, esperaria-se quatro sinais referentes aos hidrogênios não análogos dos anéis benzênicos, mas eles se mostram como um multiplete complexo próximo a 7,4 ppm, que ganha esse formato devido à sobreposição dos diversos sinais e ao acoplamento entre os hidrogênios aromáticos com o núcleo de ^{31}P .

A integração dos sinais é importante para determinar qual a estrutura dos complexos no *bulk* e em solução. Para os complexos **1-5** a razão entre a integração do sinal de um dos hidrogênios do imidazol (C2, C3 ou C5 na Figura 43) e dos hidrogênios da trifenilfosfina foi de 1:30 H Im:H PPh₃, o que é condizente com os complexos mononucleares com dois ligantes PPh₃ para cada derivado do imidazol. Caso os complexos se encontrassem na forma dimerizada, se esperaria uma proporção de 1:15 H Im:H PPh₃.

Os espectros de ^{13}C serão explicados a partir do complexo **4** (Figura 43).

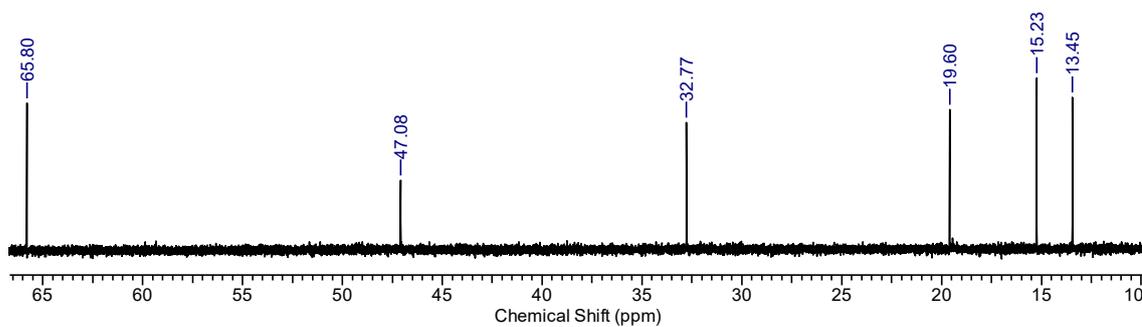
Figura 43 - Estrutura do complexo **4** com os átomos relevantes numerados.



Os sinais referentes aos carbonos 6 ao 9 (C6-C9) da cadeia butílica, ligada ao imidazol, aparecem na região característica de carbonos alquílicos, entre 10 e 50 ppm (Figura 44), sendo que o C6, ligado ao N4, é o mais desblindado pela ação do

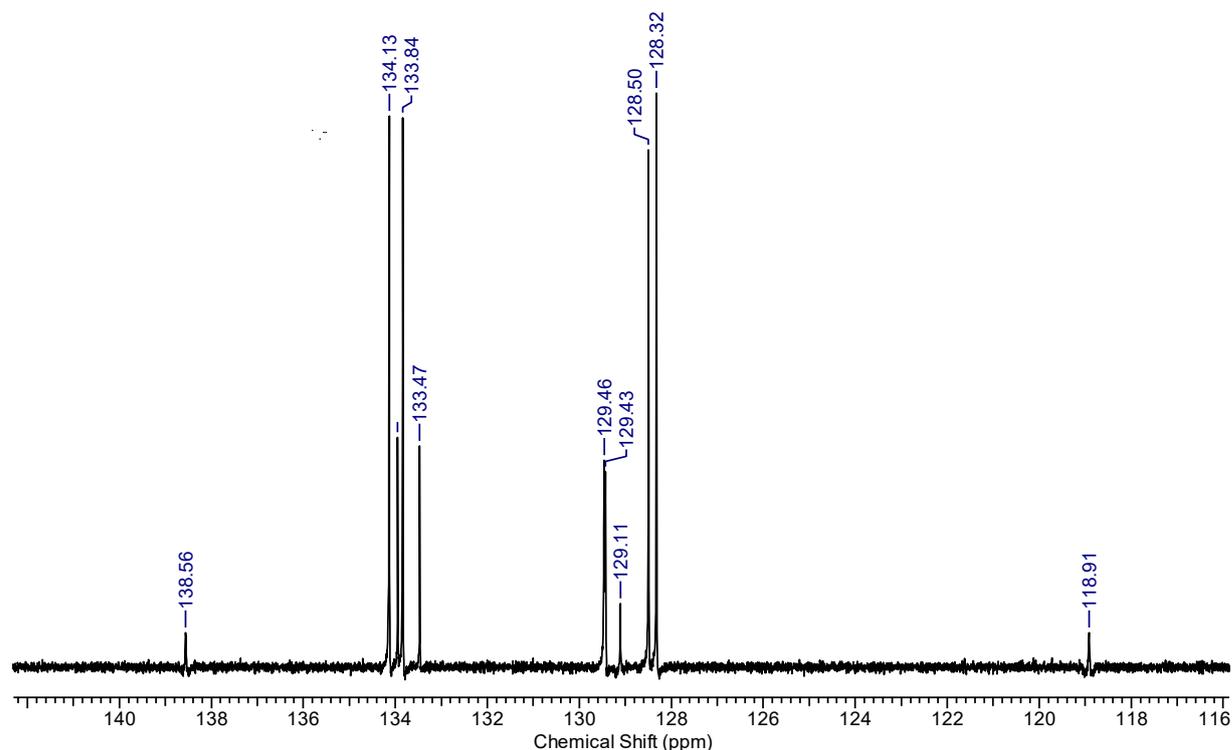
átomo eletronegativo e aparece em 47,08 ppm. Os C7-C9 são encontrados em 32,77; 19,60 e 13,45 ppm, respectivamente. Os sinais em 65,80 e 15,23 ppm são do éter dietílico, solvente utilizado na purificação do material (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997).

Figura 44 - - ^{13}C RMN (50 MHz) do complexo **4** em CDCl_3 , apresentando apenas a região entre 0 – 70 ppm (para espectro completo, veja Figura 31)



Na região de deslocamentos químicos típicos de carbonos aromáticos, encontram-se os demais carbonos da molécula **4** (Figura 45). Os sinais em 118,87 ; 129,07 e 138,52 ppm são atribuídos aos C2, C3 e C5, respectivamente.

Figura 45 - ^{13}C RMN (50 MHz) do complexo **4** em CDCl_3 , apresentando a região entre 118 - 140 ppm.



O deslocamento químico dos sinais do anel imidazol (Tabela 4) estão relacionados com a capacidade que cada um dos substituintes (metil, etil, isopropil, butil e benzil) possui de alterar a densidade eletrônica de seus átomos vizinhos. Como os substituintes alquílicos são doadores de densidade eletrônica por efeito indutivo, esses fazem com que carbono mais próximo a si, o C3, fique mais blindado do que se esperaria por estar ligado a um átomo eletronegativo. A cadeia isopropílica foi a que causou a maior blindagem do C3 (116,65 ppm) pois, apesar de não ser a cadeia mais comprida (como a cadeia butílica), ela é a mais ramificada, o que favorece o efeito indutivo, que possui um curto alcance. A cadeia benzílica possui carbonos sp^2 , que são mais eletronegativos e não possibilitam a doação de forma efetiva (JONATHAN CLAYDEN et al., 2007). A ordem crescente de capacidade de doação eletrônica é a seguinte: Metil<Benzil<Etil<Butil<Isopropil.

Tabela 4 - Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos C2, C3 e C5 do anel imidazol *O C3 de 1 não apareceu no espectro de ^{13}C RMN

Complexo	δ C2 / ppm	δ C3 / ppm	δ C5 / ppm
1	-*	120,09	139,23
2	129,33	118,44	138,06
3	129,24	116,65	137,00
4	129,07	118,87	138,52
5	129,78	119,26	138,87

Os sinais dos carbonos do ligante PPh_3 aparecem duplicados, como dubletos, devido ao acoplamento heteronuclear com o átomo de ^{31}P , de spin nuclear igual à $\frac{1}{2}$. Dessa forma, é possível caracterizar os carbonos através dos constantes de acoplamento dos dupletos: quanto mais próximos os átomos de ^{13}C e ^{31}P , maior é a constante de acoplamento. O acoplamento $^1J_{\text{CP}}$ do C11 gerou a maior separação entre os sinais, com os picos em 133,43 ppm e 133,91 ppm ($J=24,15$ Hz). Em contrapartida o $^4J_{\text{CP}}$ do C14 foi o acoplamento menos intenso, devido ao enfraquecimento do efeito com as quatro ligações de distância entre o C14 e P11, e gerou um dubleto com os picos bem próximos, em 129,39 ppm e 129,42 ppm, ($J=1,34$ Hz). A mesma metodologia foi utilizada para a elucidação dos espectros de ^{13}C do demais complexos.

Os espectros de $^{31}\text{P} - \{^1\text{H}\}$ dos complexos **1-5** comprovam a presença de apenas uma espécie de fósforo nas amostras com deslocamento químico entre -4,3 ppm e -4,9 ppm, referente ao ligante PPh_3 (RICHARD VERNON PARISH, 1991). Adicionalmente, confirmam a complexação, visto que a trifenilfosfina livre apresenta um deslocamento químico de 6,0 ppm. Por fim, os resultados eliminam indícios da presença de ligantes livre ou impurezas (como óxido de trifenilfosfina) em quantidades significativas, assim como processos de troca entre o centro metálico e o meio.

5.5 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar é um método clássico para a determinação da composição atômica de uma molécula (SELLERGREN; HALL, 2001). Além disso, também auxilia no entendimento da estrutura cristalina de compostos de coordenação, sendo capaz de indicar a presença de moléculas de solvente.

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos **1-5** estão na Tabela 5. As porcentagens obtidas experimentalmente foram condizentes com os valores teóricos e ficaram dentro da margem de variação recomendada de $\pm 0,40\%$ (KANDIOLLER et al., 2022), indicando que não houve a degradação dos materiais previamente à medida. Os desvios encontrados são explicados por solvente residual e inexatidões instrumentais.

Tabela 5 - Porcentagens de C, H e N com complexos, obtidos pela análise elemental (experimental / calculada)

Complexo	Fórmula molecular	Massa molar / g.mol⁻¹	%C	%H	%N
1	C ₄₀ H ₃₆ CuIN ₂ P ₂	797,13	59,85/60,27	4,57/4,55	3,56/3,51
2	C ₄₁ H ₃₈ CuIN ₂ P ₂	811,15	60,51/60,71	4,56/4,72	3,46/3,45
3	C ₄₂ H ₄₀ CuIN ₂ P ₂	825,18	60,85/61,13	4,91/4,89	3,36/3,39
4	C ₄₃ H ₄₂ CuIN ₂ P ₂	839,20	61,20/61,54	5,37/5,05	3,08/3,34
5	C ₄₆ H ₄₄ CuIN ₂ O ₂ P ₂	909,25	60,94/60,76	4,85/4,88	3,13/3,08

As fórmulas químicas foram propostas para os complexos a partir da análise elemental (Tabela 6). Para as moléculas **1-4**, as proporções de C, H e N foram compatíveis com os complexos tetraédricos mononucleares, sem moléculas de solvente em suas estruturas cristalinas. Em contrapartida, foram propostas duas moléculas de água na estrutura de **5**, provindas dos solventes utilizados no processo de síntese e cristalização. O comportamento anômalo do complexo com o ligante benzil pode ser explicado por essa ser a molécula mais volumosa da série, deixando mais espaços vazios em sua estrutura, onde moléculas de solvente possam se encaixar.

Por fim, as porcentagens obtidas são um dos indícios de que os complexos se encontram na estrutura mononuclear quando estão na forma de pó. Caso fossem binucleares, suas porcentagens de carbono, por exemplo, seriam inferiores à 50%.

Tabela 6 - Fórmulas químicas propostas a partir da análise elementar

Complexo	Fórmula química proposta
1	[CuI(Metil-Im)(PPh ₃) ₂]
2	[CuI(Etil-Im)(PPh ₃) ₂]
3	[CuI(Isopropil-Im)(PPh ₃) ₂]
4	[CuI(Butil-Im)(PPh ₃) ₂]
5	[CuI(Benzil-Im)(PPh ₃) ₂].2H ₂ O

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que, juntamente com outras análises, é utilizada na identificação de estruturas moleculares, principalmente de grupos funcionais. Aqui, ela será utilizada como um dos métodos aplicados na comprovação da formação dos complexos alvo.

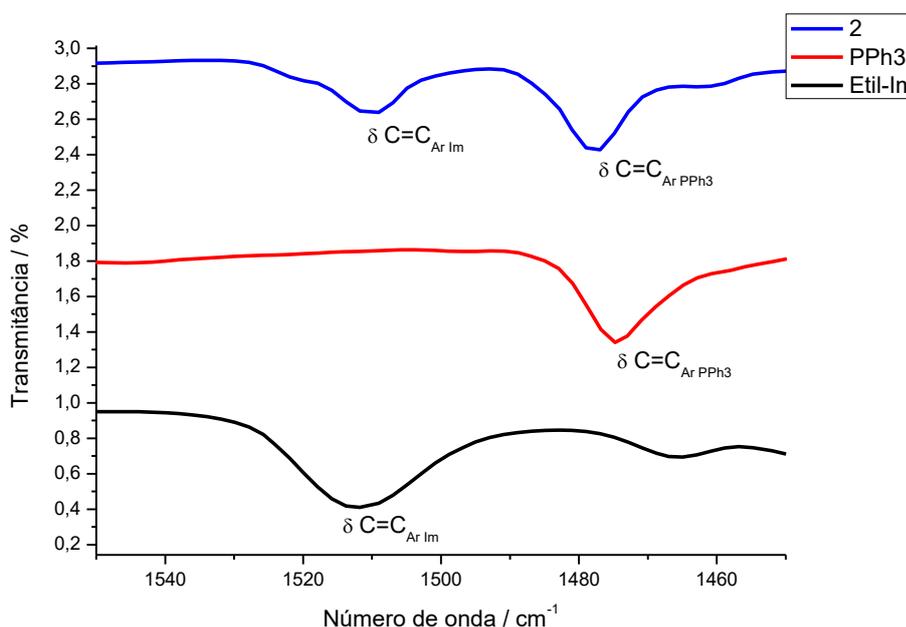
As principais bandas dos espectros de infravermelhos com complexos **1-5** foram atribuídas às seguintes ligações: estiramento das ligações C-H (ν C-H), deformação axial das ligações C=C aromáticas (δ C=C_{Ar}), estiramento das ligações do fósforo com o benzeno (ν P-Ph), deformação fora do plano das ligações C-H (π C-H) e deformações fora do plano do benzeno (π Ph). Os comprimentos de onda para cada uma dessas bandas estão na Tabela 7 (ROBERT M. SILVERSTEIN; FRANCIS X. WEBSTER; DAVID J. KIEMLE, 2007).

Tabela 7 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos **1-5** em cm⁻¹

Complexo	ν C-H	δ C=C_{Ar}	ν P-Ph	π C-H	π Ph
1	3146-2940	1520 e 1479	1433 e 1091	744 e 695	532-463
2	3110-2950	1509 e 1476	1431 e 1091	749 e 696	540-463
3	3146-2849	1505 e 1477	1434 e 1093	749 e 695	531-465
4	3148 - 2851	1512 e 1478	1433 e 1091	745 e 695	538-459
5	3150-2820	1512 e 1479	1434 e 1089	747 e 696	540-456

As bandas presentes nos espectros dos produtos finais corroboram a hipótese de formação dos complexos, já que neles são identificados sinais atribuídos tanto aos ligantes derivados do imidazol, quanto da trifenilfosfina, como mostra o exemplo da Figura 46, na qual é possível ver que as bandas de deformação axial C=C, em 1509 e 1476 cm^{-1} , do complexo **2** têm origem de ambos os agrupamentos.

Figura 46 - Espectro de IV do complexo **2** da região entre 1550 - 1450 cm^{-1}



As ligações metálicas entre o Cu(I) e os átomos de N, P e I são tipicamente encontradas próximas a 200 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2008), fora da faixa espectral utilizada.

Os espectros de IV são condizentes com complexos mononucleares, visto que eles possuem grupo de ponto C_1 . Caso eles fossem binucleares, pertenceriam ao grupo S_4 , que é mais simétrico e apresentariam menos sinais ativos no infravermelho devido ao cancelamento de vetores de mesma magnitude em sentidos opostos (BRIAN W. PFENNING, 2012).

5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para aplicação futura em dispositivos, faz-se necessário conhecer a estabilidade térmica dos materiais desenvolvidos. Visto que uma das técnicas de

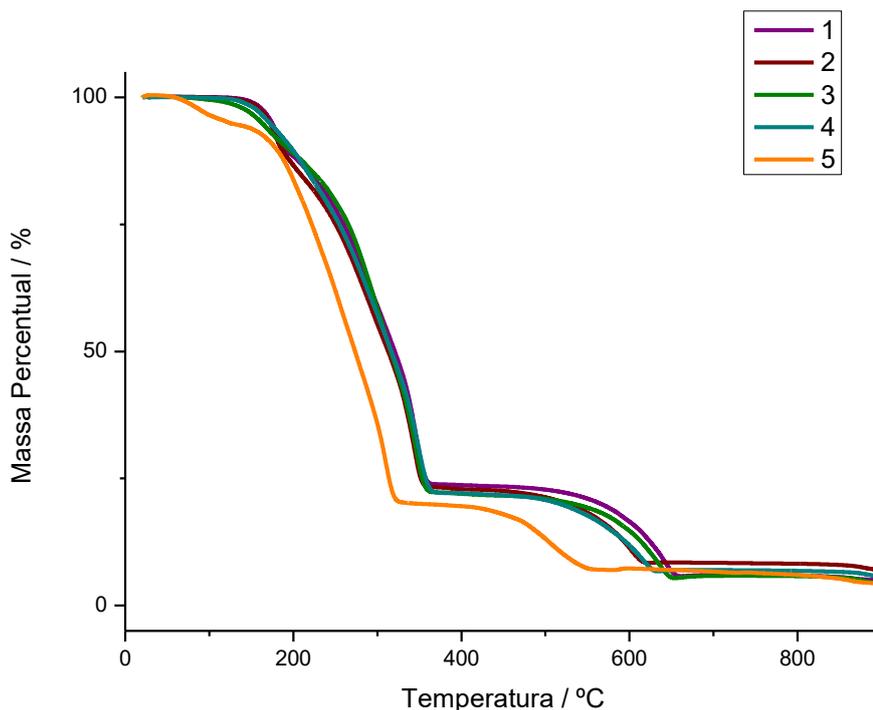
deposição mais utilizadas é a deposição térmica à vácuo, o que permite a construção de dispositivos com estruturas de multicamadas, de forma simples e com alta pureza (SHIBATA; SAKAI; YOKOYAMA, 2015). Esse método usualmente utiliza temperaturas acima de 300 °C para a evaporação das moléculas orgânicas (DONG et al., 2022), o que pode ser um limitante já que o dispositivo construído vai ser afetado se a sua camada emissora sofrer degradações térmicas no processo de manufatura.

Para os complexos 1-4, o termograma (Figura 47) mostra dois regimes de perda de massa dos materiais: um na faixa entre 200°C e 370°C e outro entre 370°C e 670°C. O primeiro decréscimo de massa corresponde a 76% da massa total dos complexos e é atribuído à perda dos ligantes derivados da fosfina e do imidazol (TONG; YUAN; YI, 2014), cujas contribuições percentuais calculadas correspondem também a, aproximadamente, 76% (valor calculado). Já a segunda perda de massa apresentou uma pequena variação entre os complexos, de 17% e 20%, e pode ser explicada pela perda do átomo de iodo, que é responsável por 15% (valor calculado) da massa total dos complexos.

O complexo 5 apresenta um comportamento diferente, com três regimes de decaimento de massa. A queda de 5,4% da massa entre 60°C e 140°C é explicada pela evaporação de duas moléculas de água na estrutura (valor calculado de 4,1%) e as seguintes perdas de massa de 78,0% e 13,1% são também atribuídas, respectivamente, aos ligantes (valor calculado de 78,2%) e ao iodo (valor calculado de 14,5%).

Ao final da queima, a massa remanescente é atribuída ao cobre. A seguir estão as porcentagens calculadas e experimentais de contribuição do átomo metálico para cada um dos complexos. [1: Experimental 5,0 / Calculada 7,9] ; [2: Experimental 7,1 / Calculada 7,8] ; [3: Experimental 4,4 / Calculada 7,7] ; [4: Experimental 5,7 / Calculada 7,6] ; [5: Experimental 4,3 / Calculada 7,3]. Essas porcentagens são condizentes com a estrutura mononuclear dos complexos.

