



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO QUÍMICA BACHARELADO

Joice Cardoso Florencio

**Complexos de Cu(I) baseados em ligantes bidentados derivados do tetrazol
para desenvolvimento de materiais com fenômeno de fluorescência atrasada**

Florianópolis
2023

Joice Cardoso Florencio

**Complexos de Cu(I) baseados em ligantes bidentados derivados do tetrazol
para desenvolvimento de materiais com fenômeno de fluorescência atrasada**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química Bacharelado do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal
Coorientadores: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold,
Me. Carolina Stephani Francener Junkes

Florianópolis

2023

Florencio, Joice Cardoso

Complexos de Cu(I) baseados em ligantes bidentados derivados do tetrazol para desenvolvimento de materiais com fenômeno de fluorescência atrasada / Joice Cardoso Florencio ; orientador, Eduard Westphal, coorientador, Ivan Helmuth Bechtold, coorientadora, Carolina Stephani Francener Junkes, 2023.
62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Luminescência. 3. OLED. 4. Complexos de cobre(I). 5. Tetrazol. I. Westphal, Eduard. II. Bechtold, Ivan Helmuth. III. Junkes, Carolina Stephani Francener IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. V. Título.

Joice Cardoso Florencio

**Complexos de Cu(I) baseados em ligantes bidentados derivados do tetrazol
para desenvolvimento de materiais com fenômeno de fluorescência atrasada**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso de Química.

Florianópolis, 27 de novembro de 2023.



Documento assinado digitalmente
Miguel Soriano Balparda Caro
Data: 06/12/2023 16:20:32-0300
CPF: ***.282.530-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Curso

Banca examinadora



Documento assinado digitalmente
Eduard Westphal
Data: 06/12/2023 15:42:27-0300
CPF: ***.380.919-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Eduard Westphal, Dr.
Orientador



Documento assinado digitalmente
Giovanni Finoto Caramori
Data: 06/12/2023 15:53:00-0300
CPF: ***.927.338-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

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



Documento assinado digitalmente
LUCAS BRANDALISE MENEZES
Data: 06/12/2023 19:01:56-0300
CPF: ***.321.700-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Me. Lucas Brandalise Menezes
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família por todo o suporte, carinho, apoio, compreensão e amor que me deram todos esses anos.

Aos meus orientadores Eduard Westphal, Ivan H. Bechtold e Carolina Stephani Francener Junkes por todo o auxílio oferecido, conhecimento compartilhado e pela oportunidade de trabalhar nessa pesquisa.

Agradeço também aos professores do curso de química por todos os ensinamentos que recebi nesses anos, e também àqueles que de algum modo transmitiram seu conhecimento e me ensinaram grande parte do que sei hoje.

Aos colegas do GPM3 e do LOOSA, que me acolheram e me fizeram sentir em casa, mesmo antes da minha entrada no grupo de pesquisa, em especial ao Wilson (que está na França), ao Gustavo e à Carol.

Aos amigos que fiz em Florianópolis, que me ajudaram e me ampararam em todos os momentos, vocês fizeram o caminho se tornar mais fácil, porque estavam lá para segurar a minha mão quando eu mais precisava, e também aos amigos que fiz na UTFPR, enquanto estudava lá, e que ainda guardo muito carinho.

Agradeço à UFSC, ao Departamento de Química, pela oportunidade de formação e por todos os funcionários que contribuem para a existência e a continuidade desta instituição. Agradeço, também à Central de Análises por possibilitar as análises necessárias e ao LABINC pela ajuda nos experimentos de voltametria cíclica.

E, por fim, agradeço ao Governo Federal, ao CNPq, à CAPES, INCT-INEO e aos demais órgãos de fomento por viabilizarem a execução deste trabalho.

*“Todas as aventuras, especialmente aquelas
em território inédito, são assustadoras.”*

Sally Ride

RESUMO

A demanda de materiais luminescentemente versáteis para aplicação em dispositivos eletrônicos, principalmente do tipo OLED (diodo orgânico emissor de luz), impulsiona pesquisas com diferentes tipos de moléculas a serem utilizadas como camadas emissoras. Como a fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) é um dos fenômenos de luminescência mais investigados para a aplicação nesses dispositivos, a utilização de complexos de cobre (I) com ligantes derivados da fosfina e de heterociclos nitrogenados (que costumam apresentar TADF) na construção de diodos orgânicos é uma opção interessante. Pensando nisso, pôde-se planejar e realizar a síntese de uma série de complexos de Cu (I) inéditos, com ligantes derivados da fosfina e de um heterociclo bidentado, derivado do tetrazol, e, conseqüentemente, obter três complexos. Foi possível caracterizar as moléculas e os ligantes inéditos, em suas propriedades químicas e estruturais, mas somente um teve sua estrutura experimental similar a teórica. As análises de voltametria resultaram em informações importantes sobre as energias dos orbitais HOMO e LUMO do complexo, assim como os espectros de excitação e absorção forneceram informações importantes sobre as características em pó e em solução. Quando analisado acerca de sua emissão, o material apresentou uma possível fluorescência atrasada na faixa do laranja. Indícios preliminares sugerem que o complexo preparado apresenta fluorescência atrasada termicamente ativada.

Palavras-chave: Tetrazol; complexos de cobre (I); fluorescência atrasada termicamente ativada; OLEDs; luminescência.

ABSTRACT

Versatile luminescent materials demand for applications in electronic devices, mostly OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), pushes researches using different types of molecules as emissive layers. Knowing that the Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) it's one of the most under studied luminescent phenomenon for this kind of devices, using Copper (I) coordination complexes with phosphine derivates and nitrogenous heterocycles as ligands (which use to show TADF) it's an interesting choice for the construction of these materials. Following this thought, it was possible to plan and execute a series of synthesis of unpublished Copper (I) complexes, with phosphine and tetrazole derivates as ligands (the latter being a bidentate ligand), and, consequently, to obtain three complexes. The characterization of the complexes and the unpublished ligands was possible in its chemical and structural Properties, but only one of them had its experimental structure similar to the predicted. The complex's voltammetry analyzes resulted in important information over HOMO and LUMO energies, as well as the excitation and absorption spectra provided several information on its particularities. As for the emission, the material has shown a potential delayed fluorescence in the orange range. Preliminary evidence suggests that the prepared complex presents thermally activated delayed luminescence.

Keywords: Tetrazole; Copper (I) Complexes; Thermally Activated Delayed Fluorescence; OLEDs; luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do diagrama de Perrin-Jablonski.....	17
Figura 2. Estrutura geral do tipo sanduíche para OLEDs	19
Figura 3. Esquema de funcionamento do OLED, com os dois eletrodos e camada orgânica.....	20
Figura 4. Gerações de OLED e seus aproveitamentos de tripletos.....	21
Figura 5. Estrutura proposta para os complexos a serem sintetizados	25
Figura 6. Esquema genérico das sínteses a serem realizadas	38
Figura 7. Grupos propostos para alquilar o tetrazol.....	40
Figura 8. Espectro de RMN ^1H da 2-cianopiridina	43
Figura 9. Voltamograma cíclico Cul-2Iso do complexo em diferentes velocidades	46
Figura 10. Voltamograma cíclico do complexo Cul-2Iso em 100 eV/s.....	47
Figura 11. Espectro de absorção em função do coeficiente de absorção molar para o complexo Cul-2Iso em solução $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CHCl_3	49
Figura 12. Espectro de excitação do material no estado sólido.....	50
Figura 13. Espectro de emissão do complexo no comprimento de onda de excitação de 290 nm	50
Figura 14. Espectro de emissão do complexo no comprimento de onda de excitação de 370 nm	51
Figura 15. Espectros com variações de tempo de micro e milissegundos do complexo à 295 K.....	52
Figura 16- Espectros com variações de tempo de micro e milissegundos do complexo à 60 K.....	52
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz da 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3	59
Figura 18. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(1-metil-1H-tetrazol-5- il)piridina em CDCl_3	59
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-metil-2H-tetrazol-5- il)piridina em CDCl_3	59
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5- il)piridina em CDCl_3	60

Figura 21. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3	60
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz 2-(1-benzil-1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3	60
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-benzil-2H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3	61
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do complexo alquilado com isopropil (CuI-2Iso) em CDCl_3	61
Figura 25. Espectro de IR do complexo alquilado com isopropil (CuI-2Iso) em CDCl_3 e seu ligante derivado do tetrazol	61
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do complexo alquilado com benzil (CuI-2Ben) em CDCl_3	62
Figura 27. Espectro de IR do complexo alquilado com benzil (CuI-2Ben) em CDCl_3 e seu ligante derivado do tetrazol	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	LUMINESCÊNCIA.....	15
2.1.1	Fotoluminescência.....	15
2.1.2	Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada.....	17
2.2	DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS	18
2.2.1	OLEDs	19
2.3	MATERIAIS LUMINESCENTES	21
2.3.1	Complexos de Cobre(I).....	23
2.4	LIGANTES	23
2.4.1	Heterociclos.....	24
2.4.1.1	Tetrazóis	25
3	OBJETIVOS.....	26
3.1	OBJETIVOS GERAIS	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
4	SEÇÃO EXPERIMENTAL	27
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	27
4.2	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	27
4.2.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	27
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	27
4.2.3	Análise elementar de C, H e N (CHN)	27
4.2.4	Medidas eletroquímicas	28
4.2.5	Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	28
4.2.6	Espectroscopia de fotoluminescência.....	28
4.3	MÉTODOS SINTÉTICOS	29
4.3.1.1	2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (2)	29
4.3.2	Síntese dos ligantes	29
4.3.2.1	Ligantes alquilados com Metila	29
4.3.2.1.1	2-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3a).....	30
4.3.2.1.2	2-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3b).....	30
4.3.2.2	Ligantes alquilados com Isopropila	31
4.3.2.2.1	2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3c)	31

4.3.2.2.2	2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3d)	32
4.3.2.3	<i>Ligantes alquilados com Benzila</i>	32
4.3.2.3.1	2-(1-benzil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3e)	33
4.3.2.3.2	2-(2-benzil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3f)	33
4.3.3	Síntese dos complexos	34
4.3.3.1	<i>Metil (CuI-2Me)</i>	34
4.3.3.2	<i>Isopropil (CuI-2Iso)</i>	35
4.3.3.3	<i>Benzil (CuI-2Ben)</i>	36
4.4	SEGURANÇA NO LABORATÓRIO	36
4.5	DESCARTE E TRATAMENTO DE RESÍDUOS	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	SÍNTESES	38
5.1.1	Síntese do precursor	38
5.1.2	Sínteses dos ligantes	39
5.1.3	Sínteses dos complexos	41
5.2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	42
5.3	ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)	43
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	45
5.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA	46
5.6	INVESTIGAÇÃO FOTOFÍSICA	48
5.6.1	Espectroscopia eletrônica de absorção	48
5.6.2	Espectroscopia de emissão	49
6	CONCLUSÃO	54
7	REFERÊNCIAS	55
8	APÊNDICE A. DADOS ADICIONAIS	59

1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais é praticamente impossível desconsiderar o impacto que a tecnologia, os dispositivos eletrônicos e o avanço científico, num geral, trouxeram consigo. No entanto, junto com os benefícios para os seres humanos e a sociedade, surgiram desafios, como o esgotamento de recursos e a poluição, resultando em novos problemas a serem contornados. Consequentemente, questões relacionadas à sustentabilidade e tecnologia sustentável ganharam destaque, com a ciência dedicando consideráveis esforços para desenvolver materiais mais robustos e tecnologias mais limpas e menos poluentes, principalmente no campo da eletrônica.

Complexos de coordenação com características luminescentes, sendo eles com metais como platina, rutênio, irídio, entre outros, têm sido muito estudados, principalmente para a aplicação em dispositivos eletrônicos, telas e displays, nos chamados OLEDs (do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*, Diodos Orgânicos Emissores de Luz). Porém, sua utilização por vezes acaba sendo desfavorável, seja devido ao custo de produção, especialmente quando se utiliza um metal de menor abundância como centro metálico, ou a instabilidade do composto, que é muitas vezes facilmente degradado, seja por fontes térmicas ou devido à própria dinâmica de funcionamento do material.

Complexos de metais da primeira série de transição, como os complexos de cobre, quando aplicados em OLEDs, têm se mostrado ótimas ferramentas para driblar os problemas citados, pois, além de baixo custo e alto rendimento, apresentam processos sintéticos mais limpos e rápidos do que para metais mais raros. Pensando na eficiência e durabilidade dos mesmos, ligantes orgânicos de diversas classes têm sido estudados, principalmente os nitrogenados e sulfonados. Os heterociclos contendo átomos de nitrogênio, como os diazóis, triazóis e tetrazóis demonstram características muito interessantes (no que diz respeito a alta absorção e emissão de luz, rendimento quântico elevado, estabilidade, mobilidade de cargas, entre outras) para a optoeletrônica, e, considerando o impedimento estérico (o que, devido à repulsão entre os elétrons nas camadas externas de átomos próximos em uma molécula aumenta a estabilidade do complexo e evita a agregação indesejada de outras moléculas), a escolha de ligantes derivados do tetrazol se mostra uma área curiosa e promissora.

Dada a necessidade de descrever e discutir fenômenos de luminescência para sua aplicação em OLEDs, é imperativo que cada aspecto fundamental

relacionado ao tema seja minuciosamente definido e demonstrado. A seleção criteriosa de metais e ligantes apropriados, visa alcançar níveis notáveis de eficiência da luminescência. Portanto, é essencial realizar uma análise sistemática desses complexos, compreendendo os parâmetros relacionados à luminescência, sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e a seleção de ligantes orgânicos para a síntese destes materiais, bem como explorar as realizações obtidas até o momento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 LUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência pode ser descrito de várias formas, algumas mais complexas ou apresentadas por pontos de vista mais distantes do que se procura nesse projeto. Historicamente, pode-se citar a definição da luminescência, pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann em 1888 como todos os fenômenos luminosos os quais não são apenas condicionados por aumento de temperatura. Atualmente a IUPAC (1994), define o fenômeno como a emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente, ou vibracionalmente, excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente (VALEUR, *et al.* 2011; PAC, 1994)

A luminescência pode ser classificada de diversas formas, a depender do tipo de excitação propiciada e do mecanismo de emissão luminosa. Sendo assim, pode haver mais de uma forma de excitação para um mesmo material, que pode ser definida como fotoluminescência, quimioluminescência, bioluminescência, eletroluminescência, termoluminescência entre outras. Já a emissão da radiação luminosa pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo classificados como fluorescência, fosforescência e, mais recentemente, a fluorescência atrasada. O alvo de estudos deste trabalho será focado em um tipo específico de luminescência, a fotoluminescência, com a avaliação dos diferentes processos de emissão de luz. Posteriormente, o processo de excitação da amostra pode ainda ser estendido à eletroluminescência.

2.1.1 Fotoluminescência

De forma simplificada, pode-se dizer que a fotoluminescência é o processo em que inicialmente a molécula absorve um fóton, promovendo a excitação de um elétron para um estado eletrônico de maior energia. Este, ao retornar ao fundamental, se desfaz do excesso de energia através da emissão de fótons, sendo que as formas mais conhecidas de fotoluminescência são a fluorescência e a fosforescência.

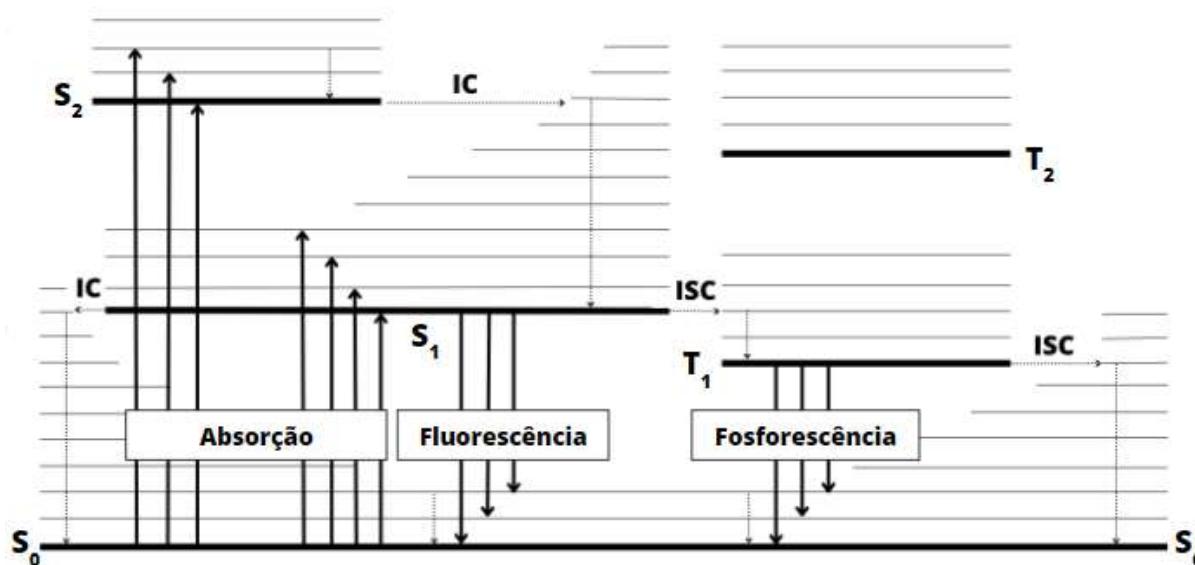
Por muito tempo, notou-se a distinção entre a fluorescência e a fosforescência com base na duração de emissão após o término da excitação, a primeira sendo considerada como a emissão de luz que tem tempo muito curto (da ordem de nanossegundos). Por outro lado, na fosforescência, a radiação emitida persistia por

certo tempo, mesmo após o final da excitação (com tempo de microssegundos a milissegundos).