Figura 47 - Termograma dos complexos 1-5

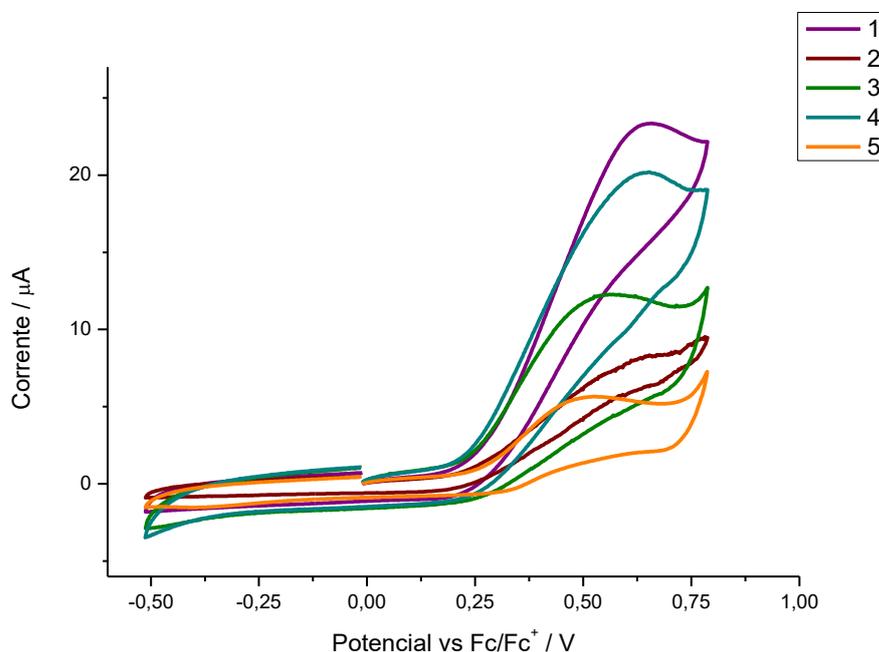


Os complexos apresentam estabilidade térmica abaixo de 200 °C e, portanto, não são ideais para aplicação em dispositivos orgânicos através de deposição por evaporação. Apesar disso, pode-se utilizar uma metodologia baseada em solução para a fabricação do filme. Alternativamente, existem na literatura metodologias de deposição por evaporação térmica utilizando temperaturas inferiores a 150°C (DONG et al., 2022).

5.8 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para a construção de OLEDs, é imprescindível que as bandas de valência e de condução dos eletrodos estejam adequadas em relação aos níveis do HOMO e LUMO do material emissor, de forma que a injeção de cargas ocorra apropriadamente. Com esse intuito, utilizou-se a técnica da voltametria cíclica para determinar experimentalmente os níveis energéticos dos materiais.

Figura 48 - Voltamograma cíclico dos complexos **1-5**. Condições: Eletrodo de trabalho - carbono vítreo ; Eletrodo de referência - Platina ; Contra eletrodo – Grafite. Medidas feitas em solução de diclorometano 2×10^{-3} mol / L. O par Fc/Fc⁺ foi usado como padrão interno



Os valores relativos aos resultados da medida foram dispostos na Tabela 8. Para todos os complexos observou-se um pico de oxidação entre 0,53 – 0,65 V, referente à conversão do Cu(I) em Cu(II), um comportamento esperado para essa classe de moléculas (BÁEZ-CASTRO et al., 2017; GARAKYARAGHI et al., 2018; ZHANG et al., 2010) e que pode ser explicado pela dissociação da ligação Cu-P (ZHANG et al., 2016). Como as moléculas não apresentaram um pico de redução nos potenciais trabalhados, aplicou-se a Equação 15 na determinação do E_{LUMO} .

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{gap \text{ óptico}} \quad (15)$$

Processos redox irreversíveis, como os observados para esses complexos, podem acarretar problemas de estabilidade em dispositivos OLEDs (FRESTA et al., 2022), devendo ser estudados mais profundamente, o que está fora do escopo deste trabalho.

O complexo 1 apresenta os orbitais de fronteira mais estabilizados, justificado por ter o ligante derivado do imidazol substituído com uma metila, o grupo alquílico com o menor caráter doador dentre os demais da série (ZHANG; JIA; WU, 2010). Apesar disso, os valores de *band gap* apresentaram alterações pequenas ao longo da

série, indicando que tanto o orbital HOMO quanto o LUMO seriam, de modo similar, pouco afetados pela substituição de grupo alquílicos maiores.

Adicionalmente, observa-se uma redução do potencial de oxidação para **5**, possivelmente explicada pela interação π - π intermolecular entre os grupos benzílicos, que levam à uma geometria mais planar e desestabiliza o centro metálico (GIMENO et al., 2022). O composto **3** também sofreu um desvio, que por sua vez não pode ser explicado pelo π - π *stacking*, mas sim pelo achatamento molecular causado pela presença do agrupamento isopropil.

Tabela 8 - Dados relativos à voltametria cíclica

Complexo	E_{pa} / V	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	E_{gap} / eV
1	0,65	-5,36	-1,61	3,75
2	0,63	-5,32	-1,56	3,76
3	0,56	-5,31	-1,52	3,79
4	0,65	-5,32	-1,54	3,78
5	0,53	-5,34	-1,54	3,80

5.9 INVESTIGAÇÃO FOTOFÍSICA

5.9.1 Espectroscopia eletrônica de absorção

O primeiro passo para a caracterização fotofísica completa de materiais inéditos é a espectroscopia de absorção, que fornece informações sobre a energia necessária para a excitação eletrônica, a probabilidade dessas transições e, principalmente para compostos de coordenação, a natureza dos processos de excitação.

O Cu(I), como já visto, possui uma distribuição eletrônica d^{10} , o que o impede de receber elétrons por meio de uma LMCT. Os espectros de absorção de complexos heterolépticos de cobre (I) tipicamente apresentam bandas relativas às transições eletrônicas dos ligantes e de transferência de carga metal-ligante (MLCT).

Na Figura 49 estão os espectros de absorção dos compostos, em função do coeficiente de absorção molar, em solução de clorofórmio. É possível perceber a presença de duas bandas: uma em 258 nm e um ombro próximo a 300 nm. A banda mais energética é atribuída às transições $^1IL \pi-\pi^*$ tanto do ligante derivado do imidazol quanto da PPh_3 , enquanto a banda mais alargada e deslocada para o vermelho pode ser justificada por uma MLCT, do subnível 3d do Cu(I) para o orbital π^* do heterociclo imidazol (GNEUSS et al., 2015; TAO et al., 2022). A banda de transferência de carga

fica mais visível no gráfico da Figura 50, no qual é possível ver as bandas de absorção dos ligantes isolados e do complexo **1** e entende-se que o ombro na banda não faz parte das faixas de absorção dos ligantes. Adicionalmente, há o *red shift* (deslocamento batocrômico) pronunciado do máximo de emissão do Metil-Im devido à extensão da conjugação do ligante com a complexação. Por fim, essas curvas foram as utilizadas para obtenção do *band gap* óptico, como ilustrado na figura 9.

Figura 49 - Espectro de absorção em função do coeficiente de absorção molar para os complexos **1-5** em solução $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CHCl_3

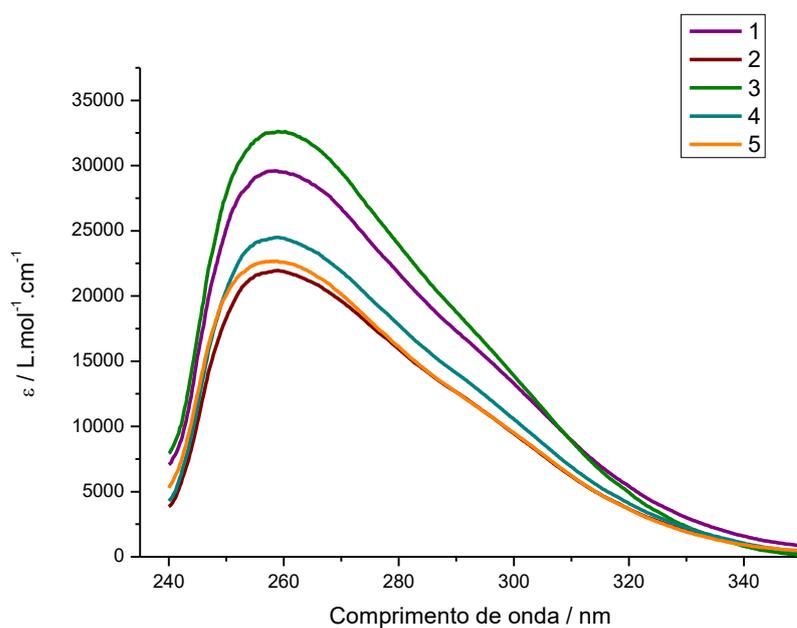
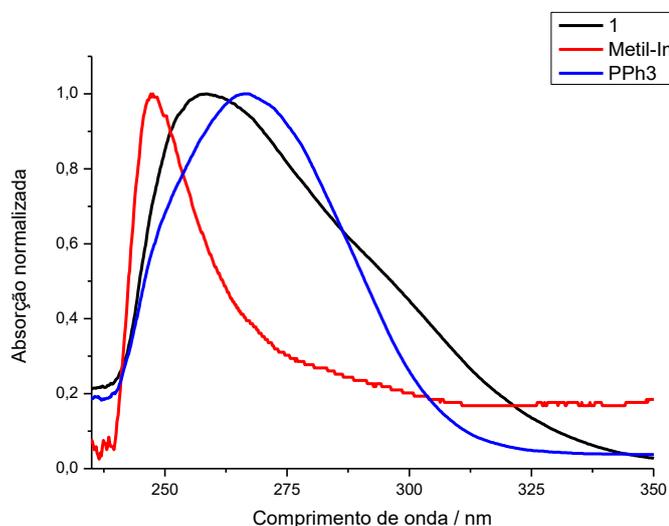


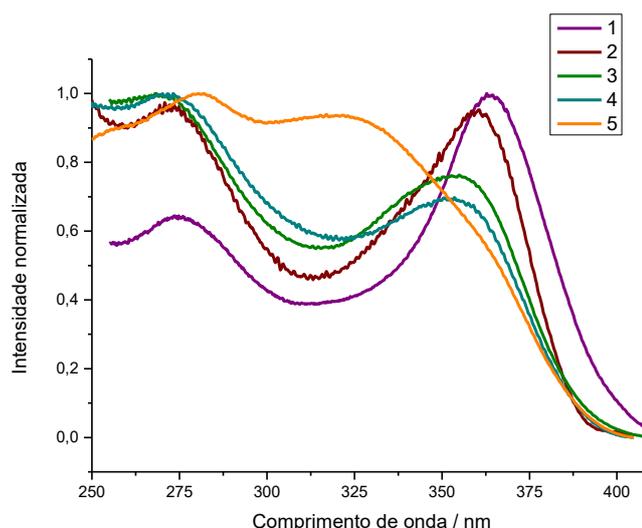
Figura 50 - Espectro de absorção do complexo **1**, juntamente com seus ligantes, em CHCl_3



Apesar das alterações nas estruturas molecular, as cinco moléculas da série apresentaram o mesmo comportamento quanto ao formato das bandas e seus comprimentos de onda de absorção em solução. Esse resultado pode ser explicado pela instabilidade cinética dessa classe de complexos, que leva a uma reação dinâmica de troca de ligante e à formação de uma mistura de complexos homolépticos e heterolépticos no meio (HOLLER; DELAVAUUX-NICOT; NIERENGARTEN, 2019).

Foram obtidos espectros de excitação para entender os processos de transição eletrônica dos complexos mononucleares, na forma de pó. Na Figura 51 observa-se que, para cada composto de coordenação, há duas bandas de absorção que levam a um decaimento radiativo com as mesmas atribuições do espectro em solução: a banda mais energética 1IL e a menos energética MLCT. Em contraste com as medidas em solução, nos espectros do material em pó é possível perceber um *blue shift* (deslocamento ipsocrômico) da banda de MLCT ao longo da série, sendo o máximo de excitação para o complexo **1** em 364 nm e em 324 nm para o complexo **5**. O deslocamento para menores comprimentos de onda é causado pelo efeito do aumento das cadeias alquílicas nos orbitais de fronteira e pela forma com a qual as moléculas se organizam no estado sólido (pó) (BIZZARRI et al., 2016; SCHINABECK et al., 2018).

Figura 51 - Espectro de excitação dos complexos **1-5** em pó



A mudança de solução para a fase sólida causou uma diminuição na energia das bandas de absorção, tanto da energética transição intraligante (IL) quanto da

transferência de carga (MLCT) de menor energia (Tabela 9). O *red shift* pode ter sido ocasionado pela formação de agregados do tipo J, uma interação intermolecular que aumenta a permissão de estados excitados de baixa energia (MA et al., 2021). A banda de MLCT se mostrou mais sensível à formação dos agregados, acarretando um deslocamento entre 52-63 nm.

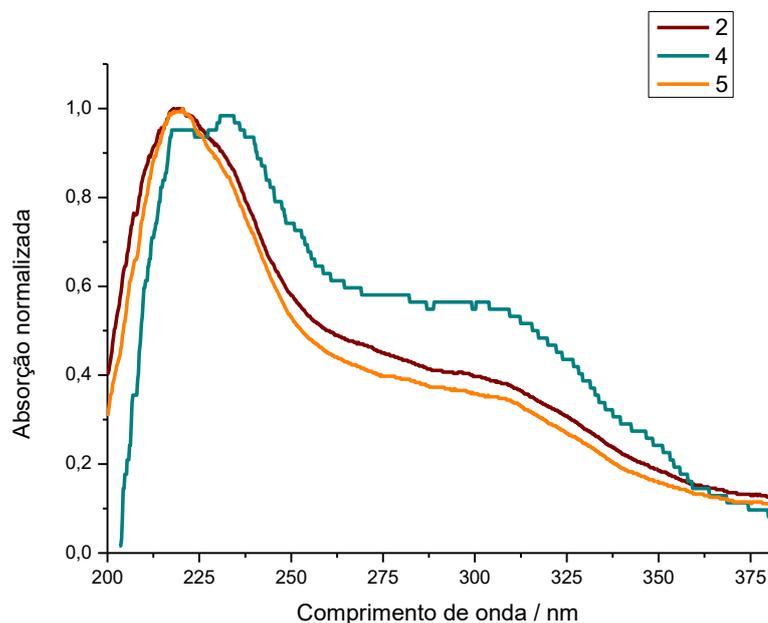
Os coeficientes de absorção das bandas de MLCT e IL foram calculados para soluções de **1-5** utilizando a regressão linear da Equação de Lambert-Beer. Os valores entre 9×10^3 e 25×10^3 está de acordo com o esperado para transições eletrônicas dessa natureza (GAJARDO et al., 2011).

Tabela 9 - Comprimentos de absorção máximo em solução e em pó para as bandas intraligante (IL) e transferência de carga metal ligante (MLCT) para os complexos **1-5**

Complexo	$\lambda_{M\acute{a}x, Solu\c{c}\tilde{a}o} / nm$ ($\epsilon / L.cm^{-1}.mol^{-1}$)		$\lambda_{M\acute{a}x, P\acute{o}} / nm$	
	IL	MLCT	IL	MLCT
1	259 (35473)	300	273	362
2	259 (18258)	300 (11299)	272	360
3	259 (22320)	300 (10586)	270	356
4	259 (24231)	300 (16089)	274	353
5	259 (19830)	300 (9783)	280	321

O estudo das propriedades fotofísicas em filme também é relevante, visto que essa é a forma na qual materiais eletroluminescentes são aplicados em OLEDs. Portanto, a absorção também foi aferida em filmes finos dos complexos, depositados sobre substrato de quartzo pela técnica de *blade coating* (Figura 52). Os espectros dos materiais apresentaram uma banda que se desdobra em dois sinais entre 220 nm e 235 nm, devido à absorção individual de caráter $^1IL \pi-\pi^*$ da trifenilfosfina e N-alquilimidazol. Similarmente às medidas em solução e em forma de pó, os complexos também mostraram um ombro de absorção próximo à 310 nm, referente a transição MLCT. Não foi possível produzir filmes de qualidade dos complexos **1 e 3** para análises fotofísicas.

Figura 52 - Espectro de absorção dos complexos de **2**, **4** e **5** em filmes finos sobre substrato de quartzo



5.9.2 Espectroscopia de emissão

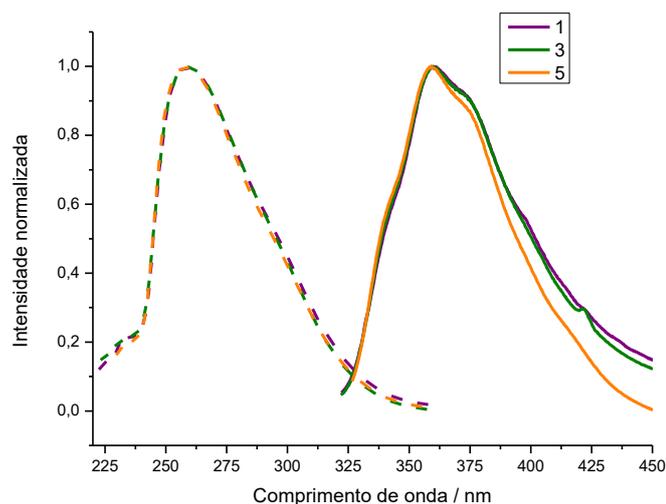
Ao desenvolver novas moléculas visando aplicação em OLEDs, é essencial investigar em qual faixa do espectro visível se encontra a luz irradiada pela molécula emissora, bem como sua intensidade e largura da banda.

Os espectros de emissão representativos dos complexos **1**, **3** e **5** em solução 4×10^{-5} mol/L de clorofórmio mostram que os materiais apresentam uma banda alargada de emissão entre 320-450 nm com máximo em 360 nm. A emissão em solução para essa classe de materiais é desfavorecida pela rápida relaxação estrutural em meio de baixa viscosidade (CHEN et al., 2013). Complementarmente, como grande parte dos fótons emitidos em solução estão fora da faixa visível do espectro eletromagnético (SLINEY, 2016), os complexos não aparentam ser muito luminescentes a olho nu. Adicionalmente, assim como foi observado para a absorção, a emissão dos diferentes complexos preparados é a mesma em solução, apesar das alterações estruturais.

Para os complexos investigados, o desvio de Stokes, definido como a diferença entre o comprimento de onda máximo da absorção e da emissão, é de cerca de 100 nm, o que é um resultado promissor para materiais emissores de dispositivos optoeletrônicos, visto que a separação entre as duas bandas leva a uma menor

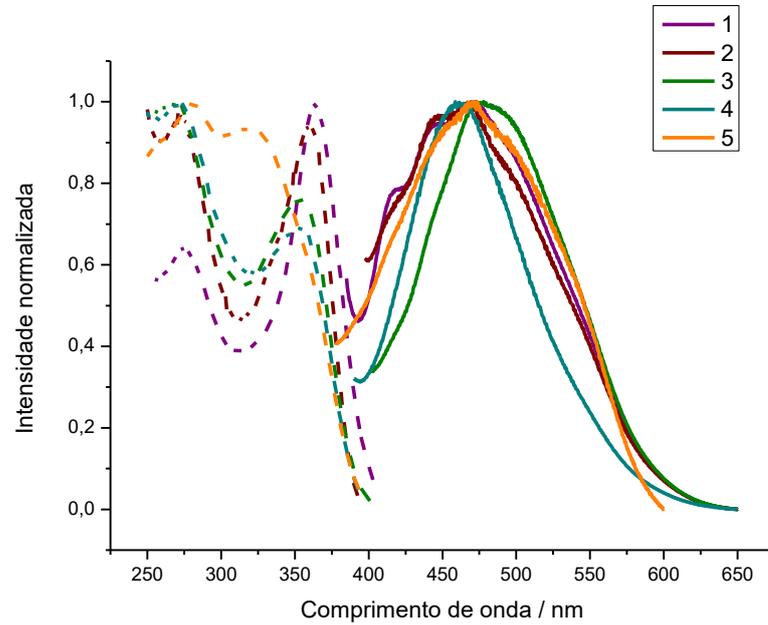
sobreposição entre elas, diminuindo efeitos de auto absorção (KHITROV et al., 2022) que podem acarretar uma queda do valor de rendimento quântico.

Figura 53 - Espectro de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) normalizados dos complexos **1**, **3** e **5** em CHCl_3 (4×10^{-5} mol/L)



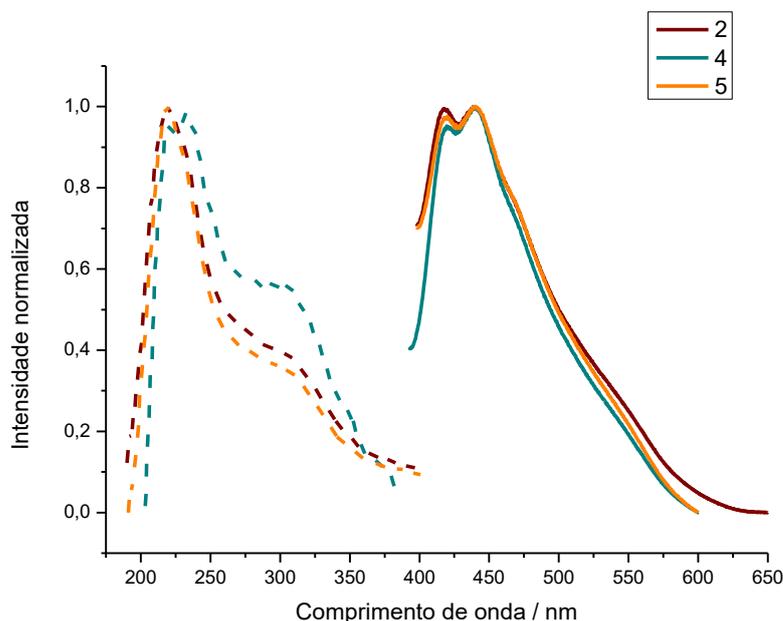
A emissão dos complexos **1-5** também foi aferida no estado sólido, na forma de pó. Foram observados que os materiais apresentam emissão na coloração azul claro, com máximo entre 460-480 nm, e bandas com um maior caráter estrutural vibrônico. A variação da emissão dentro da série não pode ser explicada diretamente pela magnitude do efeito doador dos grupos alquílicos nos orbitais de fronteira, e pode estar relacionada à distorção molecular no estado excitado (OMARY et al., 2020).