Atualmente, por outro lado, sabe-se que a diferença entre os processos de fluorescência e fosforescência está condicionado ao spin dos elétrons envolvidos. Quando um elétron é excitado para um estado eletrônico de maior energia, ele mantém seu spin original, resultando em um estado singleto. O retorno desse elétron para o estado fundamental é permitido, sendo esse um processo rápido. Entretanto, em determinados casos, esse elétron excitado pode ter seu spin invertido, resultando em mudança na multiplicidade do sistema e sendo denominado agora de tripleto (VALEUR *et al.*, 2012). Neste caso, o retorno ao estado fundamental se torna dificultado pois é necessária nova inversão de spin antes do pareamento eletrônico no estado fundamental. Isso resulta em uma lentidão no processo, e resultando na fosforescência.

Visando descrever esses processos que uma espécie pode sofrer após excitação, Aleksander Jablonski e Francis Perrin desenvolveram um diagrama ilustrativo para facilitar o entendimento de cada processo, conforme pode ser observado na Figura 1. As setas retas representam os processos radiativos, sendo que aquelas apontando para cima correspondem aos processos de absorção, enquanto as apontando para baixo correspondem aos processos de emissão. Já as setas pontilhadas representam os processos não radiativos. No diagrama, S_0 , S_1 e S_2 representam o estado singleto, sendo o primeiro o estado fundamental, e os outros dois, o primeiro e segundo estado excitado, respectivamente. Já T_1 representa o primeiro estado tripleto excitado.

Figura 1. Ilustração do diagrama de Perrin-Jablonski.



Fonte: adaptado de Valeur, 2012

Com a absorção de energia, moléculas antes no estado fundamental são excitadas a níveis de maior energia (S₁, S₂). Transições eletrônicas podem ocorrer no espectro do ultravioleta (UV), visível (vis) ou no infravermelho (IV). Após a absorção, as moléculas no estado excitado irão relaxar e voltar para o estado fundamental, podendo seguir por diferentes caminhos que podem ser agrupados em duas categorias principais de decaimento (desativação). Os decaimentos que resultam na emissão de fótons são chamados de radiativos, os quais estes incluem a fluorescência e a fosforescência. Transições não radiativas, que significam a ausência de emissão de fótons, incluem Relaxação Vibracional (VR), Conversão Interna (IC) e Cruzamento Intersistema (ISC).

2.1.2 Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada

Apesar de muito empregados em dispositivos do tipo OLED, processos como fluorescência e fosforescência ainda demonstram problemas com eficiência, estabilidade e duração ideal de emissão, de modo que outros processos radiativos têm ganhado certo enfoque na pesquisa. Um destes processos é a Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada (TADF), que tem sido visto como uma tecnologia em crescimento, para a produção de dispositivos eletrônicos de alta eficiência para displays e sistemas luminosos.

Esta pode ser descrita como uma adaptação da fluorescência convencional, onde, em sistemas excitados em que o elétron esteja ocupando um orbital T_1 - seja por excitação eletrônica causada por fótons ou gerado eletricamente - o elétron pode ser transferido para o estado singlete excitado ($T_1 \rightarrow S_1$) via Cruzamento Intersistemas Reverso (RISC), propiciada por uma ativação térmica.

Segundo WONG, *et al.* (2017) isso é possível pois o tempo de vida do estado tripleto é grande o suficiente para que o processo reverso do cruzamento intersistemas (processo não radiativo que é formalmente proibido) ocorra. Entretanto, para isso, a energia entre os estados T_1 e S_1 deve ser pequena (ΔE_{ST} inferior a 0,1 eV), permitindo a transição do elétron entre os dois estados. Por fim, o elétron localizado no estado excitado S_1 relaxa radiativamente para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$) emitindo fótons, no processo que passa a ser chamado de fluorescência atrasada.

Isso resulta em uma emissão com a mesma distribuição espectral de uma fluorescência usual, porém, com um decaimento mais prolongado e constante, pois as moléculas permanecem no estado tripleto antes de emitirem a partir do S_1 . Isso permite também um maior aproveitamento da luminescência gerada no processo, já que 75% da geração de estados excitados via eletroluminescência (processo típico em OLEDs) se encontra como tripleto (BALDO *et al.*, 2000; YANG, *et al.* 2017).

2.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Os dispositivos optoeletrônicos são construídos com base em materiais semicondutores que possuem propriedades elétricas e ópticas particulares. Eles são componentes eletrônicos que desempenham um papel fundamental na interação entre a eletricidade e a luz, tendo papel fundamental em uma ampla gama de aplicações, que vão desde comunicações ópticas até displays, sensores e detecção de luz. Dispositivos como os diodos, transistores bipolares de junção e transistores de efeito de campo são os mais promissores nos campos tecnológicos atualmente (SINGH, 2007).

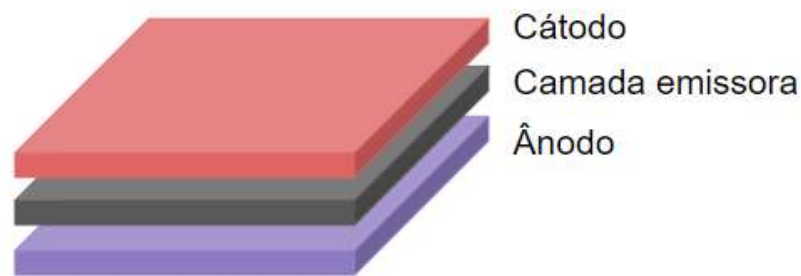
Sabendo que os dispositivos OLED representam uma grande evolução na forma de produção das telas e displays, oferecendo telas mais finas, com uma qualidade de imagem melhor, com cores vibrantes e flexibilidade dos materiais, as pesquisas atuais buscam simplificar mais sua estrutura e aumentar sua eficiência, colaborando com os objetivos atuais da sociedade. Dessa forma, faz-se necessário

buscar materiais que sejam aptos para serem empregados eficientemente em tais dispositivos.

2.2.1 OLEDs

Estes emissores semicondutores dependem de ambos os materiais orgânicos e inorgânicos que permitem fontes de luz nítidas e com boa economia de energia. Nas formas mais simples, os OLEDs consistem em uma camada emissora que é formada por um composto orgânico, e duas outras camadas metálicas envolvendo a emissora, formando uma estrutura do tipo sanduíche como pode ser observado na figura abaixo. As camadas fornecem elétrons e buracos para a camada emissora, para gerar éxcitons quando estes se choquem (VALEUR, 2008; SALLA, 2015; FARIAS, 2022).

Figura 2. Estrutura geral do tipo sanduíche para OLEDs



Fonte. Elaborado pelo autor

O uso de materiais orgânicos como camada emissora é uma estratégia interessante, tanto pela sua praticidade de produção como possibilidade de obtenção de sistemas flexíveis. Entretanto, para o material ser apto para uso, é interessante que apresente grande capacidade emissora de luz, estabilidade, bem como condutividade elétrica apropriada.

O princípio básico de funcionamento de um OLED simples é apresentado na figura 3, com as 4 seguintes etapas de operação:

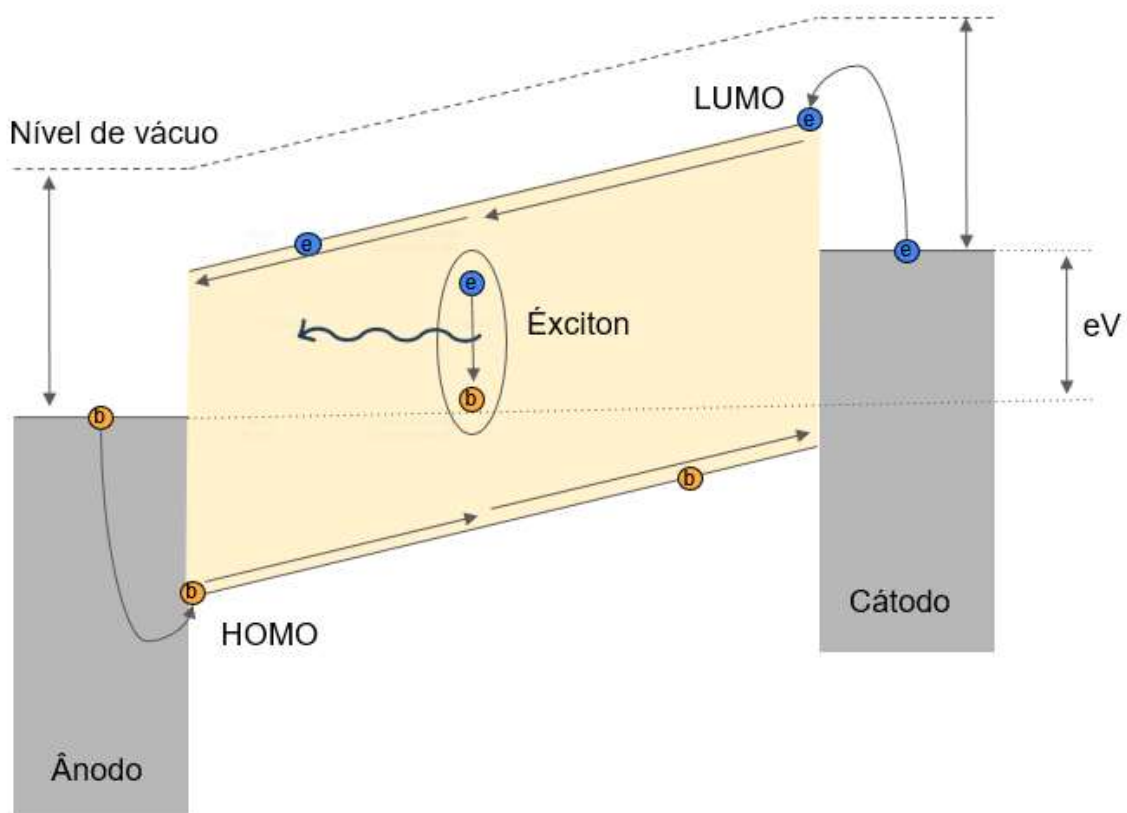
(1) Injeção de elétrons (e) do lado catódico para o LUMO do material orgânico, enquanto, simultaneamente, elétrons são extraídos do HOMO pelo ânodo (gerando buracos - b), assim que uma voltagem suficientemente alta seja aplicada nos eletrodos.