Figura 54 - Espectro de excitação (linha tracejada) e emissão (linha contínua) dos complexos **1-5** em pó



Já para os filmes finos, a emissão apresentou máximos entre 440 nm e 470 nm. Além disso, é observado um *red shift* pronunciado em relação ao pó, de 13 nm e 29 nm para os complexos **3** e **2**, respectivamente. A variação da energia da emissão em filme em relação ao pó pode ser justificada pela formação de agregados do tipo H nos filmes (EHRENREICH et al., 2016).

Figura 55 - Espectro de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) dos complexos **2-5** em filmes finos sobre substrato de quartzo



O rendimento quântico em pó de **1-5** foi medido à temperatura ambiente e 80 K (Tabela 10). O complexo **1** apresentou a maior eficiência à temperatura ambiente, com 21,4%, enquanto os outros materiais obtiveram valores abaixo de 8%. Portanto, apesar dos grupos alquílicos auxiliarem na limitação do achatamento molecular no estado excitado (LINFOOT et al., 2014), os movimentos permitidos entre as ligações $C_{sp3}-C_{sp3}$ levaram à redução da eficiência de emissão. Com a diminuição da temperatura, os rendimentos aumentaram para os cinco complexos, sendo o complexo **4** o mais impactado, com seu rendimento aumentado de 1,7% para 58,9%, indicando uma relevante diminuição nos processos de relaxação não-radiativa na porção alquílica da molécula. Também pode-se observar que ligantes mais volumosos, como do **4** e **5** auxiliaram na elevação do rendimento quântico à 80K em relação à **2** e **3**, mas ainda não atingiram os 59,9% de **1**.

Tabela 10 - Dados de rendimento quântico (ϕ) em %

		1	2	3	4	5
298K	$\phi_{Pó}$	21,4	7,4	3,4	1,7	2,6
80K	$\phi_{Pó}$	59,9	18,7	20,8	58,9	30,2

Espectros da emissão em pó em regimes de nanossegundos à milissegundos à temperatura ambiente e 80K para **1**, **4** e **5** estão ilustrados nas Figura 56-57 e no Apêndice B. Esses complexos foram escolhidos para esse estudo por apresentarem estruturas moleculares distinta entre si e serem representativos em relação à série. À temperatura ambiente, os complexos apresentaram emissões em todas as faixas de tempo apresentadas, sendo que a intensidade diminui com o aumento do tempo de atraso entre a excitação e a emissão. Também se nota um *red shift* com o aumento dos tempos de atraso, relacionado ao aumento da contribuição de decaimento a partir do estado tripleto, de menor energia. A separação entre as curvas de nanossegundos e milissegundos está relacionada com $\Delta E(S_1-T_1)$ (HOFBECK et al., 2021).

Quando os espectros são repetidos à 80 K, a intensidade da emissão na faixa dos nanossegundos sofre uma diminuição, atrelada ao aumento da intensidade de fosforescência, demonstrando uma dominância da população térmica do estado tripleto (OKANO et al., 2016). Esse comportamento é um indício de TADF e a diminuição da intensidade do decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ com a temperatura mostra um possível isolamento de estado tripleto, que possuem menos energia térmica do meio para realizar o rISC e acabam decaindo por fosforescência (CZERWIENIEC; YERSIN, 2015a).

Os espectros também revelam um *blue shift* de 460 nm para 448 nm da emissão do composto **4** a 2,4 ns com a redução da temperatura a 80 K. Esse efeito é causado pela perda de mobilidade molecular e desfavorecimento dos processos de distorção molecular para uma geometria quadrado planar no estado excitado (DI et al., 2016). Portanto, nota-se que o valor de $\Delta E(S_1-T_1)$ diminui com a temperatura, o que é favorável para a TADF, até certo ponto. Ou seja, a partir de uma temperatura, a energia térmica do meio se torna pequena demais e não permite mais o ISC.

Figura 56 - Espectros resolvidos no tempo de **1** à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita)

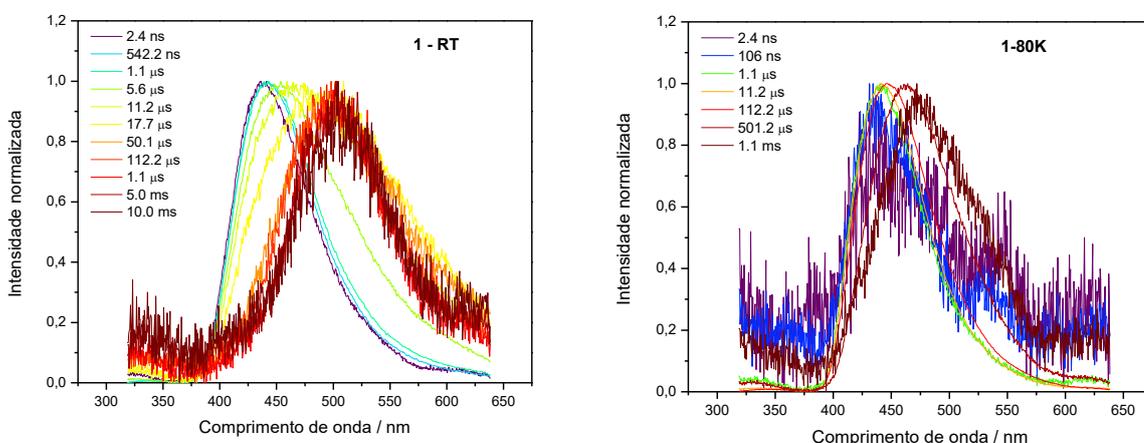
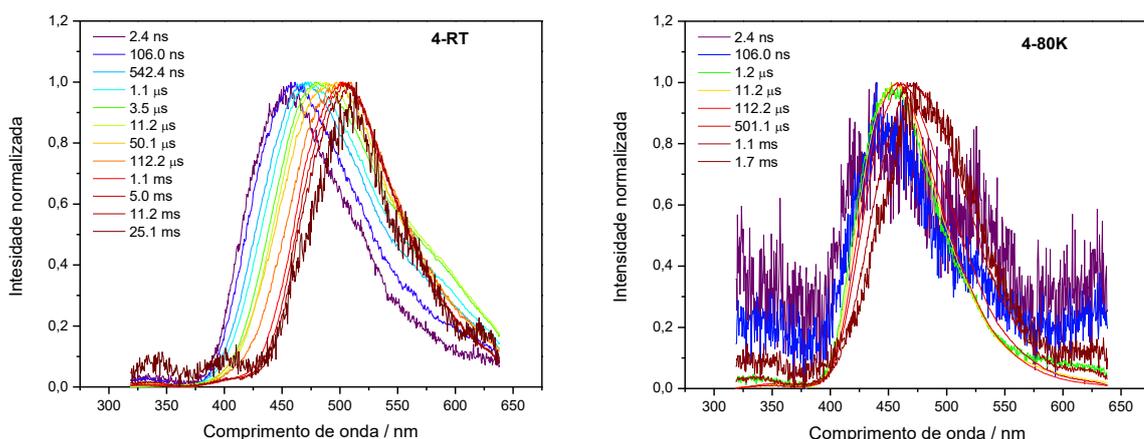


Figura 57 - Espectros resolvidos no tempo de **4** à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita)



O efeito da temperatura pode ser mais bem analisado ao plotar a intensidade integrada das curvas de emissão em função de seus tempos de atraso, como nas Figura 58-59 e Apêndice B. Os gráficos mostram que a emissão dos complexos possui contribuições tanto da fluorescência imediata, denominada de *prompt* (na faixa de ns), fluorescência atrasada (na faixa de μ s) e fosforescência (na faixa de ms a segundos), independentemente da temperatura. À temperatura ambiente, a adição dos grupos butil e benzil causou um aumento da intensidade da fluorescência atrasada e fosforescência. Por outro lado, o resfriamento das amostras gerou um deslocamento da fluorescência atrasada para maiores tempos de decaimento. O complexo **5** apresentou a fosforescência mais prolongada, atingindo tempos de vida de 10^{-1} s.

Figura 58 - Decaimentos resolvidos no tempo para os complexos **1** e **4** à temperatura ambiente

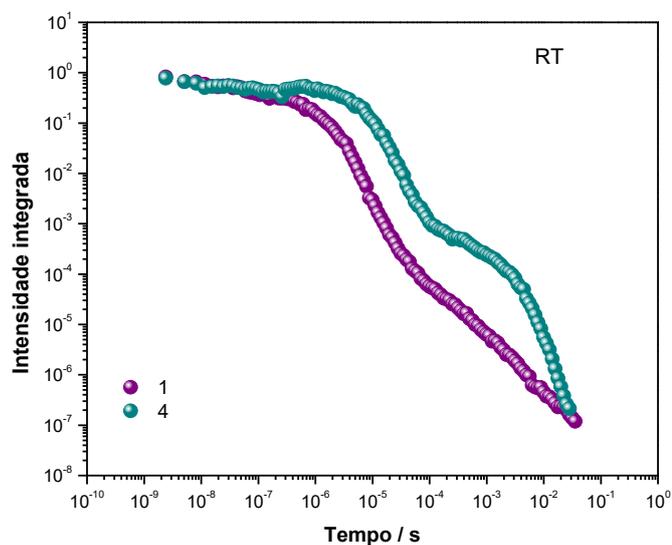
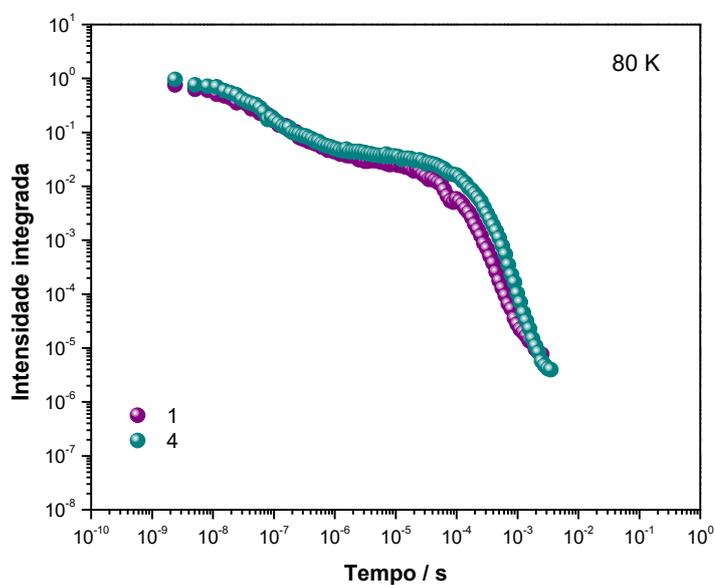


Figura 59 - Decaimentos resolvidos no tempo para os complexos **1** e **4** à 80 K



5.9.3 Espectroscopia de emissão resolvida no tempo

A fim de entender a duração das emissões dos complexos e por qual mecanismo elas ocorrem, suas curvas de decaimento de emissão resolvidas no tempo foram obtidas em temperaturas entre 77 K e 298 K, com variação de 15 K entre cada medida.

Curvas de decaimento representativas de **1** e **4** à temperatura ambiente (298 K) e 77 K estão mostradas nas Figura 60-61 e os dados obtidos a partir dos ajustes das curvas para os complexos **1-5** foram condensados na Tabela 11. As curvas apresentaram um perfil não monoexponencial, esperado para complexos de Cu(I) (CZERWIENIEC; YERSIN, 2015b), e foi possível fazer seus ajustes com um decaimento biexponencial. À 298 K, as emissões dos complexos apresentam tempos de vida abaixo de 8 μs , mas quando a temperatura é reduzida, os tempos das emissões aumentam para valores entre 120 μs e 280 μs , corroborando a hipótese de ativação térmica do rISC, que possibilita uma rota de decaimento a partir do estado S_1 , que é o mecanismo da TADF. Adicionalmente, ao aumentar a cadeia alquílica de **1** a **4**, observa-se uma diminuição do tempo de vida a 77 K, indicando um possível favorecimento do acoplamento spin-órbita.

Figura 60 – Curvas de decaimento de **1** a 298 K (esquerda) e 77 K (direita)

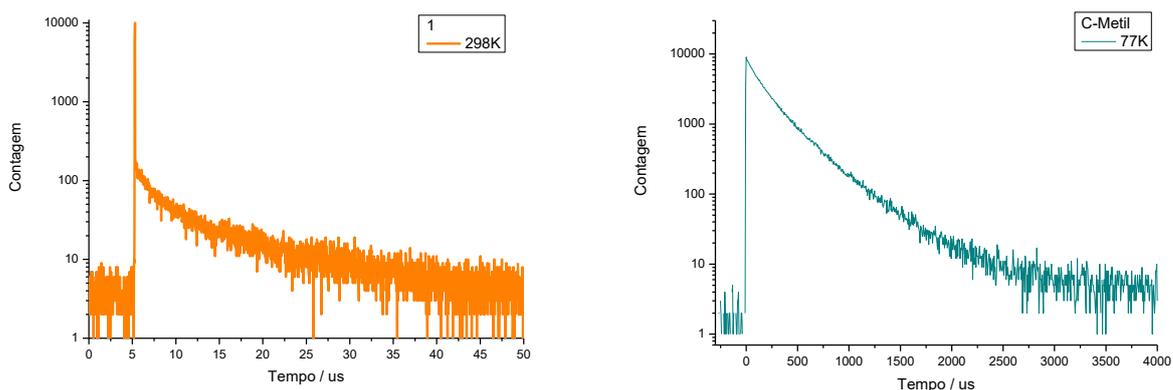


Figura 61 - Curvas de decaimento de **4** a 298 K (esquerda) e 77 K (direita)

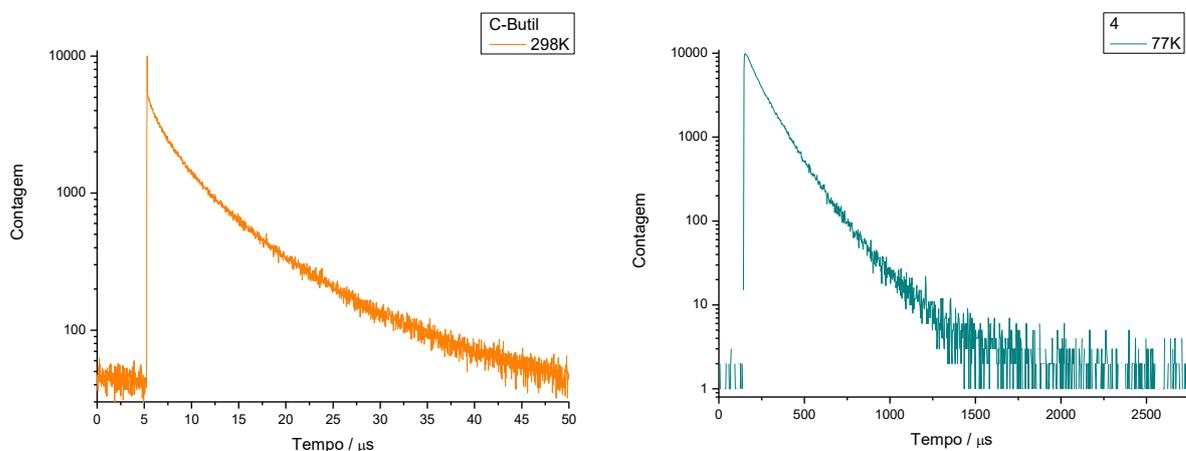


Tabela 11 - Tempos de vida (τ) e suas contribuições (%) dos decaimentos biexponenciais dos complexos **1-5**. Os tempos de vida estão em microssegundos.

298 K

77 K

<i>Complexos</i>	τ_1	% ₀₁	τ_2	% ₀₂	τ_{Obs}	τ_1	% ₀₁	τ_2	% ₀₂	τ_{Obs}
1	2,2	95,9	18,0	4,1	6	351,1	16,7	149,1	83,2	281
2	21,2	99,5	1,6	0,5	3	85,2	96,1	288,9	3,9	265
3	1,1	99,7	11,1	0,3	1	100,1	79,5	267,9	20,5	203
4	2,2	92,8	9,9	7,2	4	292,5	2,0	117,3	98,0	122
5	0,5	99,9	3,7	0,1	0,5	365,8	93,1	157,3	6,9	181

As constantes de decaimento radiativo (k_r) e não-radiativo (k_{nr}) à temperatura ambiente e 80 K foram calculadas com as Equações 3 e 15 (IDRIS et al., 2021) e os valores obtidos estão na Tabela 12.

$$k_r = \frac{\phi_{PL}}{\tau} \quad (16)$$

A constante de decaimento radiativo à temperatura ambiente apresentou valores da ordem de 10^6 s^{-1} , exceto para **4**, sendo comparável às constantes de complexos fosforescentes de Ir(III) e Pt(II) (LI et al., 2020, 2022; YANG et al., 2012) e complexos de Cu(I) heterolépticos com ligantes bidentados (CZERWIENIEC; KOWALSKI; YERSIN, 2013). Em contrapartida, as constantes de decaimento não-radiativo também foram de ordem de 10^6 s^{-1} , indicando um certo equilíbrio entre processos radiativos e não-radiativos, o que é prejudicial para o rendimento quântico.

Há uma redução de cerca de uma ordem de grandeza de k_r com a redução da temperatura, indicando processos emissivos distintos em cada faixa de energia térmica e um desfavorecimento da emissão a 80K. Essa diminuição de k_r ocorre apesar do aumento de rendimento quântico devido ao aumento do tempo de vida, de cerca de $5 \mu\text{s}$ à temperatura ambiente para valores acima de $100 \mu\text{s}$ à 80K. Essa mesma diminuição foi observada para k_{nr} . De forma interessante, o composto **4** apresentou o menor k_{nr} a 80 K, apesar de ser o complexo com o maior número de ligações entre carbonos sp_3 , o que pode ser explicado pelo volume do ligante, que ajuda a reter uma geometria pseudotetraédrica no estado excitado em baixas temperaturas.

Tabela 12 - Constantes de decaimento radiativo (k_r) e não-radiativo (k_{nr}) para os complexos **1-5**

Complexos	298 K		80 K	
	k_r / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}	k_r / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
1	$3,6 \times 10^6$	$3,4 \times 10^6$	$2,1 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$
2	$2,5 \times 10^6$	$2,2 \times 10^6$	$7,1 \times 10^4$	$6,5 \times 10^4$
3	$3,4 \times 10^6$	$2,4 \times 10^6$	$1,0 \times 10^5$	$9,5 \times 10^4$
4	$4,2 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	$4,7 \times 10^5$
5	$5,2 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	$1,7 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$

5.9.4 Caracterização da fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF)

Os resultados mostrados nas Seções 5.9.2 e 5.9.3 proveram evidências iniciais de que os complexos **1-5** decaem radiativamente do estado excitado por um mecanismo de fluorescência atrasada termicamente ativada. A discussão a seguir visa aprofundar o entendimento de como esse fenômeno ocorre nas moléculas em estudo.

A dependência do tempo de vida dos complexos com a variação da temperatura foi estudada, curvas representativas de **1** e **4** estão na Figura 62 e as dos demais compostos se encontram no Apêndice B. Observa-se um tempo de vida da ordem de 10^2 microssegundos à 77K seguido de uma constante diminuição com o aumento da temperatura, até atingir um valor de $6 \mu s$ e $4 \mu s$ para **1** e **4** à 298K, respectivamente. Os resultados comprovam que o aumento da energia térmica leva à ativação de um processo de decaimento radiativo de menor tempo de vida. Adicionalmente, não se observa um *plateau* dos tempos de emissão na região de baixas temperaturas, ou seja, mesmo à 77K, o processo de rISC pode ser ativado e a emissão nessa temperatura possui contribuição dos estados excitados S_1 e T_1 .

As curvas obtidas apresentaram um padrão sigmoidal e um bom ajuste à Equação 5, com R^2 igual à 0,98 e 0,97 para **1** e **4**, respectivamente. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste à Equação de Boltzmann estão na Tabela 13. Os tempos de vida do estado S_1 ficaram abaixo dos microssegundos, com destaque para **3** com um τ de $0,05 \mu s$, sendo esse comportamento vantajoso para a redução de processos de saturação, aniquilação, além de reações fotoquímicas dentro de dispositivo OLEDs (LIN et al., 2014).

Os tempos de vida de fosforescência relativamente baixos encontrados para os complexos **1-5** podem ser atribuídos ao efeito do átomo de iodo, com constante de SOC de 4690 cm^{-1} (MARTIN, 1971), que aumenta a permissibilidade e, conseqüentemente, a velocidade da emissão $T_1 \rightarrow S_0$. Um rápido decaimento do estado tripleto aliado à TADF é de interesse para OLEDs, pois assim se abre um novo caminho efetivo de decaimento radiativo (HOFBECK; MONKOWIUS; YERSIN, 2015).