(2) Devido à aplicação do campo elétrico externo, as cargas são transportadas em direção ao eletrodo com polaridade contrária.

(3) Se os elétrons e os buracos estiverem próximos o suficiente - menos que o raio de Coulomb - em seu caminho dentro do OLED, eles se recombinam para a geração de um éxciton.

(4) Esse éxciton formado pode decair radiativamente resultando na criação de um fóton, gerando a luz emitida pelo OLED.

Figura 3. Esquema de funcionamento do OLED, com os dois eletrodos e camada orgânica

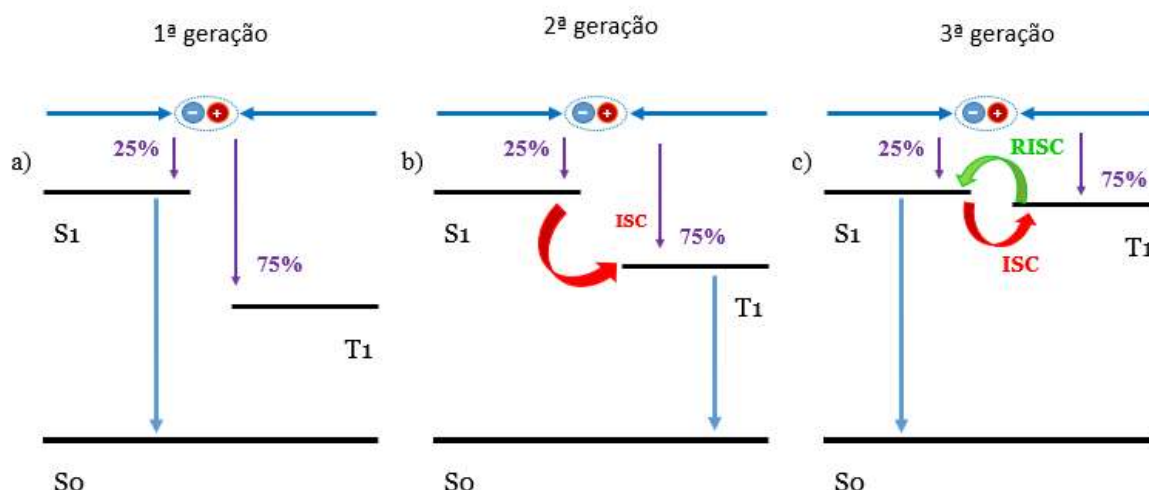


Fonte: adaptado de YERSIN, 2008.

Quando ocorre a formação do éxciton, por questões estatísticas relacionadas a processos quânticos, 25% são do tipo singleto (S_1) e 75% tripletos (T_1). Nos OLEDs de primeira geração (Figura 4), eram empregados materiais fluorescentes, de forma que, no máximo, apenas os 25% de S_1 eram aproveitados, resultando em dispositivos pouco eficientes. Nos dispositivos de segunda geração, os 25% de S_1 podem ser convertidos para T_1 por ISC (Figura 1), que então decaem por fosforescência, e resultam em eficiência teórica máxima de 100%. Na TADF, também é possível um

rendimento teórico máximo de 100%, porém agora no sentido contrário, onde os elétrons no T_1 por ser transferidos para S_1 por RISC. Esta é a chamada terceira geração dos OLEDs, que foi concebida considerando as limitações devido às problemáticas ambientais e de custo das gerações anteriores, que se baseavam em modelos com metais pesados e raros (SACHNIK *et al.*, 2023). O desenvolvimento de emissores evitando a utilização de metais raros, de alto custo e ambientalmente prejudiciais, que oferecessem uma boa eficiência quântica foi então investigado por diversos autores (MONKMAN, 2021; SHAHROOSVAND *et al.*; YANG; CHEN; LU, 2019), com o processo de TADF, sendo considerado o principal mecanismo, com a finalidade de suprir as demandas citadas.

Figura 4. Gerações de OLED e seus aproveitamentos de tripletos



Fonte: adaptado de CHEN, 2018.

2.3 MATERIAIS LUMINESCENTES

As pesquisas envolvendo materiais orgânicos para aplicação em OLEDs possuíam grande foco em polímeros conjugados, ou materiais com pequena massa molecular. Porém, a utilização de complexos de coordenação como fonte emissora em dispositivos ganhou reconhecimento por volta de 1987, quando TANG *et al.* relataram um OLED eficiente que utilizava, como camada emissora e de transporte de elétrons, um complexo de alumínio com três ligantes 8-hidroxiquinolina, frequentemente abreviado com Alq3.

Desde então, complexos organometálicos têm sido largamente estudados como fontes emissoras para esse tipo de dispositivos optoeletrônicos (KNOX *et al.*,

2006). Os complexos estudados posteriormente ao Alq3 passaram a envolver centros metálicos principalmente de Al(III), Ir(III), Pt(II) e Os(II) com certa eficiência luminescente, devido, à natureza dos metais de transição. Isso é possível devido aos orbitais d e f, os quais causam uma variedade de efeitos, dentre eles a absorção de luz na região do visível e do infravermelho próximo do espectro eletromagnético (FARIAS, 2022).

Tendo em mente que complexos com centros metálicos de Ir(III), Pt(II), Os(II) e Ru(II) induzem um acoplamento spin-órbita eficiente entre o primeiro estado tripleto T_1 e os estados singletos de maior energia S_n (com $n > 1$), o fóton decai diretamente do T_1 para o S_0 , resultando na fosforescência (TURRO, 2010). Logo, íons metálicos como Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(II), Au(III), Zn(II), Mg(II) e Li(I) passaram a ser utilizados para conectar os doadores e receptores de elétrons na molécula, a fim de ser possível a observação da fluorescência atrasada.

O mecanismo do fenômeno de TADF se mostra muito interessante para aplicações em OLEDs, e, considerando as modulações possíveis nas combinações – que podem ser obtidas através de alterações nos ligantes e/ou número de oxidação do metal, a fim de modular as propriedades do material – entre ligantes e centros metálicos, seria possível obter materiais com aproveitamento de excitação de valores elevados.

Complexos de metais que apresentem um pequeno ΔE_{ST} são amplamente conhecidos por apresentar TADF. Um pequeno ΔE_{ST} torna o cruzamento intersistemas rápido o suficiente de modo a não apresentar fosforescência regular como mecanismo competitivo, surgindo assim, a possibilidade de todos os tripletos gerados migrarem, pelo cruzamento intersistemas reverso, para o estado singleto, e decaírem com o mesmo comprimento de onda da fluorescência.

Geralmente, complexos de Cu(I) possuem um efeito pequeno do acoplamento spin-órbita, o que não seria muito vantajoso para que ocorresse a transição S_1-T_1 , demonstrando, assim, pouca ou quase nenhuma fosforescência à temperatura ambiente (LI *et al.*, 2019). Porém, visto que é necessário que ocorra a transição S_1-T_1 para um processo de TADF eficiente, se fez necessária a modulação dos complexos com ligantes que corrigissem esse efeito.

2.3.1 Complexos 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} na camada de valência. Ele forma compostos de coordenação, tipicamente formando quatro ligações, com uma geometria tetraédrica ou tetraédrica distorcida (HOUSECROFT; CONSTABLE, 2021; SANDRONI; PELLEGRIN; ODOBEL, 2016).

Destaca-se, também, o interesse no cobre devido à sua abundância na crosta terrestre e baixo custo, o que propicia a redução de custo dos dispositivos. Sua versatilidade permite uma ampla gama de combinações entre ligantes para modular os complexos de acordo com as metas desejadas para o produto final. Porém, apesar de diversos pontos positivos, necessita-se destacar que a mudança da geometria dos complexos de Cu(I) no estado excitado, indo de tetraédrica para pseudo quadrado planar (ou tetraédrica distorcida), aumenta o decaimento não radiativo da molécula, reduzindo o rendimento quântico dos processos radiativos de interesse. Entretanto, esse problema pode ser contornado através da complexação do cobre com ligantes rígidos e/ou bidentados (FELDER *et al.*, 2001; FARIAS *et al.*, 2022; TOIGO *et al.*, 2021).

Assim, as características do HOMO do complexo vão interferir na geometria a depender dos ligantes. A natureza desses ligantes, suas características estruturais e eletrônicas, bem como a interação com o íon metálico central, podem afetar a emissão de luz do complexo. Alterações na geometria podem afetar os estados eletrônicos envolvidos na luminescência, influenciando a cor e o rendimento quântico do complexo. Esses efeitos, porém, dependem muito do centro metálico, sendo necessário combinações de ligantes específicas para que haja eficiência e rendimento significativos (VALEUR, 2011).

2.4 LIGANTES

Compostos de coordenação contendo íons de cobre (I) podem ser encontrados em diversas variedades, apresentando diferentes tipos de ligantes, estruturas e emissões que abrangem todo o espectro visível. Eles atendem à necessidade de estabilidade exigida pelo sistema, garantindo que a excitação gerada não se perca devido à mudança de geometria acima mencionada.

Assim, a introdução de ligantes que se conectam de maneira eficaz ao centro metálico, são requeridas. Derivados bidentados de fosfinas e heterociclos formam

ligações estáveis com o cobre por sua capacidade de doação efetiva de densidade eletrônica, sendo esta uma combinação promissora para a geração e manutenção da estabilidade do material.

Atualmente, por outro lado, sabe-se que a diferença entre os processos de fluorescência e fosforescência está condicionado ao spin dos elétrons envolvidos. Quando um elétron é excitado para um estado eletrônico de maior energia, ele mantém seu spin original, resultando em um estado singleto. O retorno desse elétron para o estado fundamental é permitido, sendo esse um processo rápido. Entretanto, em determinados casos, esse elétron excitado pode ter seu spin invertido, resultando em mudança na multiplicidade do sistema e sendo denominado agora de tripleto (VALEUR *et al.*, 2012). Neste caso, o retorno ao estado fundamental se torna dificultado pois é necessária nova inversão de spin antes do pareamento eletrônico no estado fundamente. Isso resulta em uma lentidão no processo, e resultando na fosforescência.

2.4.1 Heterociclos

Heterociclos são anéis contendo pelo menos um átomo de carbono em sua estrutura, juntamente com um ou mais heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A várias décadas, anéis com pelo menos um heteroátomo vem sendo pesquisados como ligantes para complexos luminescentes. Em diversos casos, eles têm-se demonstrado promissores pela sua capacidade de induzir luminescência, pela diversidade de estruturas que podem ser produzidas e consequente modulação das propriedades do complexo. Além disso, apresentam características que podem ser incorporadas nos complexos metálicos, tais como a alta absorção e emissão de luz, rendimento quântico elevado, estabilidade, mobilidade de cargas, entre outros (GUO, *et al.*, 2020).

A introdução desses ligantes pode alterar significativamente as propriedades fotofísicas e eletrônicas dos compostos, como exemplo, afetar a região de absorção de luz, a eficiência e o tipo de emissão de luz, bem como o comprimento de onda emitido pelo material. Alguns exemplos comuns de heterociclos ligantes complexos luminescentes incluem porfirinas, corantes polipirrólicos, ftalocianinas, benzotiazóis, benzoxazóis, piridinas, pirazóis e pirimidinas, tetrazóis entre outros.

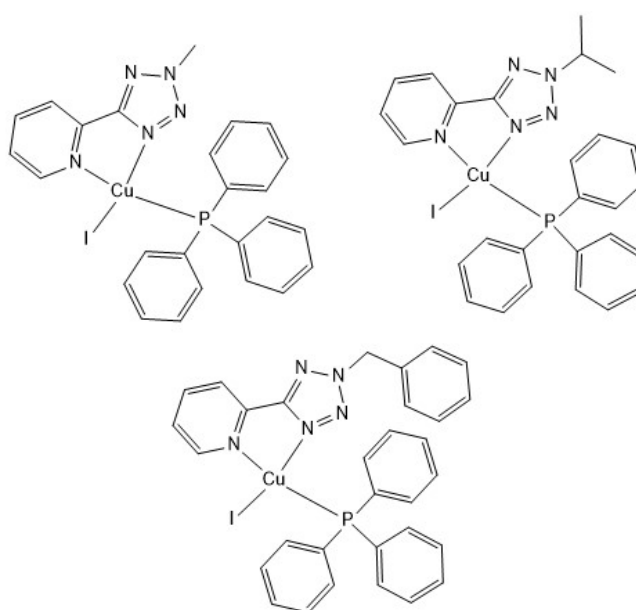
2.4.1.1 Tetrazóis

Dentro da classe de ligantes heterocíclicos nitrogenados, tetrazóis têm sido utilizados como precursores para o preparo de outros heterociclos ou diretamente como ligantes com nitrogênio como átomo doador, o que possibilita sua aplicação diversa, inclusive em sistemas luminescentes e em dispositivos optoeletrônicos (WESTPHAL, *et al.*, 2019; 2022).

Considerando as diversas pesquisas que abordam o uso de ligantes tetrazólicos em complexos de coordenação (SHAHOOOSVANDA, *et al.*; UMAMAHESH, *et al.*, 2016; CHEN, *et al.*, 2010), é relevante notar que a modificação dos substituintes nos tetrazóis pode alterar sua capacidade e forma de complexação, por exemplo, se serão mono, bi ou mesmo tridentados, ou mesmo se resultarão em complexos carregados. Essas alterações podem impactar na energia dos estados eletrônicos associados à luminescência. Sendo assim, a alquilação do anel tetrazólico com diferentes grupos e posições pode ser uma escolha na tentativa de maior estabilização do composto desejado, bem como modulação de suas propriedades.

Portanto, esse projeto visa preparar diferentes complexos de Cu(I) baseados em ligantes tetrazólicos bidentados e com diferentes substituintes. Os complexos serão ainda decorados com trifenilfosfina e iodeto (Figura 5), almejando materiais de relativa fácil obtenção e que apresentem luminescência com elevado rendimento quântico e aptos a apresentar o fenômeno de TADF.

Figura 5. Estrutura proposta para os complexos a serem sintetizados



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar complexos de Cu(I) baseados em ligantes bidentados derivados do heterociclo tetrazol substituído, estudar suas propriedades fotofísicas, térmicas e estruturais e sua potencial fluorescência atrasada termicamente ativada.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejar e sintetizar complexos de Cu(I);
- Caracterizar a estrutura e pureza dos ligantes e complexos através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Elementar (CHN) e Infravermelho (IV);
- Investigar as propriedades fotofísicas dos complexos através absorção, emissão e espectros de decaimento, tanto em solução quanto em pó;
- Determinar a influência do tipo de substituinte do anel tetrazólico, bem como sua posição, frente à estabilidade e propriedades fotofísicas dos complexos de Cu(I);
- 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. As purificações foram realizadas através de recristalizações empregando solventes P.A, ou através de cromatografia em coluna empregando sílica-gel 60 Å, 230-400 mesh (Merck). As cromatografias de camada delgada (CCD) foram realizadas em lâminas de alumínio recobertas com sílica gel (Merck, Si 60-F254).

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H foram adquiridos em um espectrômetro modelo AVANCE DRX 200 Hz marca Bruker, disponível na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

Para os precursores, ligantes e complexos, foi empregado clorofórmio deuterado (CDCl_3) e dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$) como solvente. Os deslocamentos químicos (δ) descritos são relativos ao padrão interno tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$ ppm), e apresentados em ppm.

4.2.2 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.

4.2.3 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 Medidas eletroquímicas

O comportamento redox do complexo foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato modelo BAS (Bioanalytical Systems, Inc.), no LABINC, no Departamento de Química UFSC. O experimento foi conduzido em CH₂Cl₂ de grau espectroscópico, com uma concentração de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sob atmosfera de argônio. Como eletrólito suporte, foi empregado o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, com uma concentração de $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Foram utilizados os eletrodos: platina (referência), carbono vítreo (trabalho) e platina (auxiliar). Para a correção do eletrodo de referência, foi utilizado o par ferroceno/ferrocínio como referência externa.

4.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros de absorção e emissão na região do UV-Vis dos ligantes e complexos foram obtidas com um espectrômetro UV-2600i, da marca Shimadzu no laboratório do Grupo de Pesquisa e Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM3) – UFSC.