A separação energética entre os estados S_1 e T_1 é um parâmetro de grande importância para a TADF. Os valores obtidos para **1-5** se encontraram abaixo dos 1000 cm^{-1} e são suficientemente pequenos para permitir a fluorescência atrasada. **5** e **3** obtiveram o menor e maior valor de $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ com 442 cm^{-1} e 866 cm^{-1} , respectivamente. A tendência analisada é um favorecimento do desacoplamento dos orbitais HOMO e LUMO com o aumento da cadeia alquílica, exceto para **3**. É relevante mencionar que o $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ da série de moléculas em estudo é menor que a de outros complexos de estrutura $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$ (OHARA; KOBAYASHI; KATO, 2014).

Figura 62 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de **1** (esquerda) e **4** (direita) e o ajuste na Equação 5 em vermelho

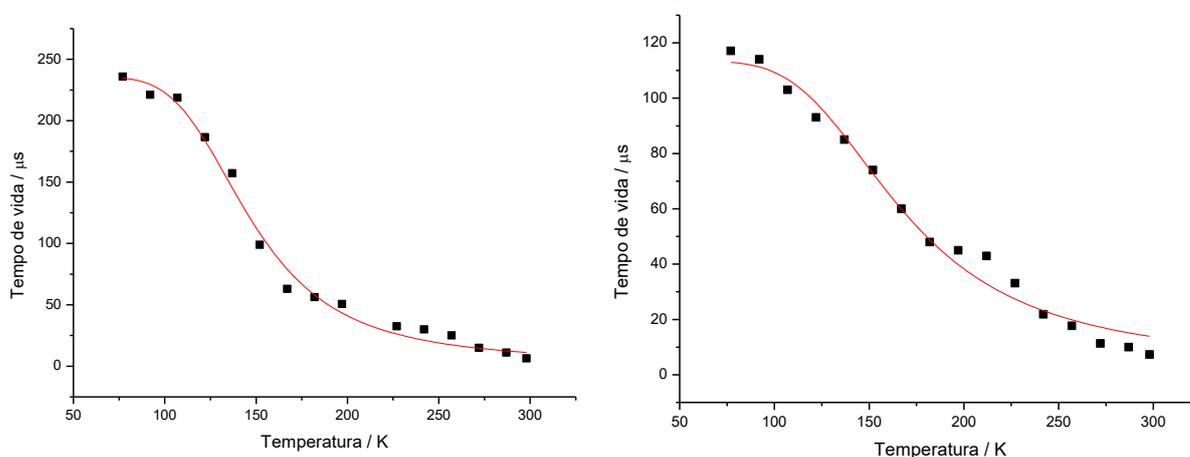


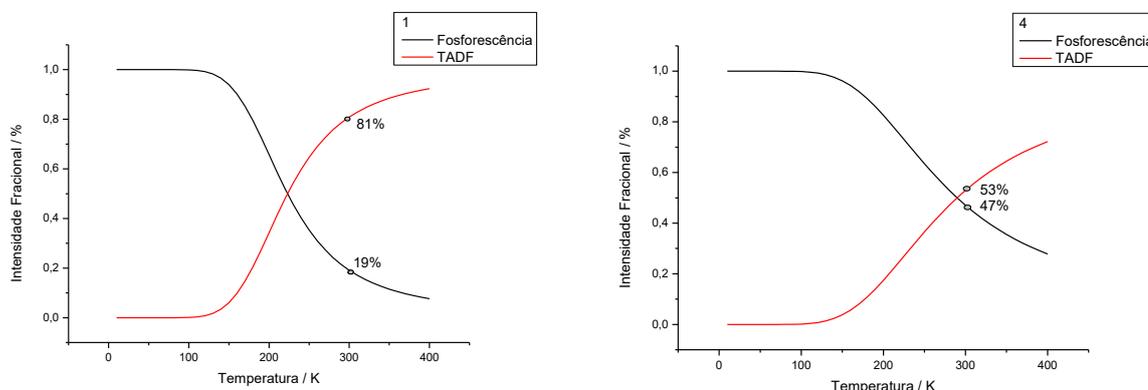
Tabela 13 - Parâmetros obtidos com o ajuste do comportamento do tempo de vida em relação à temperatura na Equação de Boltzmann $\tau = 1/k$

Complexo	k_{DF} / s^{-1}	τ_{DF} / s^a	K_{Phos} / s^{-1}	τ_{Phos} / s	$\Delta E_{(S1-T1)} / cm^{-1}$
1	$3,5 \times 10^6$	$2,8 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^3$	$2,6 \times 10^{-4}$	749
2	$7,7 \times 10^6$	$1,3 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^3$	$2,5 \times 10^{-4}$	698
3	$1,8 \times 10^7$	$0,5 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^3$	$1,9 \times 10^{-4}$	866
4	$2,8 \times 10^6$	$3,6 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^{-4}$	555
5	$6,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{-4}$	510

A fim de compreender mais profundamente a relação entre a TADF e a temperatura, aplicou-se os valores de rendimento quântico à temperatura ambiente e a 80 K e os parâmetros obtidos no ajuste da equação de Boltzmann nas Equações 7 e 8 para obter as razões entre a fluorescência atrasada e fosforescência. Curvas representativas para **1** e **4** estão na Figura 63, onde os pontos marcados representam as porcentagens dos processos radiativos à temperatura ambiente, já que é a condição geral de funcionamento de dispositivos optoeletrônicos.

À baixas temperaturas, observa-se uma dominância da fosforescência, contribuindo com quase 100% da emissão dos complexos, até a temperatura atingir valores entre 100 K e 150 K, onde se inicia a ativação da TADF em proporções relevantes e sua contribuição segue aumentando até os 400K. À temperatura ambiente, os materiais **1**, **2** e **3** apresentam razões de TADF próximas, entre 80% e 90%. Em contrapartida, **4** e **5** apresentaram valores de 53% e 75%, respectivamente. Esses também são os materiais com os menores rendimentos quânticos à temperatura ambiente (1,7% para **4** e 2,6% para **5**), mostrando a correlação entre os fatores. Além disso, também evidencia o desfavorecimento da TADF com o aumento da cadeia alquílica, apesar de **4** e **5** serem os complexos com os menores $\Delta E_{(S1-T1)}$ (548 cm^{-1} e 442 cm^{-1}).

Figura 63 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para **1** (esquerda) e **4** (direita). Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente

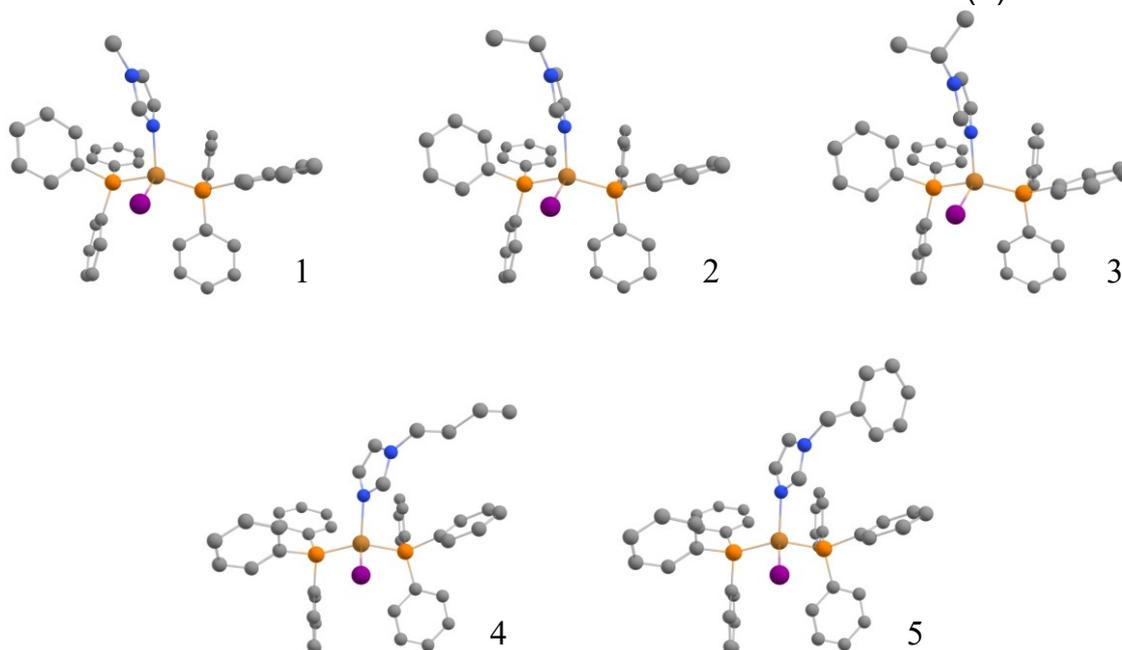


Concluindo as investigações fotofísicas, dá-se destaque à possibilidade dos complexos em questão apresentaram baixos valores de $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ aliados a elevadas constantes de decaimento radiativo. No que diz respeito ao comprimento das cadeias alquila, os maiores grupos, butil e benzil, induziram a separação entre HOMO e LUMO, mas não alcançaram rendimentos quânticos satisfatórios nem uma boa proporção TADF / fosforescência à temperatura ambiente.

5.10 MODELAMENTO TEÓRICO

Para melhor compreender as propriedades fotofísicas dos complexos 1-5, cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade foram realizados dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f). Inicialmente foram obtidas as geometrias otimizadas do estado fundamental para todos os complexos, apresentadas na Figura 64.

Figura 64 - Geometrias otimizadas do estado fundamental para os complexos 1-5 dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f).



Quando comparado com a estrutura obtida pela espectroscopia de raio-X a variação entre os ângulos e comprimentos para o complexo **3** foi entre 0,4% e 4,7%, indicando uma boa correlação entre si e validando o método teórico escolhido.

A adição de grupos alquílicos volumosos causou uma distorção, aumentando o ângulo entre as ligações N(1)-Cu(1)-P(1) de 98,9° para **1** à 103,5° para **5**. Além disso, o parâmetro τ_4 ficou próximo para os cinco complexos, com **4** e **5** tendo uma geometria mais próxima de um tetraedro perfeito.

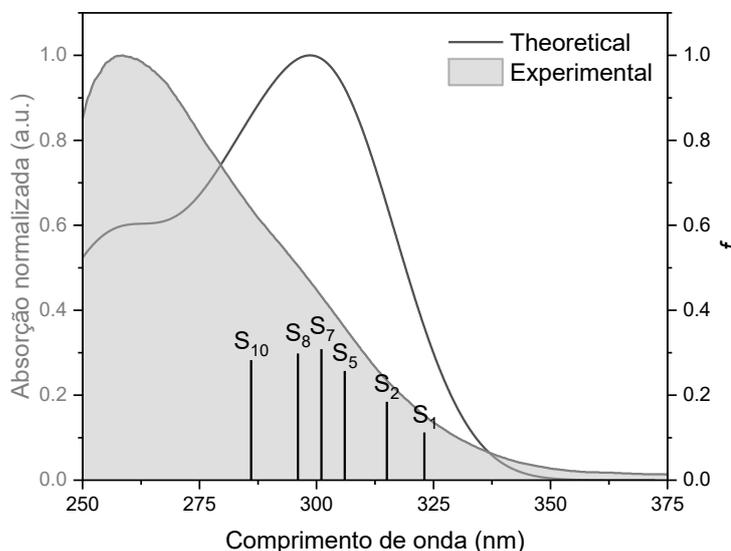
Tabela 14 - Comprimentos e ângulos de ligação calculados dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) e experimentais e parâmetro de distorção tetraédrico

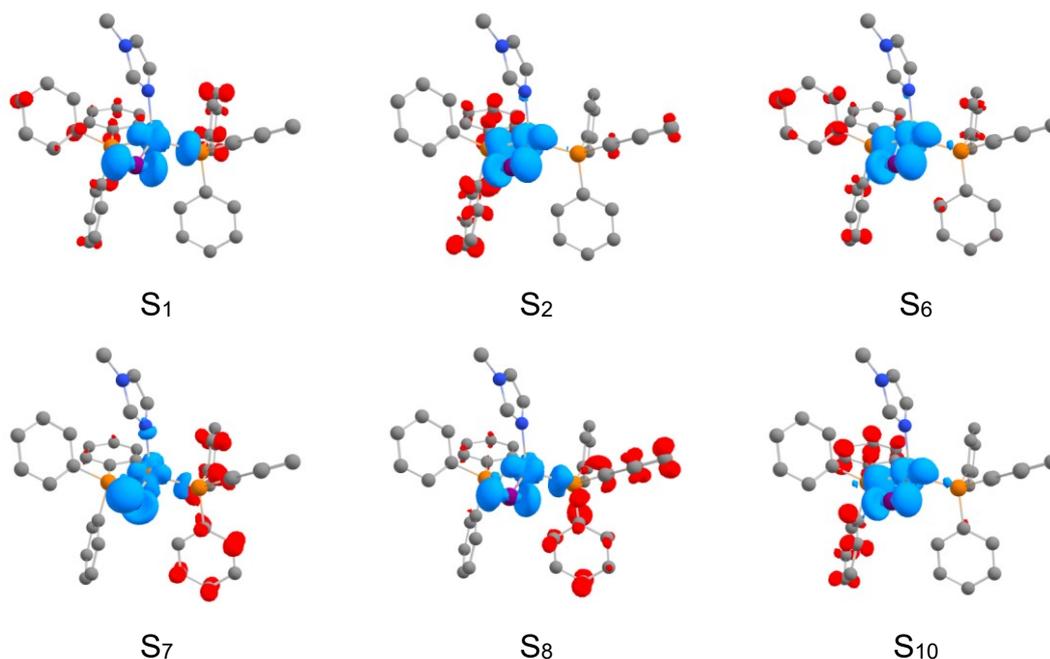
Complexos	1	2	3		4	5
			Teórico	Experimental		
Cu(1)-N(1)	2,083	2,082	2,080	2,042	2,086	2,077
Cu(1)-P(1)	2,265	2,257	2,257	2,265	2,254	2,250
Cu(1)-P(2)	2,235	2,240	2,240	2,280	2,239	2,239
Cu(1)-I(1)	2,649	2,646	2,651	2,706	2,626	2,631
N(1)-Cu(1)-P(1)	98,9	101,2	101,2	105,2	102,3	103,5
N(1)-Cu(1)-P(2)	112,5	110,4	110,4	114,5	110,6	110,6
N(1)-Cu(1)-I(1)	103,0	102,9	102,9	98,2	103,8	104,0
P(1)-Cu(1)-I(1)	103,1	103,2	103,2	100,7	105,6	104,5

P(2)-Cu(1)-I(1)	110,9	110,9	111,0	107,1	108,7	109,3
P(2)-Cu(1)-P(1)	125,8	125,5	125,7	126,5	124,2	123,5
τ_4	0,87	0,88	0,87	0,90	0,90	0,90

Para descrever os estados excitados para os complexos 1-5 foram realizados cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT). Na Figura X abaixo, para o complexo 1 está plotado a comparação entre o espectro de absorção calculado e o experimental. É possível observar uma alta correlação entre a banda calculada com o ombro do espectro experimental. A análise da diferença de densidade do TD-DFT (Figura 65, parte inferior) permite atribuir que todas as transições eletrônicas que compõem essa banda são resultantes de transições $d(\text{Cu})+\pi(\text{I}) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$ e pequena ou nenhuma contribuição do imidazol. Os estados envolvidos na absorção e emissão deste complexo decorrem então de transições do tipo $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ e $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$. A banda observada experimentalmente próximo a 260 nm é conhecida resultante da transição $\pi(\text{PPh}_3) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$, então não foram incluídas mais raízes no cálculo de TD-DFT devido ao acréscimo considerável do custo computacional. Para os demais complexos a configuração orbital das transições eletrônicas é muito similar.

Figura 65 - Comparação entre o espectro de absorção experimental e o calculado dentro do nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) e construído com gaussianas de 10 cm de largura. As seis primeiras transições mais intensas e sua respectiva força de oscilador são





A força de oscilador obtida teoricamente para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, se correlaciona muito bem com os valores obtidos de k_{PF} o que é esperado de acordo com a expressão teórica da fluorescência, que é diretamente proporcional a força de oscilador. Como a transição $S_0 \rightarrow S_1$ tem uma configuração $d(\text{Cu})+\pi(\text{I}) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$, a variação do substituinte do imidazol tem um efeito de alterar a disposição dos anéis da PPh_3 causando variação da força de oscilador e consequentemente das propriedades fotofísicas. É possível observar que os imidazóis com substituintes volumosos levam a maiores variações da dos anéis benzênicos da PPh_3 reduzindo a força de oscilar e a taxa de decaimento da PF.

Tabela 15 - Comparação entre as taxas de fluorescência e fosforescência com as forças de oscilar para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow T_1$.

Complexo	k_{PF} / s^{-1}	f_{PF}	k_{Phos} / s^{-1}	f_{Phos}
1	$3,5 \times 10^6$	0,0305	$3,8 \times 10^3$	$6,67 \times 10^{-5}$
2	$7,7 \times 10^6$	0,0331	$4,0 \times 10^3$	$8,28 \times 10^{-5}$
3	$1,8 \times 10^7$	0,0355	$5,2 \times 10^3$	$7,27 \times 10^{-5}$
4	$2,7 \times 10^6$	0,0150	$8,7 \times 10^3$	$7,80 \times 10^{-5}$
5	$3,7 \times 10^6$	0,0219	$5,7 \times 10^3$	$9,36 \times 10^{-5}$

Os valores de força de oscilador para a fosforescência obtidos incluindo o acoplamento spin-orbita (SOC) como uma perturbação, também se correlacionam

bem com a k_{Phos} experimental. Os maiores desvios ocorrem para o complexo 4, que não demonstra um perfil de Boltzmann tão característico como os demais e para o complexo 5, para o qual em 77 K o platô de fosforescência não foi totalmente atingido. Para explicar os valores obtidos podemos avaliar os elementos de matriz do acoplamento spin-órbita (SOCME) com maior relevância para os complexos 1-5, apresentados na Tabela X. Os elementos de matriz com maiores valores são dos acoplamentos entre o T_1 e com os estados S_2 e o S_4 . Os maiores valores de elementos de matriz apresentados para os complexos 3, 4 e 5 se correlacionam bem com a maior taxa de fosforescência observada experimentalmente. Estes acoplamentos estão associados a transições $d(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{PPh}_3)$ e novamente o efeito do imizadol é relacionado com a disposição dos anéis benzênicos da PPh_3 . Afetar a disposição dos anéis, altera o ângulo entre o estado inicial e o final, alterando assim a variação do momento angular associado a inversão de spin e a magnitude do SOC.

Tabela 16 - Dados do SOCME (em cm^{-1}) calculados na geometria do S_0 otimizado ao nível de teoria ZORA-D3-PBE0/def2-TZVP(-f) para os complexos 1-5.

Complexo	$\langle T_1 H_{\text{SOC}} S_1 \rangle^a$	$\langle T_1 H_{\text{SOC}} S_2 \rangle^a$	$\langle T_1 H_{\text{SOC}} S_3 \rangle^a$	$\langle T_1 H_{\text{SOC}} S_4 \rangle^a$
1	34,89	190,29	84,65	206,75
2	40,81	218,11	71,52	177,88
3	38,51	196,67	99,08	188,81
4	101,64	103,21	51,29	294,72
5	51,56	89,81	41,54	323,74

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

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados 5 complexos inéditos de Cu(I), com ligantes trifenilfosfina e N-alquilimidazóis, monodentados. Para tal, esses materiais foram obtidos com alta pureza e rendimento elevado por meio de rota sintética simples. Foram obtidos monocristais para todos os complexos, entretanto, a análise de quatro deles por DRX mostrou uma geometria binuclear, diferente da planejada. Apesar disso, as medidas de CHN, RMN, IV e TGA, indicam serem moléculas mononucleares na forma *bulk*. Complementando, a análise termogravimétrica mostrou que os compostos são termicamente estáveis até 200 °C. Ademais, o estudo eletroquímico por meio da voltametria cíclica mostrou energias de cerca de -5,3 eV para o HOMO e -1,5 eV para o LUMO.

Em relação aos estudos fotofísicos, os materiais apresentaram duas bandas de absorção, atribuídas às transições intraligante e transferência de carga metal ligante, tanto em solução quanto em filme fino e pó. Todos os complexos apresentaram emissão na região do azul. Um estudo mais detalhado da emissão em pó mostrou emissões em diferentes regimes de tempo de vida e um favorecimento da fosforescência com a diminuição da temperatura. Os rendimentos quânticos foram aferidos à temperatura ambiente e a 80 K. Em relação à eles, o complexo mais eficiente à temperatura ambiente foi o **1**, mas todos os complexos apresentaram um grande aumento da conversão de fótons com a redução da temperatura.

As constantes de decaimento radiativas mostraram valores elevados para os complexos, mesmo à 80 K, juntamente com altas constantes não-radiativas, indicando competição entre os fenômenos.

As emissões resolvidas no tempo comprovaram o aumento do tempo de vida observado dos complexos com a diminuição de energia térmica do meio, comprovando a TADF. Os parâmetros mais relevantes extraídos da equação de Boltzmann foram a redução de $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ com o aumento da cadeia alquílica e os baixos tempos de vida de emissão do T_1 , da ordem de 10^{-4} s.

Por fim, as intensidades fracionais de TADF e fosforescência em relação à temperatura indicam que os complexos **1**, **2** e **3** são os mais eficientes na ativação térmica do processo de fluorescência atrasada, apesar de **4** e **5** terem as menores energias entre S_1 e T_1 e tempos de vida. Esses indícios sugerem que o grupo alquílico metil é capaz de apresentar valores suficientemente pequenos de $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ para permitir a TADF, enquanto mantém um rendimento quântico relativamente elevado à

temperatura ambiente, sendo o mais interessante para a aplicação em OLEDs, com base nos estudos realizados neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ALABBAD, S. et al. Trans influence and substituent effects on the HOMO-LUMO energy gap and Stokes shift in Ru mono-diimine derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 1195, p. 620–631, 5 nov. 2019.

ALAN K. BRISDON. **Inorganic Spectroscopic Methods**. [s.l.] Oxford Chemistry Primers, 1998.

ARMAROLI, N. et al. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. Em: **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p. 69–115.

ARTEM'EV, A. V. et al. TADF and X-ray Radioluminescence of New Cu(I) Halide Complexes: Different Halide Effects on These Processes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 6, 1 mar. 2023.

ASNANI, S.; CANU, M. G.; MONTRUCCHIO, B. **Producing green computing images to optimize power consumption in OLED-based displays**. Proceedings - International Computer Software and Applications Conference. **Anais...**IEEE Computer Society, 1 jul. 2019.

AVILOV, I. et al. Influence of substituents on the energy and nature of the lowest excited states of heteroleptic phosphorescent Ir(III) complexes: A joint theoretical and experimental study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 26, p. 8247–8258, 4 jul. 2007.

BÁEZ-CASTRO, A. et al. Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v. 466, p. 486–496, set. 2017.

BIZZARRI, C. et al. Luminescent Neutral Cu(I) Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Solution-Processed OLED. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 5, n. 6, p. R83–R90, 2016.

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.

BOIADJIEV, S. E.; LIGHTNER, D. A. Steric size in conformational analysis. Steric compression analyzed by circular dichroism spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 46, p. 11328–11339, 22 nov. 2000.

BRIAN W. PFENNING. **Principles of Inorganic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

CAO, Y. et al. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers. **Nature**, v. 397, n. 6718, p. 414–417, fev. 1999.

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, 24 maio 2011.

CHEN, J. L. et al. Synthesis, characterization, and photophysical properties of heteroleptic copper(I) complexes with functionalized 3-(2'-pyridyl)-1,2,4-triazole chelating ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 17, p. 9727–9740, 2 set. 2013.

CHEN, T. et al. Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach. **Scientific Reports**, v. 5, 10 jul. 2015.

CHEN, Z. et al. UV-Visible Absorption Spectra of Solvated Molecules by Quantum Chemical Machine Learning. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 18, n. 8, p. 4891–4902, 9 ago. 2022.

COCCHI, M. et al. Fully Recyclable OLEDs Built on a Flexible Biopolymer Substrate. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 38, p. 12733–12737, 27 set. 2021.

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.; KOWALSKI, K.; YERSIN, H. Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu(I) complex [Cu(dmp)(phanephos)]⁺. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, v. 42, n. 27, p. 9826–9830, 18 jun. 2013.

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 2015a.

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 2015b.

DE SOUZA, B. et al. Predicting Phosphorescence Rates of Light Organic Molecules Using Time-Dependent Density Functional Theory and the Path Integral

Approach to Dynamics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1896–1904, 12 mar. 2019.

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, 21 jan. 2018.

DEATON, J. C. et al. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu₂(μ -NAr₂)₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 27, p. 9499–9508, 14 jul. 2010.

DENG, J. G. et al. The Cu/ligand stoichiometry effect on the coordination behavior of aroyl hydrazone with copper(II): Structure, anticancer activity and anticancer mechanism. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 2190–2198, 15 maio 2016.

DI, D. et al. Highly efficient light-emitting diodes based on intramolecular rotation. ago. 2016.

DONG, H. et al. Low-temperature vacuum deposition of green phosphorescent OLED devices using close-space sublimation of spirobifluorene hosts. **Journal of Luminescence**, v. 252, 1 dez. 2022.

EHRENREICH, P. et al. H-aggregate analysis of P3HT thin films-Capability and limitation of photoluminescence and UV/Vis spectroscopy. **Scientific Reports**, v. 6, 1 set. 2016.

ENDO, A. et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 8, 21 fev. 2011.

ESPINOZA, E. M. et al. Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 5, p. H3175–H3187, 2019.

FANG, Y. et al. A Systematic Approach to Achieving High Performance Hybrid Lighting Phosphors with Excellent Thermal- and Photostability. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 3, 19 jan. 2017.

FARIAS, G. et al. Reducing lifetime in Cu(μ -NAr₂) complexes with thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence promoted by chalcogenolate–diimine ligands. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 41, p. 14595–14604, 2020.

FARIAS, G. et al. Enhancing the phosphorescence decay pathway of Cu(Cu^{I}) emitters – the role of copper–iodide moiety. **Dalton Transactions**, v. 51, n. 3, p. 1008–1018, 2022.

FERRARI, F. et al. Cyan-Emitting Cu(I) Complexes and Their Luminescent Metallopolymers. **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 2567, 28 abr. 2021.

FRESTA, E. et al. Novel Red-Emitting Copper(I) Complexes with Pyrazine and Pyrimidinyl Ancillary Ligands for White Light-Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 3, 1 fev. 2022.

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.

GAJARDO, F. et al. Influence of the nature of the absorption band on the potential performance of high molar extinction coefficient ruthenium(II) polypyridinic complexes as dyes for sensitized solar cells. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 5910–5924, 4 jul. 2011.

GAO, Y. et al. **Recent Progress in Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their Applications in OLEDs: Beyond Pure Organic Molecules with Twist D- π -A Structures**. **Micromachines** MDPI, , 1 dez. 2022.

GARAKYARAGHI, S. et al. Enhancing the Visible-Light Absorption and Excited-State Properties of Cu(I) MLCT Excited States. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 2296–2307, 19 fev. 2018.

GIMENO, L. et al. Bulky and Stable Copper(I)-Phenanthroline Complex: Impact of Steric Strain and Symmetry on the Excited-State Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 19, p. 7296–7307, 16 maio 2022.

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, 14 maio 2015.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, 1 out. 1997.

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, 21 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, maio 2011.

HAMZE, R. et al. Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: >99% quantum efficiency and microsecond lifetime. **Science**, v. 363, n. 6427, p. 601–606, 8 fev. 2019.

HELMICH-PARIS, B. et al. An improved chain of spheres for exchange algorithm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 10, 14 set. 2021.

HOFBECK, T. et al. PπN Bridged Cu(I) Dimers Featuring Both TADF and Phosphorescence. From Overview towards Detailed Case Study of the Excited Singlet and Triplet States. **Molecules**, v. 26, n. 11, p. 3415, 4 jun. 2021.

HOFBECK, T.; MONKOWIUS, U.; YERSIN, H. Highly efficient luminescence of Cu(I) compounds: Thermally activated delayed fluorescence combined with short-lived phosphorescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 1, p. 399–404, 14 jan. 2015.

HOLLER, M.; DELAVALUX-NICOT, B.; NIERENGARTEN, J. F. Topological and Steric Constraints to Stabilize Heteroleptic Copper(I) Complexes Combining Phenanthroline Ligands and Phosphines. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 18, p. 4543–4550, 27 mar. 2019.

HONG, G. et al. **A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. Advanced Materials**Wiley-VCH Verlag, , 1 mar. 2021.

HOUSECROFT, C. E.; CONSTABLE, E. C. **TADF: Enabling luminescent copper(i) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells. Journal of Materials Chemistry C**Royal Society of Chemistry, , 12 out. 2021.

HU, Y. X. et al. Efficient selenium-integrated TADF OLEDs with reduced roll-off. **Nature Photonics**, v. 16, n. 11, p. 803–810, 1 nov. 2022.

IDRIS, M. et al. Blue Emissive *fac / mer*-Iridium (III) NHC Carbene Complexes and their Application in OLEDs. **Advanced Optical Materials**, v. 9, n. 8, p. 2001994, 10 abr. 2021.

IZSÁK, R.; NEESE, F. An overlap fitted chain of spheres exchange method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 14, 14 out. 2011.

IZSÁK, R.; NEESE, F.; KLOPPER, W. Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 9, 7 set. 2013.

JONATHAN CLAYDEN et al. **Organic Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2007.

KANDIOLLER, W. et al. Elemental analysis: An important purity control but prone to manipulations. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 9, n. 3, p. 412–416, 7 fev. 2022.

KHABNADIDEH, S. et al. Synthesis of N-alkylated derivatives of imidazole as antibacterial agents. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 13, n. 17, p. 2863–2865, 1 set. 2003.

KHITROV, M. D. et al. A unique small molecule class of fluorophores with large Stokes shift based on the electron deficient 9-methoxypyrrroloisoquinolinetriene core. **Dyes and Pigments**, v. 203, p. 110344, jul. 2022.

KNIGHT, S. E. et al. Coordination of N-heterocyclic phosphine- and phosphonium-containing pincer ligands to copper(I): Evidence for reactive electrophilic metal-phosphonium intermediates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 422, p. 181–187, 1 out. 2014.

KWON, J.-H.; PODE, R. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure. Em: **Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices**. [s.l.] InTech, 2011.

LEE, J.-H. et al. Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 20, p. 5874–5888, 2019.

LI, G. et al. Tetradentate Platinum(II) Complexes for Highly Efficient Phosphorescent Emitters and Sky Blue OLEDs. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 1, p. 537–548, 14 jan. 2020.

LI, G. et al. N-Heterocyclic carbene-based tetradentate platinum(ii) complexes for phosphorescent OLEDs with high brightness. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 1, p. 210–218, 7 jan. 2022.

LIAN, H. et al. **Recent Advances in the Optimization of Organic Light-Emitting Diodes with Metal-Containing Nanomaterials**. **Chemical Record** John Wiley and Sons Inc, , 1 ago. 2019.

LIM, H. et al. Highly Efficient Deep-Blue OLEDs using a TADF Emitter with a Narrow Emission Spectrum and High Horizontal Emitting Dipole Ratio. **Advanced Materials**, v. 32, n. 47, 1 nov. 2020.

LIN, N. et al. Molecular understanding of the chemical stability of organic materials for OLEDs: A comparative study on sulfonyl, phosphine-oxide, and carbonyl-containing host materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 14, p. 7569–7578, 10 abr. 2014.

LINFOOT, C. L. et al. Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) and Enhancing Photoluminescence Quantum Yields of $[Cu^I(\text{diimine})(\text{diphosphine})]^+$ Complexes—Photophysical, Structural, and Computational Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 10854–10861, 20 out. 2014.

LIU, W.; FANG, Y.; LI, J. Copper Iodide Based Hybrid Phosphors for Energy-Efficient General Lighting Technologies. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 8, 21 fev. 2018.

LÓPEZ-PESTANA, J. M. et al. N-alkylation of imidazole by alkaline carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 1, p. 87–94, 8 jan. 2004.

LU, S.-Y. et al. Virtual Screening of Hole Transport, Electron Transport, and Host Layers for Effective OLED Design. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 58, n. 12, p. 2440–2449, 24 dez. 2018.

LUNDEVALL, F. J.; BJØRSVIK, H. Lithiation and Alkylation of the Imidazole Backbone. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 26, n. 19, 12 maio 2023.

MA, S. et al. Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property. **Aggregate**, v. 2, n. 4, 24 ago. 2021.

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.

MARTIN, W. C. **JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A Physics and Chemistry Table of Spin-Orbit Energies for p-Electrons in Neutral Atomic {core}np Configurations**. [s.l: s.n.].

MIESSLER, G.; FISCHER, P.; TARR, D. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. [s.l: s.n.].

MONKMAN, A. **Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter?** **ACS Applied Materials and Interfaces** American Chemical Society, , 2021.

MÜLLER, C. **Copper(I) Chemistry of Phosphines, Functionalized Phosphines and Phosphorus Heterocycles**. [s.l.] Elsevier, 2019.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

NAU, W. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. by N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 13, p. 2496–2497, 12 set. 2011.

NEESE, F. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 3, 15 jan. 2005.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, 17 jan. 2018.

NESHAT, A. et al. Dinuclear and tetranuclear copper(I) iodide complexes with P and P^N donor ligands: Structural and photoluminescence studies. **Polyhedron**, v. 154, p. 217–228, nov. 2018.

NUYKEN, O. et al. Modern Trends in Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 137, n. 7, p. 811–824, 19 jul. 2006a.

NUYKEN, O. et al. Modern Trends in Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 137, n. 7, p. 811–824, 19 jul. 2006b.

OHARA, H.; KOBAYASHI, A.; KATO, M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 46, p. 17317–17323, 14 dez. 2014.

OKANO, Y. et al. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 5227–5236, 6 jun. 2016.

OMARY, M. A. et al. Is a High Photoluminescence Quantum Yield Good Enough for OLEDs? Can Luminescence Rigidochromism Be Manifest in the Solid State? an Optoelectronic Device Screening Case Study for Diphosphine/Pyrazolate Copper(I) Complexes. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 1–24, 2 jan. 2020.

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.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, 1 set. 1968.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996a.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996b.

PETERSON, E. J. et al. Regulating Singlet-Triplet Energy Gaps through Substituent-Driven Modulation of the Exchange and Coulomb Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 34, p. 15457–15461, 31 ago. 2022.

PETRENKO, T.; KOSSMANN, S.; NEESE, F. Efficient time-dependent density functional theory approximations for hybrid density functionals: Analytical gradients and parallelization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 5, 7 fev. 2011.

RAVARO, L. P.; ZANONI, K. P. S.; DE CAMARGO, A. S. S. **Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices**. **Energy Reports** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2020.

RICHARD VERNON PARISH. **Nmr, Nqr, Epr, and Mossbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry**. 1. ed. [s.l.: s.n.].

ROBERT M. SILVERSTEIN; FRANCIS X. WEBSTER; DAVID J. KIEMLE. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. [s.l.: s.n.].

RONDA, C. **Luminescence: From Theory to Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2007.

SALLA, C. A. M. et al. Enhanced Performance of All-Solution Processed Multilayer OLEDs by Photoluminescence Lifetime Reduction of Cu(I) Complex Emitters Containing Chalcogenolate-Diimine Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2021, n. 33, p. 3412–3418, 7 set. 2021.

SANDOVAL-PAUKER, C.; SANTANDER-NELLI, M.; DREYSE, P. Thermally activated delayed fluorescence in luminescent cationic copper(Cu^+) complexes. **RSC Advances**, v. 12, n. 17, p. 10653–10674, 2022.

SANDRONI, M.; PELLEGRIN, Y.; ODOBEL, F. Heteroleptic bis-diimine copper(I) complexes for applications in solar energy conversion. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 1–2, p. 79–93, jan. 2016.

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.

SCHINABECK, A. et al. Deep blue emitting Cu(i) tripod complexes. Design of high quantum yield materials showing TADF-assisted phosphorescence. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 47, p. 17067–17076, 2018.

SELLERGREN, B.; HALL, A. J. Chapter 2 - Fundamental aspects on the synthesis and characterisation of imprinted network polymers. Em: SELLERGREN, B. (Ed.). **Molecularly Imprinted Polymers**. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. [s.l.] Elsevier, 2001. v. 23p. 21–57.

SHIBATA, M.; SAKAI, Y.; YOKOYAMA, D. Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 42, p. 11178–11191, 2015.

SIEBRAND, W. **Dynamics of Molecular Collisions**. Boston, MA: Springer US, 1976.

SKAISGIRIS, R. et al. Tuning of HOMO-LUMO localization for achieving thermally activated delayed fluorescence. **Journal of Luminescence**, v. 241, p. 118473, jan. 2022.

SLINEY, D. H. What is light? The visible spectrum and beyond. **Eye**, v. 30, n. 2, p. 222–229, 15 fev. 2016.

SPINGLER, B. et al. Some thoughts about the single crystal growth of small molecules. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 751–757, 2012.

STAROSTA, R. **Tris(aminomethyl)phosphines and Their Copper(I) (Pseudo)halide Complexes with Aromatic Diimines—A Critical Retrospection**. **PharmaceuticalsMDPI**, , 1 maio 2023.

SUDHEENDRAN SWAYAMPBABHA, S. et al. **Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes**. **Advanced Science** John Wiley and Sons Inc, , 1 jan. 2021.

SZABO, A. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [s.l.] Dover Books on Chemistry, 1989.

TAO, Y. L. et al. A COPPER(I) COORDINATION COMPOUND WITH RED PHOTOLUMINESCENCE. **Journal of Structural Chemistry**, v. 63, n. 1, 1 jan. 2022.

TOIGO, J. et al. Speeding-up Thermally Activated Delayed Fluorescence in Cu(I) Complexes Using Aminophosphine Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2021, n. 31, p. 3177–3184, 20 ago. 2021.

TONG, S.; YUAN, D.; YI, L. A green emitting phosphorescent copper(I) complex with tetrazole derived ligand for electroluminescence application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 280–286, set. 2014.

TUNDELE, S. ECO-FRIENDLY TECHNOLOGY-KEY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **International Journal of Research -GRANTHAALAYAH**, v. 3, n. 9SE, p. 1–3, 30 set. 2015.

UOYAMA, H. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. **Nature**, v. 492, n. 7428, p. 234–238, 13 dez. 2012.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory**. **Journal of Chemical Education**, 1 jun. 2011.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. [s.l.] Wiley, 2012.

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, 2005.

WONG, K.-L.; BÜNZLI, J.-C. G.; TANNER, P. A. Quantum yield and brightness. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117256, ago. 2020.

WONG, M. Y.; ZYSMAN-COLMAN, E. **Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes**. **Advanced Materials**Wiley-VCH Verlag, , 13 jun. 2017.

YADAV, R. A. K. et al. Role of Molecular Orbital Energy Levels in OLED Performance. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 9915, 18 jun. 2020.

YANG, C. H. et al. Deep-blue-emitting heteroleptic iridium(III) complexes suited for highly efficient phosphorescent OLEDs. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 19, p. 3684–3695, 9 out. 2012.

YANG, L.; POWELL, D. R.; HOUSER, R. P. Structural variation in copper(II) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . **Dalton Trans.**, n. 9, p. 955–964, 2007.

YANG, M.; CHEN, X. L.; LU, C. Z. Efficiently luminescent copper(I) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE). **Dalton Transactions**, v. 48, n. 29, p. 10790–10794, 2019.

YERSIN, H. **Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials**. [s.l.] Wiley, 2007.

YIN, X. et al. Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer—Molecular Designing Strategies. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 14 ago. 2020.

ZHANG, G. et al. Impact of substituents in the N^N ligand on the emission wavelength of Cu(I) complexes: Insight from experimental and theoretical approach. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 6, p. 976–980, jun. 2010.

ZHANG, J. F. et al. Synthesis, structures and spectroscopic properties of platinum(II), palladium(II) and copper(I) halide complexes with pyrimidine-phosphine ligand. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 633, n. 10, p. 1718–1722, 2007.

ZHANG, T. T.; JIA, J. F.; WU, H. S. Substituent and solvent effects on electronic structure and spectral property of $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = glyoxime): DFT and TDDFT theoretical studies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 46, p. 12251–12257, 25 nov. 2010.

ZHANG, Y. et al. Determination of side products in the photocatalytic generation of hydrogen with copper photosensitizers by resonance Raman spectroelectrochemistry. **RSC Advances**, v. 6, n. 107, p. 105801–105805, 2016.

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, fev. 2018.

ZIOŁKOWSKI, J. New relation between ionic radii, bond length, and bond strength. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 269–290, maio 1985.