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

4.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência

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

A determinação da emissão e excitação em pó, foram feitas através da medida de excitação das amostras sólidas utilizando mesmo equipamento. 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.

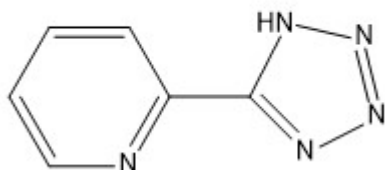
As medidas também foram realizadas em estado sólido nas temperaturas de 295 K e 60 K, com o Fluorímetro FluoroMax-Plus-C-P, da marca Horiba, onde, uma

pequena quantidade do material na forma de pó foi depositada sobre um substrato de vidro e fixado com uma gota de solvente, a amostra foi mantida em um sistema no vácuo por 24 h antes das medidas serem realizadas.

4.3 MÉTODOS SINTÉTICOS

4.3.1.1 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (2)

(2)



Em um balão de fundo redondo (24/40) foi adicionado o reagente comercial 2-cianopiridina (48 mmol) juntamente com azida de sódio (144 mmol), cloreto de amônio (144 mmol) e 50 mL de DMF. O sistema foi aquecido uma temperatura superior a 120 °C por 24h, sob agitação magnética. Após esse período, a solução foi resfriada, vertida em 100 mL de água e o pH ajustado para 3 empregando solução de HCl. Cristais transparentes foram obtidos e filtrados, obtendo-se um rendimento de 4,97 g (71%). **p.f.** 213,5-215 °C (lit. 214-215 °C). **RMN de ¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 7,57 (t, J = 6,14, 1H, HC-CH=CH-N); 7,99 (t, J = 7,71, 1H, HC=CH-CH); 8,89 (d, J = 7,89, 1H, R-C-CH=CH); 8,96 (d, J = 4,55, 1H, HC=CH-N).

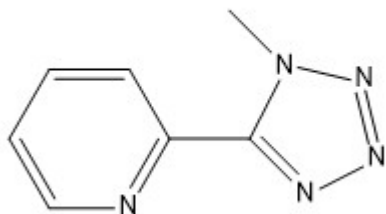
4.3.2 Síntese dos ligantes

4.3.2.1 Ligantes alquilados com Metila

A fim de obter os isômeros 2-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina e 2-(2-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina foi adicionado 1 g (6,8 mmol) de 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina, 1,06 g (7,48 mmol) de iodo metano, 1,87 g (13,6 mmol) de carbonato de potássio e 20 mL de acetona em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo por 24h. Após a filtração do sólido, o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o produto obtido (mistura) foi separado através da técnica de cromatografia em coluna, utilizando sílica e diclorometano e acetato de etila como eluente na proporção 10:1.

4.3.2.1.1 2-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3a)

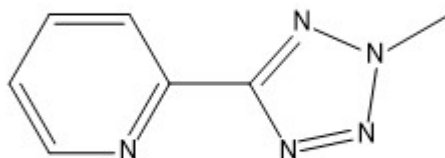
(3a)



O primeiro produto obtido pela coluna foi o 2-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando um aspecto sólido branco com rendimento de 133 mg (12%). **p. f.** 96,4 °C. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 4,54 (s, 3H, CH_3), 7,46 (t, $J = 6,31$, 1H, $\text{HC}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{N}$); 7,92 (t, $J = 7,81$, 1H, $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}$); 8,38 (d, $J = 7,58$, 1H, $\text{R}-\text{C}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$); 8,75 (d, $J = 5,34$, 1H, $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{N}$).

4.3.2.1.2 2-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3b)

(3b)

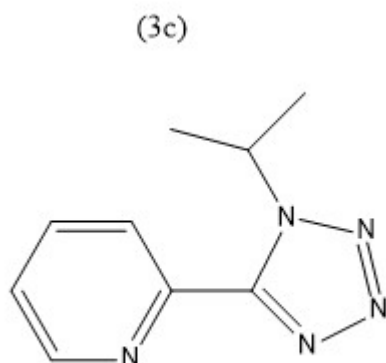


O segundo produto obtido pela coluna foi o 2-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando aspecto sólido amarelado, com rendimento de 222 mg (20%). **p. f.** 99 °C. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 4,47 (s, 3H, CH_3), 7,42 (t, $J = 5,90$, 1H, $\text{HC}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{N}$); 7,88 (t, $J = 7,56$, 1H, $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}$); 8,25 (d, $J = 7,74$, 1H, $\text{R}-\text{C}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$); 8,79 (d, $J = 4,42$, 1H, $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{N}$).

4.3.2.2 *Ligantes alquilados com Isopropila*

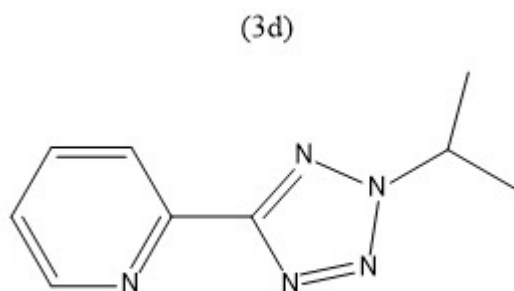
A fim de obter os isômeros 2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina e 2-(2-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina foi adicionado 1,45 g (9,84 mmol) de 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina, 1,45 g (11,8 mmol) de brometo de isopropila, 2,72 g (19,7 mmol) de carbonato de potássio e 100 mL de acetona em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo por 24h. Após a filtração do sólido, o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o produto obtido (mistura) foi separado através da técnica de cromatografia em coluna, utilizando sílica e diclorometano e acetato de etila como eluente na proporção 10:1.

4.3.2.2.1 2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3c)



O primeiro produto obtido pela coluna foi o 2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando um aspecto sólido com rendimento de 131 mg (15%). **p. f.** 154 – 167 °C. **RMN de ¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 1,65 (d, J=6,7, 6H, CH₃) 5,98 (sept, J=6,7, 1H, CH₃-CH-CH₃), 7,45 (t, J = 6,14, 1H, HC-CH=CH-N); 7,91 (t, J = 7,85, 1H, HC=CH-CH); 8,33 (d, J = 7,99, 1H, R-C-CH=CH); 8,74 (d, J = 4,85, 1H, HC=CH-N).

4.3.2.2.2 2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3d)

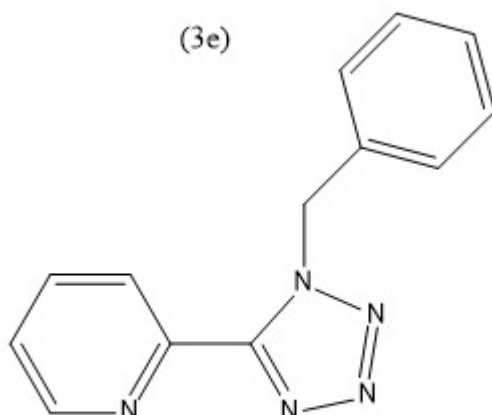


O segundo produto obtido pela coluna foi o 2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando aspecto sólido com rendimento de 150 mg (20%). **p. f.** 164,9-174 °C. **RMN de ¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 1,74 (d, J = 6,7, 6H, CH₃) 5,19 (sept, J = 6,7 1H, CH₃-CH-CH₃), 7,40 (t, J = 6,11, 1H, HC-CH=CH-N); 7,86 (t, J = 7,74, 1H, HC=CH-CH); 8,26 (d, J = 7,74, 1H, R-C-CH=CH); 8,79 (d, J = 4,89, 1H, HC=CH-N).

4.3.2.3 Ligantes alquilados com Benzila

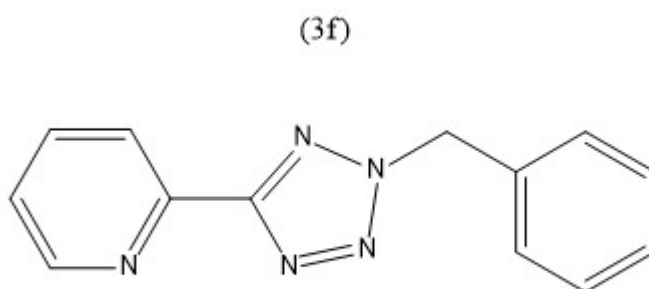
A fim de obter os isômeros 2-(1-fenil-2H-tetrazol-5-il)piridina e 2-(2-fenil-2H-tetrazol-5-il)piridina foi adicionado 1,00 g (6,8 mmol) de 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina, 1,28 g (7,48 mmol) de brometo de benzila, 1,87 g (13,6 mmol) de carbonato de potássio e 20 mL de acetona em um balão de fundo redondo equipado com condensador. A reação ficou sob agitação magnética e refluxo por 24 h. Após esse período, o sólido foi filtrado, o solvente evaporado a pressão reduzida e o produto obtido (mistura) foi separado através da técnica de cromatografia em coluna, utilizando sílica como fase estacionária e uma mistura de diclorometano e acetato de etila (10:1).