APÊNDICE A – Dados cristalográficos adicionais

Tabela 17 - Dados cristalográficos adicionais do complexo 1

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₂ Cu ₂ I ₂ N ₄ P ₂	
Massa molar	1069.63	
Temperatura / K	150(2)	
Comprimento de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo especial	P 2 ₁ /c	
Dimensões da célula unitária	a = 13.7798(14) Å	a = 90°.
	b = 14.2907(14) Å	b = 107.8420(10)°.
	c = 11.1714(11) Å	g = 90°.
Volume / Å³	2094.1(4)	
Z	2	
Densidade calculada / Mg/m³	1.696	
Coefficiente de absorção / mm⁻¹	2.603	
F(000)	1056	
Tamanho do cristal / mm³	0.280 x 0.180 x 0.160	
Faixa teta para os dados calculados	2.107 to 33.125°.	
Faixa de índice	-21 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexões coletadas	25935	
Reflexões independentes	7961 [R(int) = 0.0214]	
Abrangência de teta = 25.242°	100.0 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0.7465 e 0.6335	
Método de refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa de F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7961 / 0 / 245	
Qualidade do ajuste de F²	1.075	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0522	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0580	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e vale / Å⁻³	1.267 e -0.808	

Tabela 18 - Comprimentos e ângulos de ligações para com complexo 1

Comprimento / Å		Ângulo / °	
Cu(1)-N(1)	2.0247(16)	N(1)-Cu(1)-P(1)	118.06(5)
Cu(1)-P(1)	2.2273(5)	N(1)-Cu(1)-I(1)	102.96(5)
Cu(1)-I(1)	2.6840(3)	P(1)-Cu(1)-I(1)	109.515(14)
Cu(1)-I(1)#1	2.7025(3)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	102.01(5)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.8897(5)	P(1)-Cu(1)-I(1)#1	109.205(14)
N(1)-C(1)	1.321(3)	I(1)-Cu(1)-I(1)#1	115.115(11)
N(1)-C(3)	1.380(2)	Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	64.885(10)
C(1)-N(2)	1.350(2)	C(1)-N(1)-C(3)	105.54(16)
C(1)-H(1)	0.9500	C(1)-N(1)-Cu(1)	126.29(13)
N(2)-C(2)	1.373(3)	C(3)-N(1)-Cu(1)	128.17(14)
N(2)-C(4)	1.452(3)	N(1)-C(1)-N(2)	111.47(18)
C(2)-C(3)	1.361(3)	N(1)-C(1)-H(1)	124.3
C(2)-H(2)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	124.3
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-N(2)-C(2)	107.17(17)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(1)-N(2)-C(4)	126.1(2)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(2)-N(2)-C(4)	126.66(18)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(3)-C(2)-N(2)	106.19(17)
P(1)-C(11)	1.8274(17)	C(3)-C(2)-H(2)	126.9
P(1)-C(21)	1.8339(17)	N(2)-C(2)-H(2)	126.9
P(1)-C(31)	1.8354(17)	C(2)-C(3)-N(1)	109.64(19)
C(11)-C(12)	1.397(2)	C(2)-C(3)-H(3)	125.2
C(11)-C(16)	1.400(2)	N(1)-C(3)-H(3)	125.2
C(12)-C(13)	1.392(3)	N(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9500	N(2)-C(4)-H(4B)	109.5
C(13)-C(14)	1.386(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(13)-H(13)	0.9500	N(2)-C(4)-H(4C)	109.5
C(14)-C(15)	1.389(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(14)-H(14)	0.9500	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(15)-C(16)	1.390(3)	C(11)-P(1)-C(21)	102.55(8)
C(15)-H(15)	0.9500	C(11)-P(1)-C(31)	103.83(8)
C(16)-H(16)	0.9500	C(21)-P(1)-C(31)	101.99(8)
C(21)-C(22)	1.397(2)	C(11)-P(1)-Cu(1)	118.29(6)
C(21)-C(26)	1.398(2)	C(21)-P(1)-Cu(1)	115.49(6)
C(22)-C(23)	1.395(3)	C(31)-P(1)-Cu(1)	112.72(6)
C(22)-H(22)	0.9500	C(12)-C(11)-C(16)	119.18(16)
C(23)-C(24)	1.388(3)	C(12)-C(11)-P(1)	123.47(13)
C(23)-H(23)	0.9500	C(16)-C(11)-P(1)	117.30(13)
C(24)-C(25)	1.388(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.31(16)
C(24)-H(24)	0.9500	C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(25)-C(26)	1.393(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(25)-H(25)	0.9500	C(14)-C(13)-C(12)	120.12(17)
C(26)-H(26)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(31)-C(36)	1.394(2)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(31)-C(32)	1.406(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120.00(17)
C(32)-C(33)	1.392(3)	C(13)-C(14)-H(14)	120.0
C(32)-H(32)	0.9500	C(15)-C(14)-H(14)	120.0

C(33)-C(34)	1.388(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.23(17)
C(33)-H(33)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(34)-C(35)	1.386(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(34)-H(34)	0.9500	C(15)-C(16)-C(11)	120.13(17)
C(35)-C(36)	1.393(3)	C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(35)-H(35)	0.9500	C(11)-C(16)-H(16)	119.9
C(36)-H(36)	0.9500	C(22)-C(21)-C(26)	118.90(16)
		C(22)-C(21)-P(1)	117.54(13)
		C(26)-C(21)-P(1)	123.38(13)
		C(23)-C(22)-C(21)	120.55(17)
		C(23)-C(22)-H(22)	119.7
		C(21)-C(22)-H(22)	119.7
		C(24)-C(23)-C(22)	119.83(18)
		C(24)-C(23)-H(23)	120.1
		C(22)-C(23)-H(23)	120.1
		C(23)-C(24)-C(25)	120.19(18)
		C(23)-C(24)-H(24)	119.9
		C(25)-C(24)-H(24)	119.9
		C(24)-C(25)-C(26)	119.96(18)
		C(24)-C(25)-H(25)	120.0
		C(26)-C(25)-H(25)	120.0
		C(25)-C(26)-C(21)	120.46(17)
		C(25)-C(26)-H(26)	119.8
		C(21)-C(26)-H(26)	119.8
		C(36)-C(31)-C(32)	118.27(16)
		C(36)-C(31)-P(1)	123.77(13)
		C(32)-C(31)-P(1)	117.86(13)
		C(33)-C(32)-C(31)	120.81(18)
		C(33)-C(32)-H(32)	119.6
		C(31)-C(32)-H(32)	119.6
		C(34)-C(33)-C(32)	119.92(19)
		C(34)-C(33)-H(33)	120.0
		C(32)-C(33)-H(33)	120.0
		C(35)-C(34)-C(33)	119.95(18)
		C(35)-C(34)-H(34)	120.0
		C(33)-C(34)-H(34)	120.0
		C(34)-C(35)-C(36)	120.18(19)
		C(34)-C(35)-H(35)	119.9
		C(36)-C(35)-H(35)	119.9
		C(35)-C(36)-C(31)	120.86(18)
		C(35)-C(36)-H(36)	119.6
		C(31)-C(36)-H(36)	119.6

Tabela 19 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 2

Fórmula empírica	C ₄₆ H ₄₆ Cu ₂ I ₂ N ₄ P ₂	
Massa molar	1097.69	
Temperatura / K	150(2)	
Comprimento de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	
Dimensões da célula unitária	a = 13.8442(8) Å	a = 90°.
	b = 14.1174(8) Å	b = 109.6860(10)°.
	c = 11.9574(7) Å	g = 90°.
Volume / Å³	2200.4(2)	
Z	2	
Densidade calculada / Mg/m³	1.657	
Coeficiente de absorção / mm⁻¹	2.479	
F(000)	1088	
Tamanho do cristal / mm³	0.400 x 0.300 x 0.180	
Faixa teta para os dados calculados	2.127 to 32.622°	
Faixa de índice	-20 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflexões coletadas	24245	
Reflexões independentes	8023 [R(int) = 0.0154]	
Abrangência de teta = 25.242°	100.0 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0.7464 e 0.6528	
Método de refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa de F ²	
Dados / restrições / parâmetros	8023 / 0 / 254	
Qualidade do ajuste de F²	1.081	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0207, wR2 = 0.0505	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0535	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e vale / Å⁻³	0.487 e -0.622	

Tabela 20 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo **2**

Comprimento / Å		Ângulo / °	
Cu(1)-N(1)	2.0303(11)	N(1)-Cu(1)-P(1)	115.91(4)
Cu(1)-P(1)	2.2340(4)	N(1)-Cu(1)-I(1)	104.72(4)
Cu(1)-I(1)	2.6829(2)	P(1)-Cu(1)-I(1)	108.248(11)
Cu(1)-I(1)#1	2.7023(2)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	104.06(4)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.9579(4)	P(1)-Cu(1)-I(1)#1	110.533(11)
N(1)-C(1)	1.3261(19)	I(1)-Cu(1)-I(1)#1	113.370(7)
N(1)-C(3)	1.3735(18)	Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	66.631(7)
C(1)-N(2)	1.3510(18)	C(1)-N(1)-C(3)	105.56(12)
C(1)-H(1)	0.9500	C(1)-N(1)-Cu(1)	127.21(10)
N(2)-C(2)	1.374(2)	C(3)-N(1)-Cu(1)	126.94(10)
N(2)-C(4)	1.4668(19)	N(1)-C(1)-N(2)	111.46(13)
C(2)-C(3)	1.365(2)	N(1)-C(1)-H(1)	124.3
C(2)-H(2)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	124.3
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-N(2)-C(2)	107.02(12)
C(4)-C(5)	1.506(2)	C(1)-N(2)-C(4)	126.19(14)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(2)-N(2)-C(4)	126.64(13)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(3)-C(2)-N(2)	106.19(13)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(3)-C(2)-H(2)	126.9
C(5)-H(5B)	0.9800	N(2)-C(2)-H(2)	126.9
C(5)-H(5C)	0.9800	C(2)-C(3)-N(1)	109.77(14)
P(1)-C(21)	1.8277(13)	C(2)-C(3)-H(3)	125.1
P(1)-C(31)	1.8350(14)	N(1)-C(3)-H(3)	125.1
P(1)-C(11)	1.8369(13)	N(2)-C(4)-C(5)	111.76(12)
C(11)-C(12)	1.3941(19)	N(2)-C(4)-H(4A)	109.3
C(11)-C(16)	1.403(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.3
C(12)-C(13)	1.397(2)	N(2)-C(4)-H(4B)	109.3
C(12)-H(12)	0.9500	C(5)-C(4)-H(4B)	109.3
C(13)-C(14)	1.383(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9
C(13)-H(13)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
C(14)-H(14)	0.9500	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(15)-C(16)	1.392(2)	C(4)-C(5)-H(5C)	109.5
C(15)-H(15)	0.9500	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(16)-H(16)	0.9500	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(21)-C(26)	1.3981(18)	C(21)-P(1)-C(31)	103.00(6)
C(21)-C(22)	1.3997(19)	C(21)-P(1)-C(11)	104.20(6)
C(22)-C(23)	1.395(2)	C(31)-P(1)-C(11)	101.33(6)
C(22)-H(22)	0.9500	C(21)-P(1)-Cu(1)	117.10(4)
C(23)-C(24)	1.387(2)	C(31)-P(1)-Cu(1)	115.90(4)
C(23)-H(23)	0.9500	C(11)-P(1)-Cu(1)	113.39(4)
C(24)-C(25)	1.386(2)	C(12)-C(11)-C(16)	118.56(13)
C(24)-H(24)	0.9500	C(12)-C(11)-P(1)	123.54(11)
C(25)-C(26)	1.393(2)	C(16)-C(11)-P(1)	117.77(10)
C(25)-H(25)	0.9500	C(11)-C(12)-C(13)	120.38(14)
C(26)-H(26)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(31)-C(36)	1.3975(19)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8

C(31)-C(32)	1.3989(19)	C(14)-C(13)-C(12)	120.51(15)
C(32)-C(33)	1.394(2)	C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(32)-H(32)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(33)-C(34)	1.383(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.71(14)
C(33)-H(33)	0.9500	C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(34)-C(35)	1.390(3)	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(34)-H(34)	0.9500	C(14)-C(15)-C(16)	120.16(15)
C(35)-C(36)	1.396(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(35)-H(35)	0.9500	C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(36)-H(36)	0.9500	C(15)-C(16)-C(11)	120.67(14)
		C(15)-C(16)-H(16)	119.7
		C(11)-C(16)-H(16)	119.7
		C(26)-C(21)-C(22)	119.15(12)
		C(26)-C(21)-P(1)	123.83(10)
		C(22)-C(21)-P(1)	116.99(10)
		C(23)-C(22)-C(21)	119.97(14)
		C(23)-C(22)-H(22)	120.0
		C(21)-C(22)-H(22)	120.0
		C(24)-C(23)-C(22)	120.33(15)
		C(24)-C(23)-H(23)	119.8
		C(22)-C(23)-H(23)	119.8
		C(25)-C(24)-C(23)	120.05(14)
		C(25)-C(24)-H(24)	120.0
		C(23)-C(24)-H(24)	120.0
		C(24)-C(25)-C(26)	120.04(14)
		C(24)-C(25)-H(25)	120.0
		C(26)-C(25)-H(25)	120.0
		C(25)-C(26)-C(21)	120.41(14)
		C(25)-C(26)-H(26)	119.8
		C(21)-C(26)-H(26)	119.8
		C(36)-C(31)-C(32)	118.87(13)
		C(36)-C(31)-P(1)	117.57(10)
		C(32)-C(31)-P(1)	123.33(11)
		C(33)-C(32)-C(31)	120.35(15)
		C(33)-C(32)-H(32)	119.8
		C(31)-C(32)-H(32)	119.8
		C(34)-C(33)-C(32)	120.17(15)
		C(34)-C(33)-H(33)	119.9
		C(32)-C(33)-H(33)	119.9
		C(33)-C(34)-C(35)	120.19(14)
		C(33)-C(34)-H(34)	119.9
		C(35)-C(34)-H(34)	119.9
		C(34)-C(35)-C(36)	119.76(15)
		C(34)-C(35)-H(35)	120.1
		C(36)-C(35)-H(35)	120.1
		C(35)-C(36)-C(31)	120.57(14)
		C(35)-C(36)-H(36)	119.7
		C(31)-C(36)-H(36)	119.7

Tabela 21 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo **3**

Fórmula empírica	C ₄₂ H ₄₀ CuIN ₂ P ₂	
Massa molar	825.14	
Temperatura / K	150(2)	
Comprimento de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo especial	P 2 ₁ /n	
Dimensões da célula unitária	a = 9.3945(5) Å	α = 90°
	b = 19.5349(11) Å	β = 95.8700(10)°
	c = 20.6158(11) Å	γ = 90°
Volume / Å³	3763.6(4)	
Z	4	
Densidade calculada / Mg/m³	1.456	
Coefficiente de absorção / mm⁻¹	1.517	
F(000)	1672	
Tamanho do cristal / mm³	0.300 x 0.180 x 0.060	
Faixa teta para os dados calculados	1.986 a 32.690	
Faixa de índice	-13 ≤ h ≤ 14, -29 ≤ k ≤ 26, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflexões coletadas	54866	
Reflexões independentes	13798 [R(int) = 0.0293]	
Abrangência de teta = 25.242°	100.0 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0.7464 e 0.6735	
Método de refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa de F ²	
Dados / restrições / parâmetros	13798 / 0 / 435	
Qualidade do ajuste de F²	1.051	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0596	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0645	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e vale / Å⁻³	0.690 e -0.863	

Tabela 22 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo **3**

Comprimento / Å		Ângulo / °	
Cu(1)-N(1)	2.0424(14)	N(1)-Cu(1)-P(2)	114.51(4)
Cu(1)-P(2)	2.2651(5)	N(1)-Cu(1)-P(1)	105.25(4)
Cu(1)-P(1)	2.2800(5)	P(2)-Cu(1)-P(1)	126.539(18)
Cu(1)-I(1)	2.7065(3)	N(1)-Cu(1)-I(1)	98.18(4)
N(1)-C(1)	1.317(2)	P(2)-Cu(1)-I(1)	107.083(13)
N(1)-C(3)	1.375(2)	P(1)-Cu(1)-I(1)	100.752(13)
C(1)-N(2)	1.346(2)	C(1)-N(1)-C(3)	105.13(15)
C(1)-H(1)	0.9500	C(1)-N(1)-Cu(1)	124.37(12)
N(2)-C(2)	1.374(2)	C(3)-N(1)-Cu(1)	129.69(12)
N(2)-C(4)	1.472(2)	N(1)-C(1)-N(2)	111.78(15)
C(2)-C(3)	1.354(3)	N(1)-C(1)-H(1)	124.1
C(2)-H(2)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	124.1
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-N(2)-C(2)	107.00(15)
C(4)-C(6)	1.508(3)	C(1)-N(2)-C(4)	125.05(15)
C(4)-C(5)	1.519(3)	C(2)-N(2)-C(4)	127.89(15)
C(4)-H(4)	10.000	C(3)-C(2)-N(2)	105.86(15)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(3)-C(2)-H(2)	127.1
C(5)-H(5B)	0.9800	N(2)-C(2)-H(2)	127.1
C(5)-H(5C)	0.9800	C(2)-C(3)-N(1)	110.23(16)
C(6)-H(6A)	0.9800	C(2)-C(3)-H(3)	124.9
C(6)-H(6B)	0.9800	N(1)-C(3)-H(3)	124.9
C(6)-H(6C)	0.9800	N(2)-C(4)-C(6)	110.66(16)
P(1)-C(31)	1.8230(16)	N(2)-C(4)-C(5)	110.01(15)
P(1)-C(21)	1.8331(17)	C(6)-C(4)-C(5)	112.48(17)
P(1)-C(11)	1.8372(17)	N(2)-C(4)-H(4)	107.8
C(11)-C(16)	1.394(2)	C(6)-C(4)-H(4)	107.8
C(11)-C(12)	1.395(2)	C(5)-C(4)-H(4)	107.8
C(12)-C(13)	1.387(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
C(13)-C(14)	1.382(3)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(13)-H(13)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5C)	109.5
C(14)-C(15)	1.379(3)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(14)-H(14)	0.9500	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(4)-C(6)-H(6A)	109.5
C(15)-H(15)	0.9500	C(4)-C(6)-H(6B)	109.5
C(16)-H(16)	0.9500	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(21)-C(26)	1.391(2)	C(4)-C(6)-H(6C)	109.5
C(21)-C(22)	1.395(2)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(22)-C(23)	1.393(3)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(22)-H(22)	0.9500	C(31)-P(1)-C(21)	102.10(8)
C(23)-C(24)	1.379(3)	C(31)-P(1)-C(11)	105.71(7)
C(23)-H(23)	0.9500	C(21)-P(1)-C(11)	100.60(8)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(31)-P(1)-Cu(1)	110.24(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(21)-P(1)-Cu(1)	122.48(6)
C(25)-C(26)	1.390(3)	C(11)-P(1)-Cu(1)	113.92(6)
C(25)-H(25)	0.9500	C(16)-C(11)-C(12)	118.73(16)

C(26)-H(26)	0.9500	C(16)-C(11)-P(1)	122.28(13)
C(31)-C(32)	1.386(2)	C(12)-C(11)-P(1)	118.87(13)
C(31)-C(36)	1.390(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.26(17)
C(32)-C(33)	1.395(2)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(32)-H(32)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(33)-C(34)	1.377(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.59(18)
C(33)-H(33)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(34)-C(35)	1.384(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(34)-H(34)	0.9500	C(15)-C(14)-C(13)	119.47(18)
C(35)-C(36)	1.389(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.3
C(35)-H(35)	0.9500	C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(36)-H(36)	0.9500	C(14)-C(15)-C(16)	120.54(18)
P(2)-C(41)	1.8273(17)	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
P(2)-C(51)	1.8275(18)	C(16)-C(15)-H(15)	119.7
P(2)-C(61)	1.8312(18)	C(15)-C(16)-C(11)	120.39(17)
C(41)-C(42)	1.387(2)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(41)-C(46)	1.391(2)	C(11)-C(16)-H(16)	119.8
C(42)-C(43)	1.388(3)	C(26)-C(21)-C(22)	118.25(16)
C(42)-H(42)	0.9500	C(26)-C(21)-P(1)	123.49(13)
C(43)-C(44)	1.381(3)	C(22)-C(21)-P(1)	118.22(13)
C(43)-H(43)	0.9500	C(23)-C(22)-C(21)	121.13(18)
C(44)-C(45)	1.380(3)	C(23)-C(22)-H(22)	119.4
C(44)-H(44)	0.9500	C(21)-C(22)-H(22)	119.4
C(45)-C(46)	1.387(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.77(19)
C(45)-H(45)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(46)-H(46)	0.9500	C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(51)-C(52)	1.381(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.73(18)
C(51)-C(56)	1.390(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1
C(52)-C(53)	1.396(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.1
C(52)-H(52)	0.9500	C(24)-C(25)-C(26)	120.64(18)
C(53)-C(54)	1.371(4)	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(53)-H(53)	0.9500	C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(54)-C(55)	1.374(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.47(17)
C(54)-H(54)	0.9500	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(55)-C(56)	1.386(3)	C(21)-C(26)-H(26)	119.8
C(55)-H(55)	0.9500	C(32)-C(31)-C(36)	119.19(15)
C(56)-H(56)	0.9500	C(32)-C(31)-P(1)	123.89(13)
C(61)-C(62)	1.388(3)	C(36)-C(31)-P(1)	116.90(13)
C(61)-C(66)	1.397(3)	C(31)-C(32)-C(33)	120.02(17)
C(62)-C(63)	1.394(3)	C(31)-C(32)-H(32)	120.0
C(62)-H(62)	0.9500	C(33)-C(32)-H(32)	120.0
C(63)-C(64)	1.379(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.40(18)
C(63)-H(63)	0.9500	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(64)-C(65)	1.383(3)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
C(64)-H(64)	0.9500	C(33)-C(34)-C(35)	119.94(17)
C(65)-C(66)	1.390(3)	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(65)-H(65)	0.9500	C(35)-C(34)-H(34)	120.0
C(66)-H(66)	0.9500	C(34)-C(35)-C(36)	119.84(18)