4.3.2.3.1 2-(1-benzil-1H-tetrazol-5-il)piridina (3e)



O primeiro produto obtido pela coluna foi o 2-(1-benzil-1H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando um aspecto de agulhas com rendimento de 151 mg (18%). **p. f.** 199 °C. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 6,26 (s, 2H, CH_2), 7,25 – 7,40 (m, 5H, H- e R-N-CH-CH-N), 7,45 (t, $J = 6,17$, 1H, HC-CH=CH-N), 7,89 (t, $J = 7,65$, 1H, HC=CH-CH); 8,35 (d, $J = 8,41$, 1H, R-C-CH=CH); 8,76 (d, $J = 4,59$, 1H, HC=CH-N).

4.3.2.3.2 2-(2-benzil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3f)



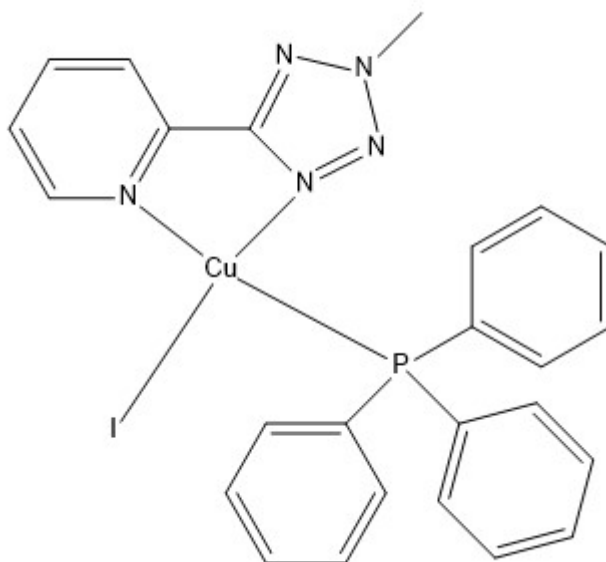
O segundo produto obtido pela coluna foi o 2-(2-benzil-2H-tetrazol-5-il)piridina, apresentando aspecto sólido com rendimento de 165 mg (19%). **p. f.** 216-236 °C. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 5,85 (s, 2H, CH_2), 7,30 – 7,40 (m, 5H, H- e R-N-CH-CH-N), 7,44 (t, $J = 4,40$, 1H, HC-CH=CH-N), 7,84 (t, $J = 7,69$, 1H, HC=CH-CH); 8,23 (d, $J = 7,81$, 1H, R-C-CH=CH); 8,77 (d, $J = 4,50$, 1H, HC=CH-N).

4.3.3 Síntese dos complexos

Os complexos mononucleares de Cu(I) de estrutura $[CuI(N)(P)]$ foram obtidos a partir da metodologia descrita por YANG, *et al.*, 2019. Um equivalente de iodeto de cobre foi agitado com um equivalente da trifenilfosfina por 30 minutos em clorofórmio. Após esse período, dois equivalentes do ligante piridiltetrazólico foram adicionados à reação, mantendo-se a agitação por mais 3 horas a temperatura ambiente.

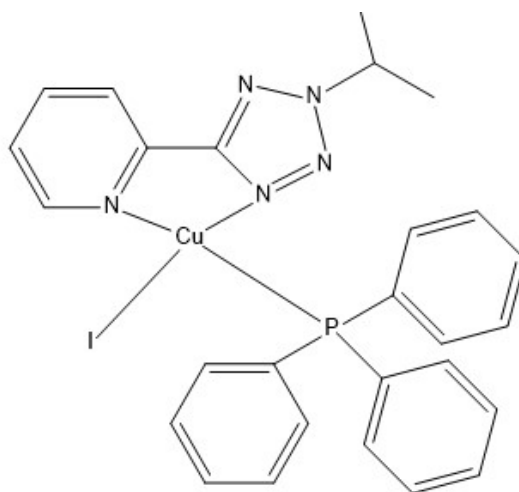
Após esse período, o solvente foi parcialmente removido por evaporação a pressão reduzida e o produto precipitado pela adição de éter etílico. Por fim, o produto foi coletado por filtração a vácuo.

4.3.3.1 Metil (*CuI-2Me*)



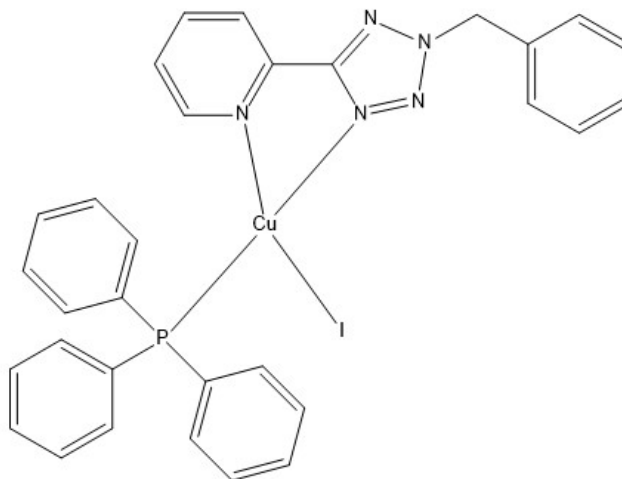
Iodeto de cobre (0,69 mmol, 0,131g) e trifenilfosfina (0,69 mmol, 0,181g) foram adicionados em um balão de fundo redondo com 25 mL de clorofórmio. Deixou-se a suspensão apenas sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 2-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)piridina (1,38 mmol, 0,222 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 3 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 130 mg (17%) do composto puro. **Análise elementar** Calculada para $C_{25}H_{22}CuIN_5P$ C 48,91 %; H 3,61 %; N 11,41 % Experimental C 47,45 %; H 3,4 %; N 0,37 %.

4.3.3.2 Isopropil (CuI-2Iso)



Iodeto de cobre (0,132 mmol, 0,025 g) e trifenilfosfina (0,132 mmol, 0,035 g) 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 2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina (0,264 mmol, 0,050 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 3 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 50 mg (32%) do composto puro. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 1,74 (d, 6H, $J = 6,8$, $\text{N-CH-(CH}_3)_2$), 4,17 (sept, 1H, $J = 6,8$ Hz, $\text{N-CH-(CH}_3)_2$), 7,33 (m, 15H, H-PPh_3), 7,53 (t, $J = 9,0$, 1H, HC-CH=CH-N); 7,9 (t, $J = 7,30$, 1H, HC=CH-CH); 8,3 (d, $J = 7,96$, 1H, R-C-CH=CH); 8,8 (d, $J = 4,98$, 1H, HC=CH-N). **Análise elementar** Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{CuIN}_5\text{P}$: C 50,52 %; H 4,08 %; N 10,91 % Experimental C 48,64 %; H 4,00 %; N 11,35 %.

4.3.3.3 Benzil (CuI-2Ben)



Iodeto de cobre (0,25 mmol, 0,047 g) e trifenilfosfina (0,25 mmol, 0,066 g) 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 2-(2-fenil-2H-tetrazol-5-il)piridina (0,50 mmol, 0,120 g) e a reação permaneceu sob agitação durante mais 3 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 100 mg (45%) do composto puro. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 5,83 (s, 2H, CH_2), 7,41 (m, 21H, H- e R-N-CH-CH-N), 7,84 (t, J = 7,72, 1H, $\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}$); 8,21 (d, J = 7,72, 1H, R-C-CH=CH); 8,75 (d, J = 4,78, 1H, $\text{HC}=\text{CH}-\text{N}$). **Análise elementar** Calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{CuIN}_5\text{P}$ C 53,3 %; H 3,58 %; N 10,36 % Experimental C 50,51 %; H 3,61 %; N 4,65 %.

4.4 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

Durante todo o período da realização da pesquisa, foram utilizados equipamentos de proteção individual (jaleco, luvas, óculos e máscara). Além disso, todas as atividades de risco foram realizadas na capela, seguindo os protocolos de segurança existentes no laboratório.

É necessário salientar a importância do sistema apropriado de exaustão para todas as sínteses realizadas, tal qual o manuseio correto dos reagentes e atenção

plena à montagem dos sistemas de refluxo. Também se requer cuidado com equipamentos como o rota-evaporador, bombas de vácuo, sistemas de destilação de solvente e o microscópio óptico. Como o projeto requer que alguns produtos sejam separados por cromatografia em coluna de sílica, é necessário que o processo seja cauteloso, e seja usada uma máscara específica.

Em análises de Ressonância Magnética Nuclear, é necessário o preparo correto, evitando contaminação da amostra e do solvente deuterado. Também é importante citar que, como o projeto requer o uso de diversos solventes, é essencial que o posterior tratamento adequado de resíduos seja realizado. Cita-se todos os cuidados a serem tomados a fim de diminuir a probabilidade de acidentes, tornando o ambiente muito mais seguro. Saber os perigos intrínsecos de laboratórios, ter conhecimento destes riscos, tal qual atenção e respeito às regras de segurança são condutas essenciais a serem seguidas em laboratório.