C(34)-C(35)-H(35)	120.1
C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(35)-C(36)-C(31)	120.58(17)
C(35)-C(36)-H(36)	119.7
C(31)-C(36)-H(36)	119.7
C(41)-P(2)-C(51)	102.88(8)
C(41)-P(2)-C(61)	101.93(8)
C(51)-P(2)-C(61)	103.75(8)
C(41)-P(2)-Cu(1)	113.89(6)
C(51)-P(2)-Cu(1)	117.96(6)
C(61)-P(2)-Cu(1)	114.48(6)
C(42)-C(41)-C(46)	118.30(16)
C(42)-C(41)-P(2)	117.33(13)
C(46)-C(41)-P(2)	124.37(14)
C(41)-C(42)-C(43)	121.26(17)
C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(43)-C(42)-H(42)	119.4
C(44)-C(43)-C(42)	119.73(19)
C(44)-C(43)-H(43)	120.1
C(42)-C(43)-H(43)	120.1
C(45)-C(44)-C(43)	119.77(18)
C(45)-C(44)-H(44)	120.1
C(43)-C(44)-H(44)	120.1
C(44)-C(45)-C(46)	120.36(18)
C(44)-C(45)-H(45)	119.8
C(46)-C(45)-H(45)	119.8
C(45)-C(46)-C(41)	120.56(18)
C(45)-C(46)-H(46)	119.7
C(41)-C(46)-H(46)	119.7
C(52)-C(51)-C(56)	118.11(18)
C(52)-C(51)-P(2)	123.30(15)
C(56)-C(51)-P(2)	118.53(15)
C(51)-C(52)-C(53)	120.9(2)
C(51)-C(52)-H(52)	119.5
C(53)-C(52)-H(52)	119.5
C(54)-C(53)-C(52)	120.2(2)
C(54)-C(53)-H(53)	119.9
C(52)-C(53)-H(53)	119.9
C(53)-C(54)-C(55)	119.4(2)
C(53)-C(54)-H(54)	120.3
C(55)-C(54)-H(54)	120.3
C(54)-C(55)-C(56)	120.6(2)
C(54)-C(55)-H(55)	119.7
C(56)-C(55)-H(55)	119.7
C(55)-C(56)-C(51)	120.7(2)
C(55)-C(56)-H(56)	119.7
C(51)-C(56)-H(56)	119.7
C(62)-C(61)-C(66)	118.68(18)

C(62)-C(61)-P(2)	124.23(15)
C(66)-C(61)-P(2)	117.08(14)
C(61)-C(62)-C(63)	120.2(2)
C(61)-C(62)-H(62)	119.9
C(63)-C(62)-H(62)	119.9
C(64)-C(63)-C(62)	120.6(2)
C(64)-C(63)-H(63)	119.7
C(62)-C(63)-H(63)	119.7
C(63)-C(64)-C(65)	119.72(19)
C(63)-C(64)-H(64)	120.1
C(65)-C(64)-H(64)	120.1
C(64)-C(65)-C(66)	120.0(2)
C(64)-C(65)-H(65)	120.0
C(66)-C(65)-H(65)	120.0
C(65)-C(66)-C(61)	120.8(2)
C(65)-C(66)-H(66)	119.6
C(61)-C(66)-H(66)	119.6

Tabela 23 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo **4**

Fórmula empírica	C ₅₀ H ₅₄ Cu ₂ I ₂ N ₄ P ₂	
Massa molar	1153.79	
Temperatura / K	150(2)	
Comprimento de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo especial	P -1	
Dimensões da célula unitária	a = 9.2737(8) Å	α = 77.133(4)°
	b = 10.8127(10) Å	β = 72.058(4)°
	c = 13.4728(12) Å	γ = 73.396(3)°
Volume / Å³	1218.17(19)	
Z	1	
Densidade calculada / Mg/m³	1.573	
Coefficiente de absorção / mm⁻¹	2.243	
F(000)	576	
Tamanho do cristal / mm³	0.400 x 0.200 x 0.100	
Faixa teta para os dados calculados	1.987 a 31.857°	
Faixa de índice	-8 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexões coletadas	25584	
Reflexões independentes	8249 [R(int) = 0.0409]	
Abrangência de teta = 25.242°	99,8 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0.7464 e 0.6528	
Método de refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa de F ²	
Dados / restrições / parâmetros	8249 / 0 / 272	
Qualidade do ajuste de F²	1.025	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0841	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0938	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e vale / Å⁻³	1.721 e -0.911	

Tabela 24 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo 4

Comprimento / Å		Ângulo / °	
Cu(1)-N(1)	2.032(2)	N(1)-Cu(1)-P(1)	119.35(7)
Cu(1)-P(1)	2.2308(7)	N(1)-Cu(1)-I(1)	102.69(6)
Cu(1)-I(1)	2.6669(4)	P(1)-Cu(1)-I(1)	111.24(2)
Cu(1)-I(1)#1	2.6966(4)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	102.81(6)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.9101(7)	P(1)-Cu(1)-I(1)#1	106.52(2)
N(1)-C(1)	1.323(3)	I(1)-Cu(1)-I(1)#1	114.285(13)
N(1)-C(3)	1.377(4)	Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	65.714(13)
C(1)-N(2)	1.344(3)	C(1)-N(1)-C(3)	105.4(2)
C(1)-H(1)	0.9500	C(1)-N(1)-Cu(1)	128.17(19)
N(2)-C(2)	1.376(3)	C(3)-N(1)-Cu(1)	126.43(17)
N(2)-C(4)	1.466(3)	N(1)-C(1)-N(2)	111.6(2)
C(2)-C(3)	1.363(4)	N(1)-C(1)-H(1)	124.2
C(2)-H(2)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	124.2
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-N(2)-C(2)	107.3(2)
C(4)-C(5)	1.515(4)	C(1)-N(2)-C(4)	126.2(2)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(2)-N(2)-C(4)	126.5(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(3)-C(2)-N(2)	105.9(2)
C(5)-C(6)	1.526(4)	C(3)-C(2)-H(2)	127.1
C(5)-H(5A)	0.9900	N(2)-C(2)-H(2)	127.1
C(5)-H(5B)	0.9900	C(2)-C(3)-N(1)	109.8(2)
C(6)-C(7)	1.517(6)	C(2)-C(3)-H(3)	125.1
C(6)-H(6A)	0.9900	N(1)-C(3)-H(3)	125.1
C(6)-H(6B)	0.9900	N(2)-C(4)-C(5)	112.5(2)
C(7)-H(7A)	0.9800	N(2)-C(4)-H(4A)	109.1
C(7)-H(7B)	0.9800	C(5)-C(4)-H(4A)	109.1
C(7)-H(7C)	0.9800	N(2)-C(4)-H(4B)	109.1
P(1)-C(31)	1.826(2)	C(5)-C(4)-H(4B)	109.1
P(1)-C(11)	1.827(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8
P(1)-C(21)	1.835(2)	C(4)-C(5)-C(6)	111.2(3)
C(11)-C(16)	1.395(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.4
C(11)-C(12)	1.395(4)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.4
C(12)-C(13)	1.395(3)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.4
C(12)-H(12)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5B)	109.4
C(13)-C(14)	1.378(4)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
C(13)-H(13)	0.9500	C(7)-C(6)-C(5)	112.1(3)
C(14)-C(15)	1.390(4)	C(7)-C(6)-H(6A)	109.2
C(14)-H(14)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6A)	109.2
C(15)-C(16)	1.387(4)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.2
C(15)-H(15)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6B)	109.2
C(16)-H(16)	0.9500	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
C(21)-C(22)	1.393(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.5
C(21)-C(26)	1.397(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.5
C(22)-C(23)	1.397(4)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(22)-H(22)	0.9500	C(6)-C(7)-H(7C)	109.5
C(23)-C(24)	1.382(4)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5

C(23)-H(23)	0.9500	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(24)-C(25)	1.387(5)	C(31)-P(1)-C(11)	102.98(11)
C(24)-H(24)	0.9500	C(31)-P(1)-C(21)	101.53(11)
C(25)-C(26)	1.387(4)	C(11)-P(1)-C(21)	103.34(11)
C(25)-H(25)	0.9500	C(31)-P(1)-Cu(1)	120.95(8)
C(26)-H(26)	0.9500	C(11)-P(1)-Cu(1)	111.57(8)
C(31)-C(32)	1.394(3)	C(21)-P(1)-Cu(1)	114.43(8)
C(31)-C(36)	1.398(3)	C(16)-C(11)-C(12)	119.0(2)
C(32)-C(33)	1.390(4)	C(16)-C(11)-P(1)	116.74(19)
C(32)-H(32)	0.9500	C(12)-C(11)-P(1)	124.26(18)
C(33)-C(34)	1.383(4)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(2)
C(33)-H(33)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(34)-C(35)	1.387(4)	C(13)-C(12)-H(12)	120.0
C(34)-H(34)	0.9500	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)
C(35)-C(36)	1.392(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(35)-H(35)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(36)-H(36)	0.9500	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(2)
		C(13)-C(14)-H(14)	120.1
		C(15)-C(14)-H(14)	120.1
		C(16)-C(15)-C(14)	120.1(3)
		C(16)-C(15)-H(15)	119.9
		C(14)-C(15)-H(15)	119.9
		C(15)-C(16)-C(11)	120.5(3)
		C(15)-C(16)-H(16)	119.7
		C(11)-C(16)-H(16)	119.7
		C(22)-C(21)-C(26)	118.9(2)
		C(22)-C(21)-P(1)	123.70(19)
		C(26)-C(21)-P(1)	117.40(19)
		C(21)-C(22)-C(23)	120.4(3)
		C(21)-C(22)-H(22)	119.8
		C(23)-C(22)-H(22)	119.8
		C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)
		C(24)-C(23)-H(23)	120.0
		C(22)-C(23)-H(23)	120.0
		C(23)-C(24)-C(25)	119.9(3)
		C(23)-C(24)-H(24)	120.0
		C(25)-C(24)-H(24)	120.0
		C(26)-C(25)-C(24)	120.3(3)
		C(26)-C(25)-H(25)	119.9
		C(24)-C(25)-H(25)	119.9
		C(25)-C(26)-C(21)	120.5(3)
		C(25)-C(26)-H(26)	119.8
		C(21)-C(26)-H(26)	119.8
		C(32)-C(31)-C(36)	119.2(2)
		C(32)-C(31)-P(1)	118.69(18)
		C(36)-C(31)-P(1)	122.01(19)
		C(33)-C(32)-C(31)	119.9(2)
		C(33)-C(32)-H(32)	120.0

C(31)-C(32)-H(32)	120.0
C(34)-C(33)-C(32)	120.5(3)
C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(32)-C(33)-H(33)	119.7
C(33)-C(34)-C(35)	120.1(3)
C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(35)-C(34)-H(34)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(3)
C(34)-C(35)-H(35)	120.1
C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(35)-C(36)-C(31)	120.5(2)
C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8

Tabela 25 - Dados cristalográficos adicionais para o complexo 5

Fórmula empírica	$C_{56}H_{50}Cu_2I_2N_4P_2$	
Massa molar	1221,82	
Temperatura / K	150(2)	
Comprimento de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo especial	$P 2_1/c$	
Dimensões da célula unitária	$a = 12.1285(8) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.1944(12) \text{ Å}$	$\beta = 95.5970(10)^\circ$
	$c = 11.5146(7) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume / Å³	2528.8(3)	
Z	2	
Densidade calculada / Mg/m³	1.605	
Coefficiente de absorção / mm⁻¹	2.167	
F(000)	1216	
Tamanho do cristal / mm³	0.320 x 0.280 x 0.220	
Faixa teta para os dados calculados	1.687 a 32.636°	
Faixa de índice	$-17 \leq h \leq 18, -27 \leq k \leq 27, -16 \leq l \leq 17$	
Reflexões coletadas	37336	
Reflexões independentes	9255 [R(int) = 0.0153]	
Abrangência de teta = 25.242°	100 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0.7464 e 0.6465	
Método de refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa de F^2	
Dados / restrições / parâmetros	9255 / 0 / 298	
Qualidade do ajuste de F^2	1.097	
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0185, wR2 = 0.0424$	
Índice R (todos os dados)	$R1 = 0.0220, wR2 = 0.0437$	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e vale / Å⁻³	0.515 e -0.528	

Tabela 26 - Comprimentos e ângulos de ligações para o complexo **5**

Comprimento / Å		Ângulo / °	
Cu(1)-N(1)	2.0244(10)	N(1)-Cu(1)-P(1)	122.77(3)
Cu(1)-P(1)	2.2284(3)	N(1)-Cu(1)-I(1)	107.54(3)
Cu(1)-I(1)	2.6732(2)	P(1)-Cu(1)-I(1)	111.725(10)
Cu(1)-I(1)#1	2.7584(2)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	99.99(3)
N(1)-C(1)	1.3209(16)	P(1)-Cu(1)-I(1)#1	107.618(9)
N(1)-C(3)	1.3822(16)	I(1)-Cu(1)-I(1)#1	105.331(5)
C(1)-N(2)	1.3533(15)	Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	74.669(5)
C(1)-H(1)	0.9500	C(1)-N(1)-C(3)	105.46(10)
N(2)-C(2)	1.3712(17)	C(1)-N(1)-Cu(1)	122.47(8)
N(2)-C(4)	1.4736(17)	C(3)-N(1)-Cu(1)	131.67(9)
C(2)-C(3)	1.3711(19)	N(1)-C(1)-N(2)	111.67(11)
C(2)-H(2)	0.9500	N(1)-C(1)-H(1)	124.2
C(3)-H(3)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	124.2
C(4)-C(5)	1.508(2)	C(1)-N(2)-C(2)	107.26(11)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(1)-N(2)-C(4)	124.65(11)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(2)-N(2)-C(4)	128.09(11)
C(5)-C(10)	1.385(2)	C(3)-C(2)-N(2)	106.03(11)
C(5)-C(6)	1.395(2)	C(3)-C(2)-H(2)	127.0
C(6)-C(7)	1.384(2)	N(2)-C(2)-H(2)	127.0
C(6)-H(6)	0.9500	C(2)-C(3)-N(1)	109.57(12)
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(2)-C(3)-H(3)	125.2
C(7)-H(7)	0.9500	N(1)-C(3)-H(3)	125.2
C(8)-C(9)	1.378(3)	N(2)-C(4)-C(5)	110.69(10)
C(8)-H(8)	0.9500	N(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(9)-C(10)	1.397(3)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.5
C(9)-H(9)	0.9500	N(2)-C(4)-H(4B)	109.5
C(10)-H(10)	0.9500	C(5)-C(4)-H(4B)	109.5
P(1)-C(11)	1.8291(11)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.1
P(1)-C(21)	1.8303(11)	C(10)-C(5)-C(6)	119.18(14)
P(1)-C(31)	1.8318(11)	C(10)-C(5)-C(4)	121.23(13)
C(11)-C(12)	1.3963(16)	C(6)-C(5)-C(4)	119.57(14)
C(11)-C(16)	1.3974(17)	C(7)-C(6)-C(5)	120.47(16)
C(12)-C(13)	1.3932(17)	C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(12)-H(12)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(13)-C(14)	1.383(2)	C(6)-C(7)-C(8)	120.11(16)
C(13)-H(13)	0.9500	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(14)-C(15)	1.389(2)	C(8)-C(7)-H(7)	119.9
C(14)-H(14)	0.9500	C(9)-C(8)-C(7)	119.85(16)
C(15)-C(16)	1.3940(18)	C(9)-C(8)-H(8)	120.1
C(15)-H(15)	0.9500	C(7)-C(8)-H(8)	120.1
C(16)-H(16)	0.9500	C(8)-C(9)-C(10)	120.30(17)
C(21)-C(26)	1.3970(16)	C(8)-C(9)-H(9)	119.9
C(21)-C(22)	1.3981(16)	C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(22)-C(23)	1.3937(18)	C(5)-C(10)-C(9)	120.08(16)
C(22)-H(22)	0.9500	C(5)-C(10)-H(10)	120.0

C(23)-C(24)	1.389(2)	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(23)-H(23)	0.9500	C(11)-P(1)-C(21)	103.27(5)
C(24)-C(25)	1.385(2)	C(11)-P(1)-C(31)	102.30(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(21)-P(1)-C(31)	103.12(5)
C(25)-C(26)	1.3935(17)	C(11)-P(1)-Cu(1)	115.86(4)
C(25)-H(25)	0.9500	C(21)-P(1)-Cu(1)	115.67(4)
C(26)-H(26)	0.9500	C(31)-P(1)-Cu(1)	114.79(4)
C(31)-C(32)	1.3955(16)	C(12)-C(11)-C(16)	118.80(10)
C(31)-C(36)	1.3977(15)	C(12)-C(11)-P(1)	123.38(9)
C(32)-C(33)	1.3920(18)	C(16)-C(11)-P(1)	117.78(9)
C(32)-H(32)	0.9500	C(13)-C(12)-C(11)	120.72(12)
C(33)-C(34)	1.3859(18)	C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(33)-H(33)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(34)-C(35)	1.3867(18)	C(14)-C(13)-C(12)	120.02(12)
C(34)-H(34)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
C(35)-C(36)	1.3924(17)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
C(35)-H(35)	0.9500	C(13)-C(14)-C(15)	119.90(12)
C(36)-H(36)	0.9500	C(13)-C(14)-H(14)	120.0
		C(15)-C(14)-H(14)	120.0
		C(14)-C(15)-C(16)	120.29(13)
		C(14)-C(15)-H(15)	119.9
		C(16)-C(15)-H(15)	119.9
		C(15)-C(16)-C(11)	120.25(12)
		C(15)-C(16)-H(16)	119.9
		C(11)-C(16)-H(16)	119.9
		C(26)-C(21)-C(22)	119.03(11)
		C(26)-C(21)-P(1)	117.27(8)
		C(22)-C(21)-P(1)	123.68(9)
		C(23)-C(22)-C(21)	120.31(12)
		C(23)-C(22)-H(22)	119.8
		C(21)-C(22)-H(22)	119.8
		C(24)-C(23)-C(22)	120.20(12)
		C(24)-C(23)-H(23)	119.9
		C(22)-C(23)-H(23)	119.9
		C(25)-C(24)-C(23)	119.79(12)
		C(25)-C(24)-H(24)	120.1
		C(23)-C(24)-H(24)	120.1
		C(24)-C(25)-C(26)	120.35(12)
		C(24)-C(25)-H(25)	119.8
		C(26)-C(25)-H(25)	119.8
		C(25)-C(26)-C(21)	120.28(11)
		C(25)-C(26)-H(26)	119.9
		C(21)-C(26)-H(26)	119.9
		C(32)-C(31)-C(36)	118.60(10)
		C(32)-C(31)-P(1)	123.96(9)
		C(36)-C(31)-P(1)	117.43(9)
		C(33)-C(32)-C(31)	120.73(11)
		C(33)-C(32)-H(32)	119.6

C(31)-C(32)-H(32)	119.6
C(34)-C(33)-C(32)	120.24(12)
C(34)-C(33)-H(33)	119.9
C(32)-C(33)-H(33)	119.9
C(33)-C(34)-C(35)	119.54(11)
C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(35)-C(34)-H(34)	120.2
C(34)-C(35)-C(36)	120.46(11)
C(34)-C(35)-H(35)	119.8
C(36)-C(35)-H(35)	119.8
C(35)-C(36)-C(31)	120.41(11)
C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8

8 APÊNDICE B - DADOS FOTOFÍSICOS ADICIONAIS

Figura 66 - Espectros resolvidos no tempo em nanossegundo de **5** à temperatura ambiente (esquerda) e 80 K (direita)

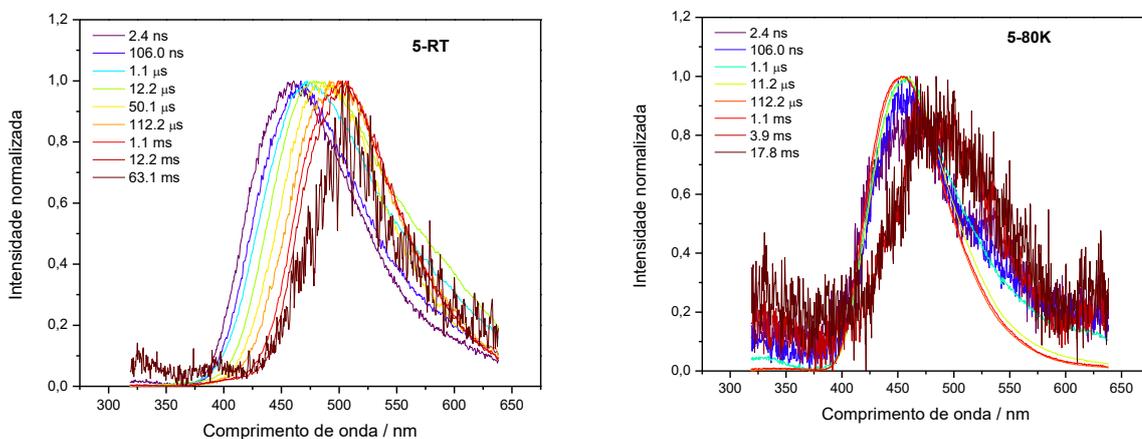


Figura 67 - Espectros de emissão de **1** em pó na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita)

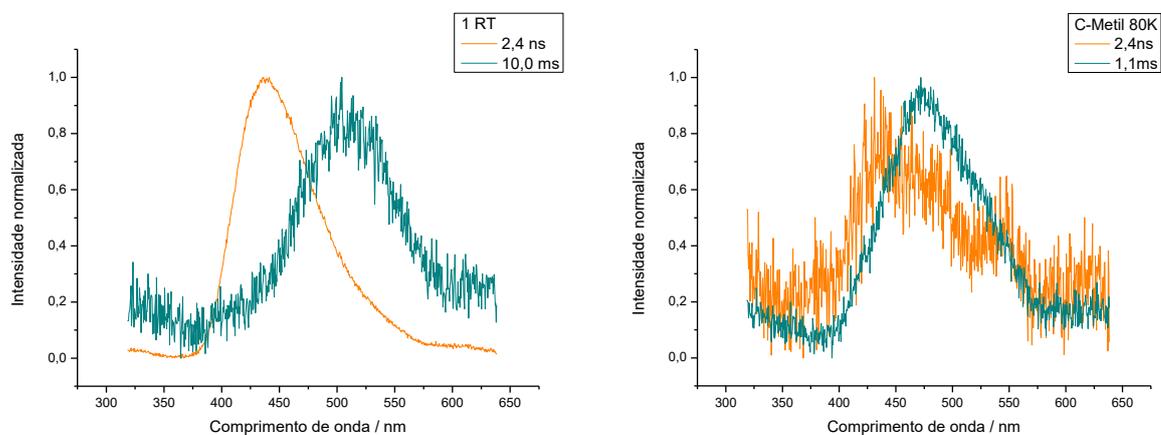


Figura 68 - Espectros de emissão de **4** na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita)

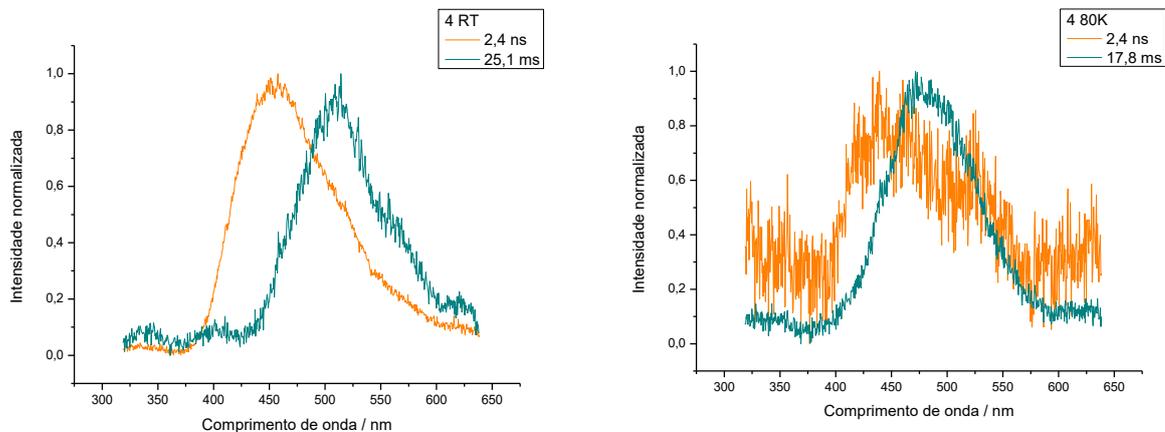


Figura 69 - Espectros de emissão de **5** na faixa de nanossegundos e milissegundos à temperatura ambiente (esquerda) e 80K (direita)

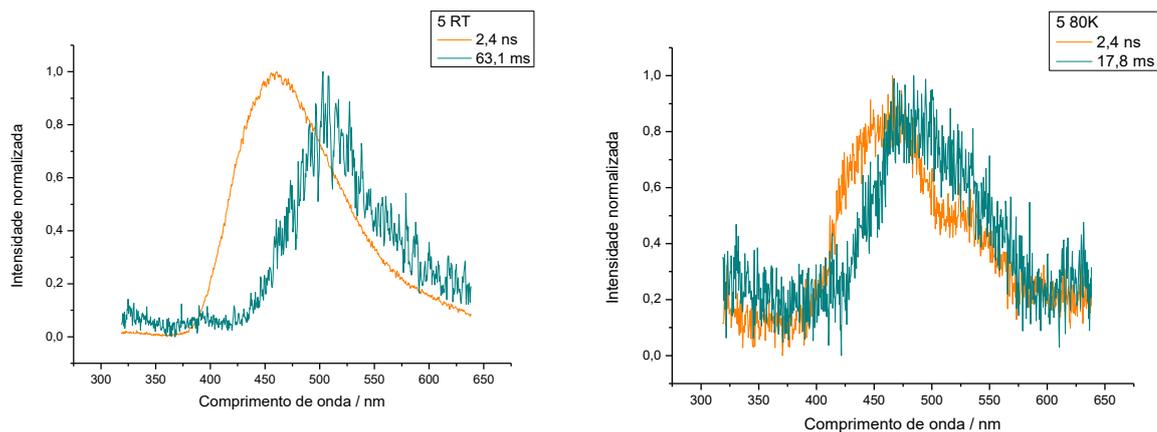


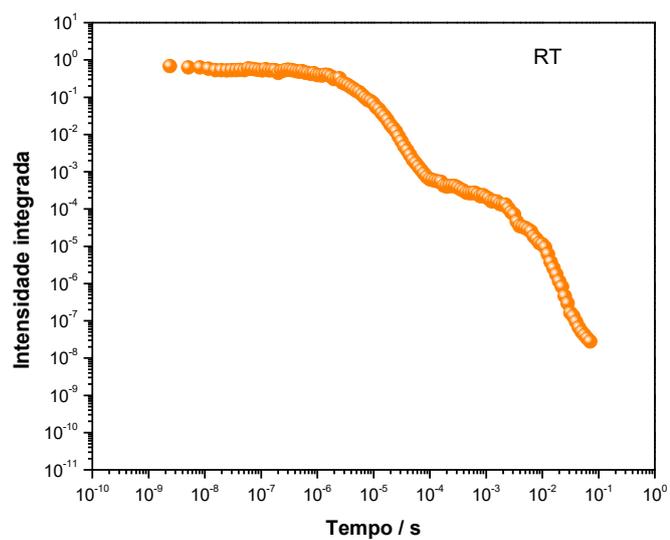
Figura 70 - Decaimento resolvido no tempo do complexo **5** a temperatura ambiente

Figura 71 - Decaimento resolvido no tempo do complexo 5 a 80 K

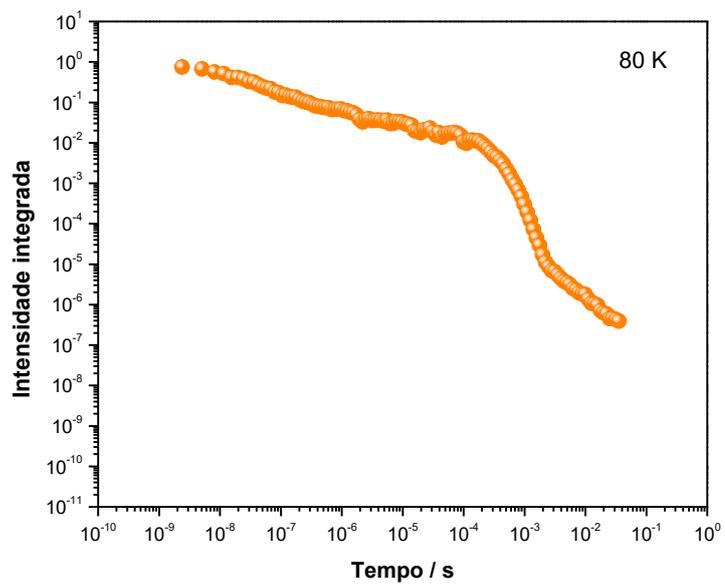


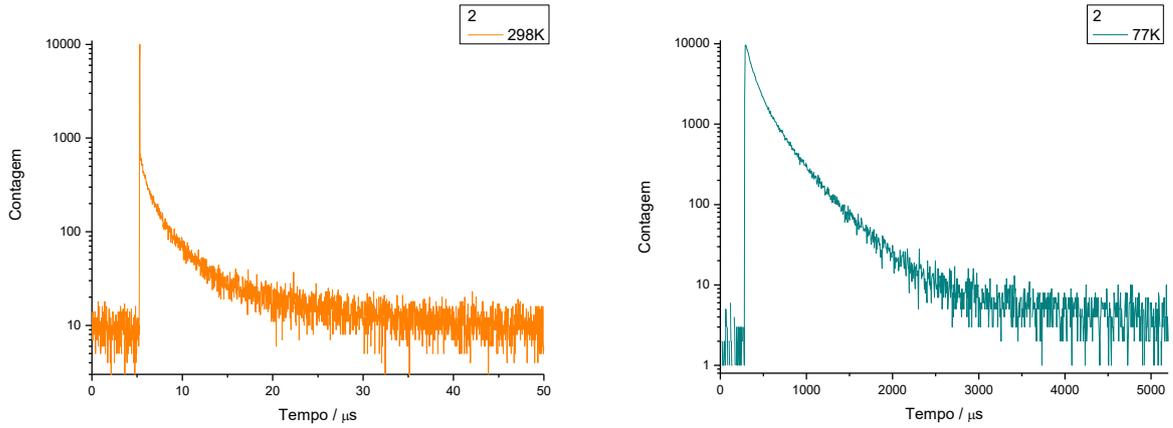
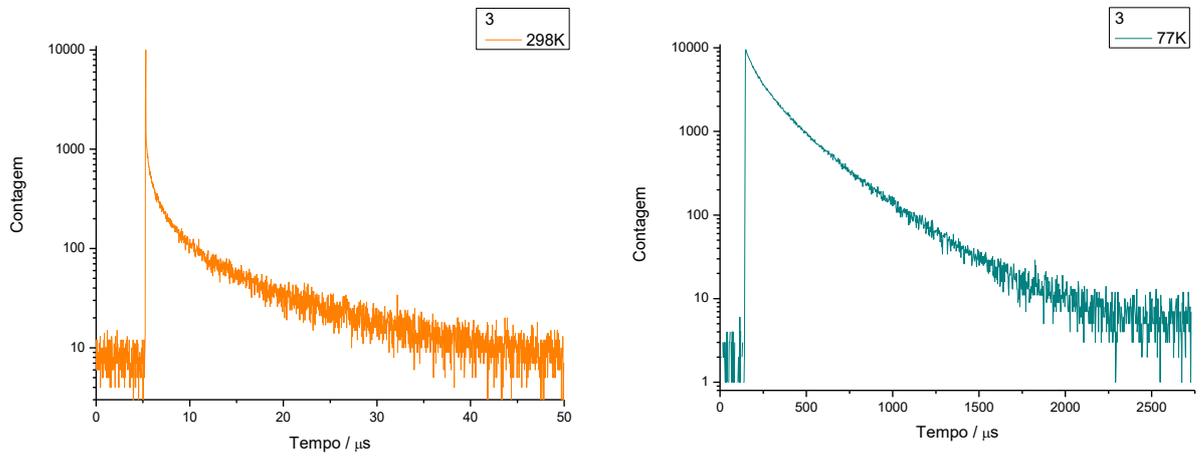
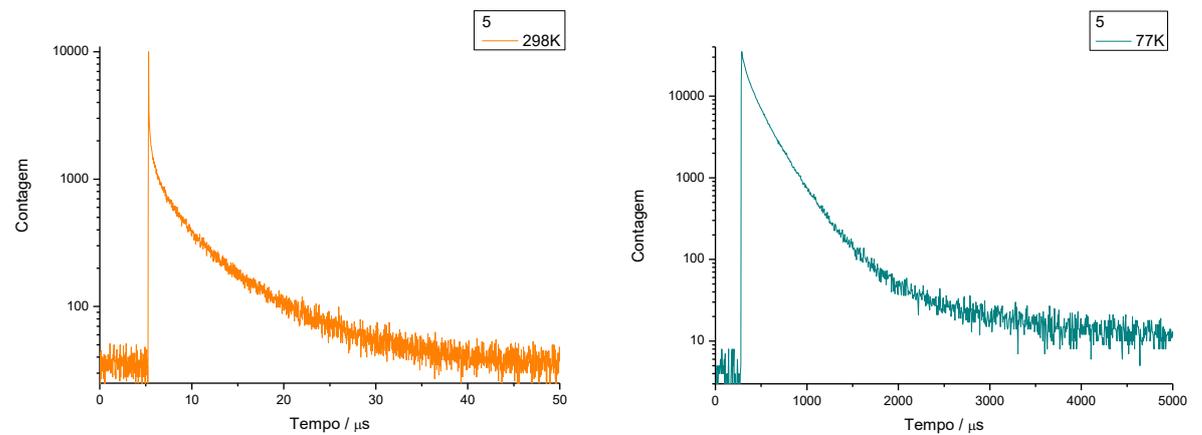
Figura 72 - Curvas de decaimento de **2** a 298 K e 77 KFigura 73 - Curvas de decaimento de **3** a 298 K e 77 KFigura 74 - Curvas de decaimento de **5** a 298 K (esquerda) e 77 K (direita)

Figura 75 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de **2** e o ajuste na Equação 5

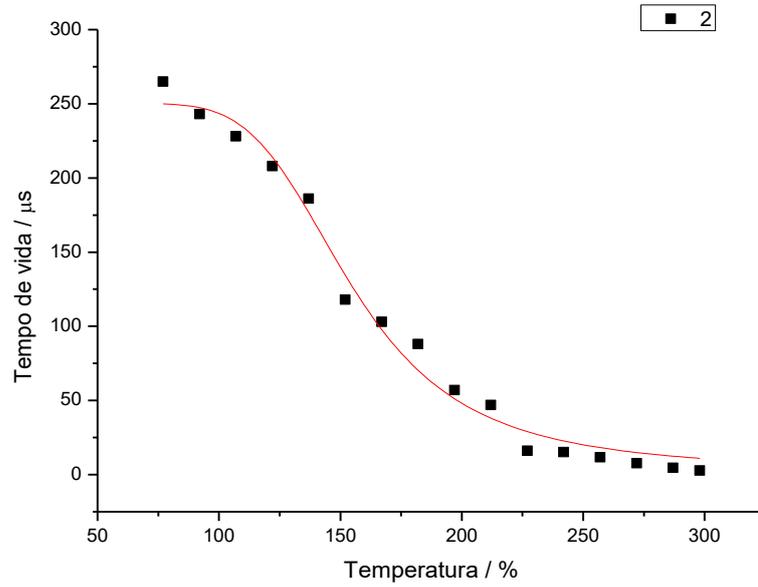


Figura 76 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de **3** e o ajuste na Equação 5

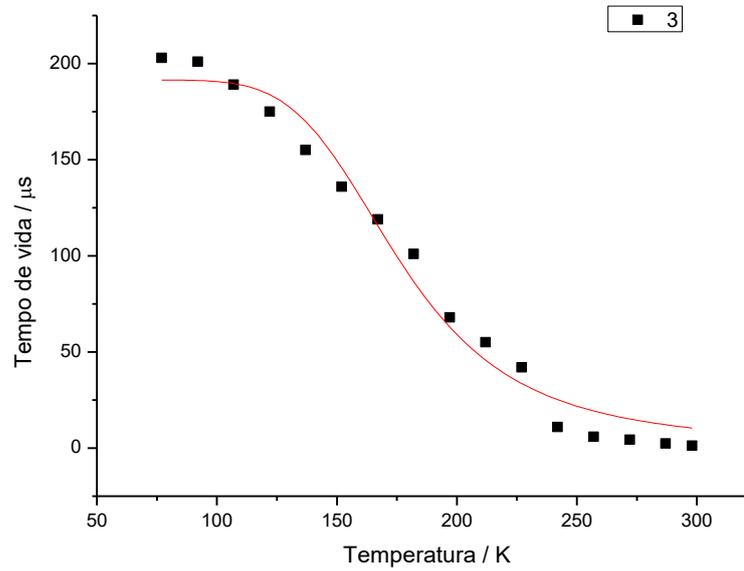


Figura 77 - Curvas da dependência do tempo de vida das emissões de **5** e o ajuste na Equação 5

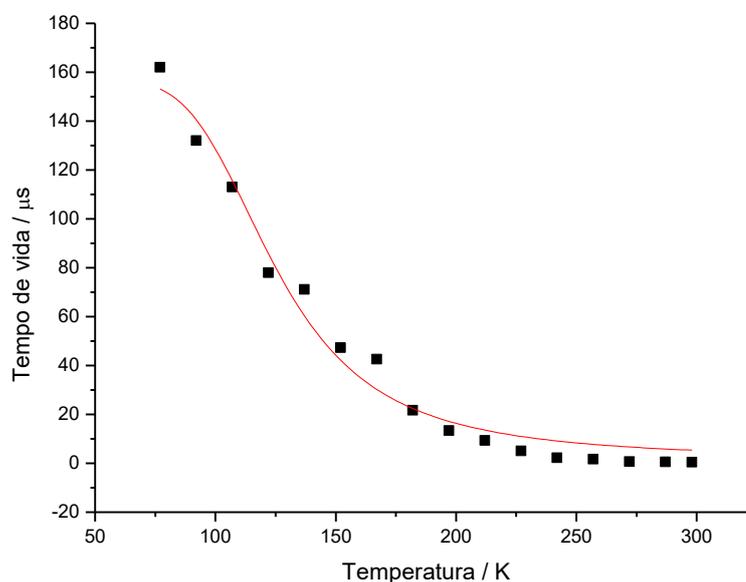


Figura 78 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para **2**. Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente

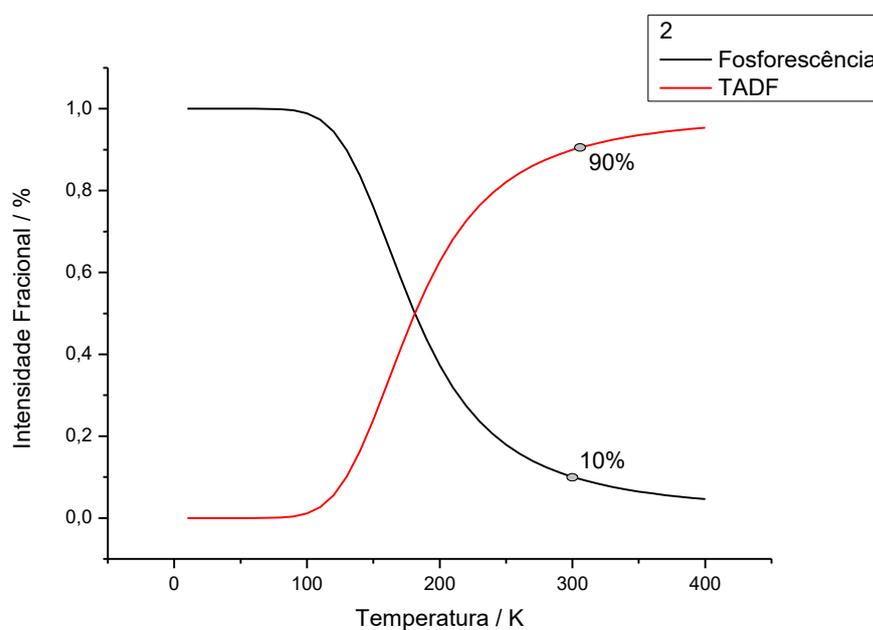


Figura 79 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para **3**. Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente

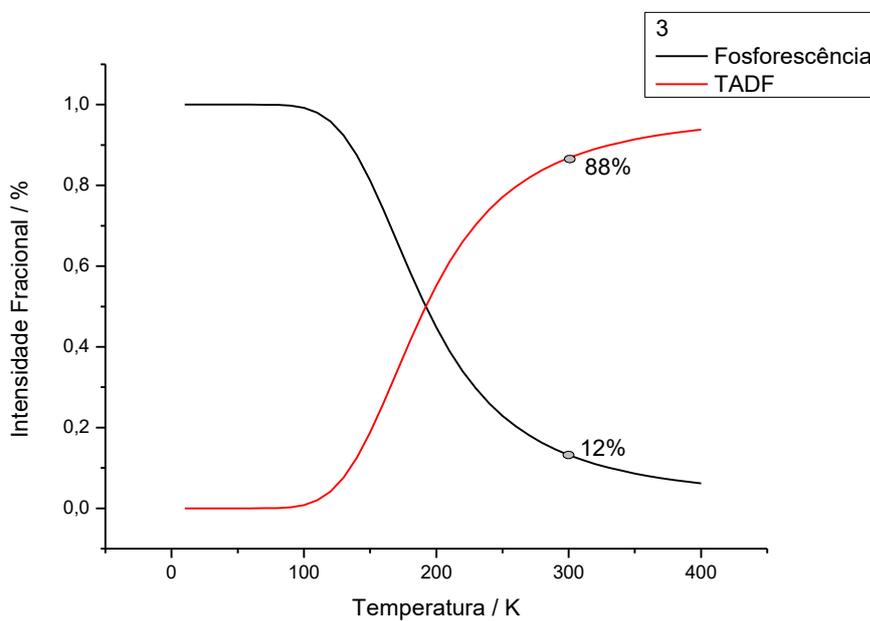


Figura 80 - Intensidades fracionais de emissão de TADF e fosforescência em função da temperatura para **5**. Os pontos marcados se referem à temperatura ambiente