4.5 DESCARTE E TRATAMENTO DE RESÍDUOS

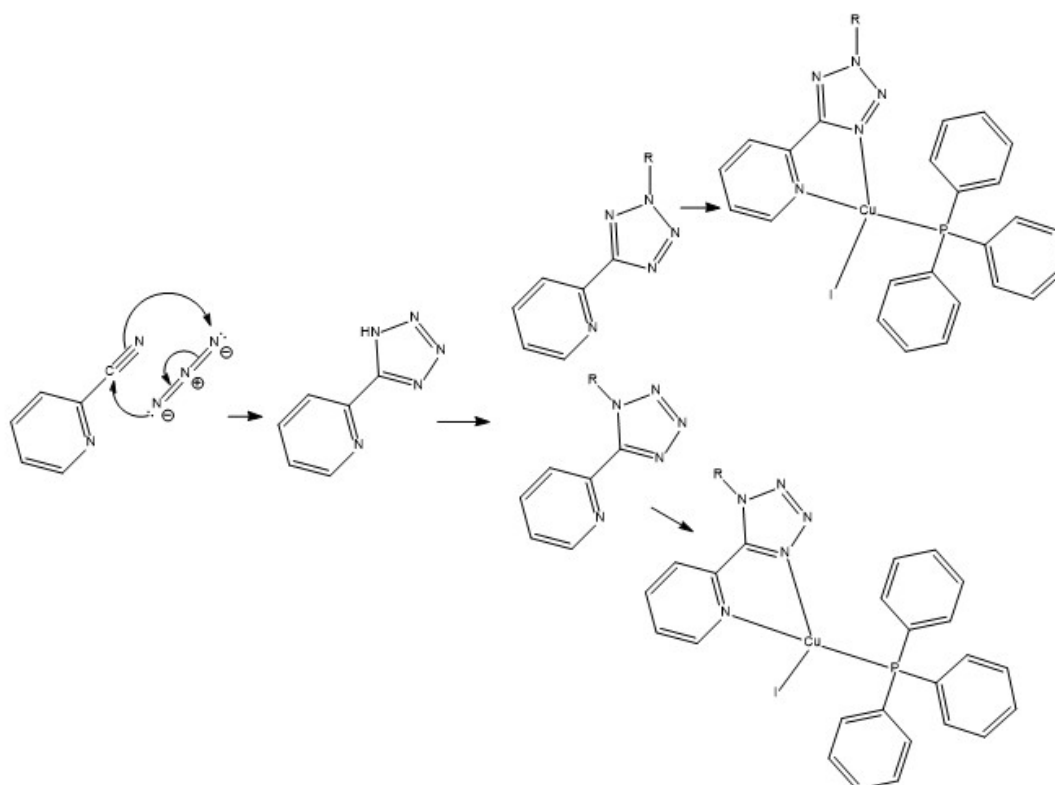
Os resíduos gerados são separados em sólidos e líquidos. Os líquidos são subdivididos em resíduos aquosos, solventes orgânicos e solventes halogenados, os quais foram, em momento oportuno encaminhados à Gestão de Resíduos UFSC, responsável pelo seu descarte adequado. Os materiais que não são reutilizados, como lâminas, ponteiros de micropipetas e outros materiais, contaminados, foram descartados em coletor para perfurocortantes e resíduos químicos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESES

A obtenção dos complexos desejados foi realizada com inicial síntese dos ligantes tetrazólicos necessários, os quais foram preparados através de reações já conhecidas e bem estabelecidas pelo grupo de pesquisa, apesar do ineditismo de boa parte dos ligantes. A síntese foi realizada de forma linear, em que em uma etapa, 2 ligantes isoméricos foram obtidos, conforme será descrito a seguir. Em seguida ambos ligantes foram usados isoladamente na tentativa de obter os complexos de Cu(I).

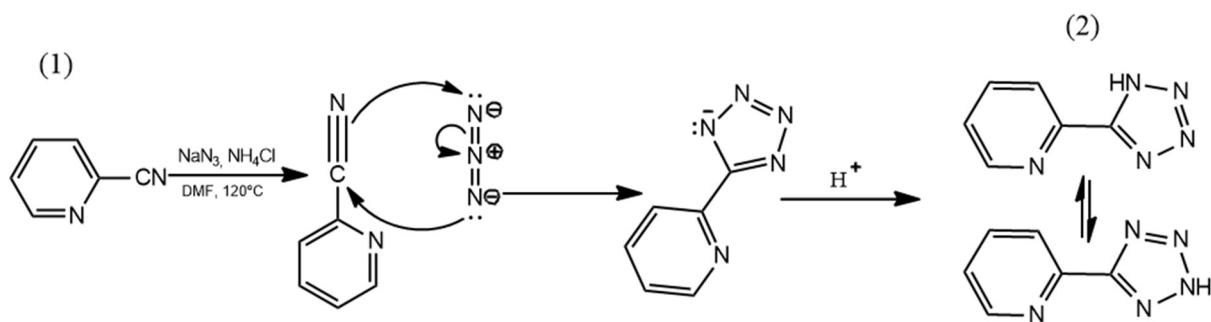
Figura 6. Esquema genérico das sínteses a serem realizadas



5.1.1 Síntese do precursor

A fim de obter os ligantes para os complexos de Cu(I) deste trabalho, se faz necessária a síntese do precursor 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina. Para isso, foi necessário o preparo de tal ligante partindo do reagente comercial 2-cianopiridina (1). A reação se processa através de um mecanismo de cicloadição 1,3-dipolar entre a nitrila e a ânion azida, conforme apresentado abaixo. O produto formado após a protonação do anel tetrazólico pode existir em duas formas tautoméricas em equilíbrio.

Esquema 1. Rota sintética proposta para o tetrazol



Fonte: Adaptado de CLAYDEN *et al.*, 2012.

A reação foi realizada através de metodologia já largamente empregada no grupo de pesquisa, utilizando uma mistura de 2-cianopiridina (1), azida de sódio, cloreto de amônio e dimetilformamida como solvente, aquecendo fortemente o sistema. Segundo a literatura (CLAYDEN, 2012) a reação pode ocorrer mais rapidamente com grupos retiradores de elétrons ligados ao grupo nitrila. Dessa forma, pelo fato do anel piridínico ser retirador de elétrons, acredita-se que a formação do produto tetrazólico 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (2) ocorra de forma eficiente.

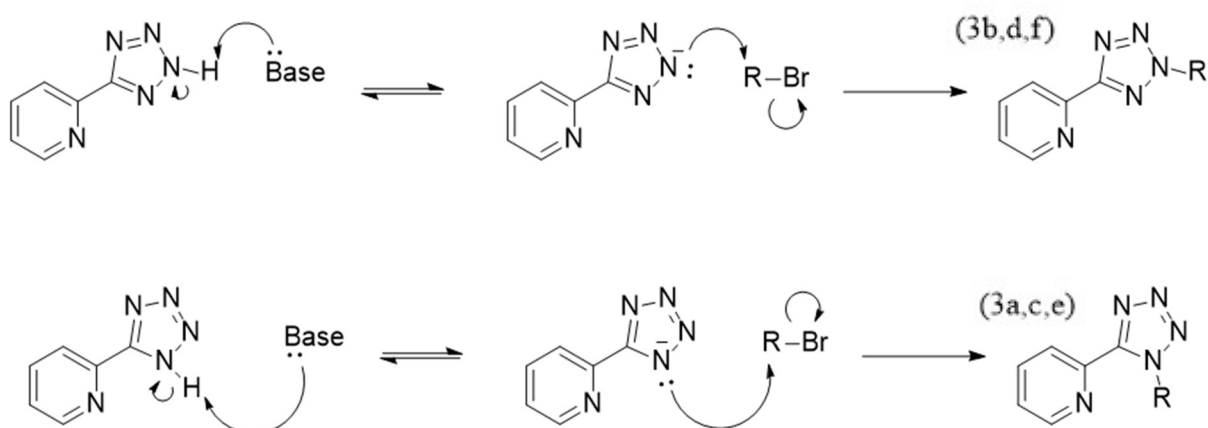
Após o término do período reacional, o produto é obtido na forma de tetrazolato, conforme apresentado no esquema da reação, no esquema 1. Para isolamento do produto, fez-se necessário acidificação controlada (pH em torno de 6) para neutralizar o tetrazol e promover a precipitação do produto no meio aquoso, sendo esse então coletado por filtração. A acidificação excessiva resultaria na protonação do anel piridínico, resultando no aumento da solubilidade. Isso já havia sido estabelecido em reações prévias do grupo. Dessa forma, ao acidificar o meio, foi possível notar apenas uma pequena precipitação do produto desejado, muito abaixo da quantidade esperada. Em uma tentativa de forçar a precipitação, o meio foi fortemente acidificado e, dessa forma, alguns dias após, o tetrazol sofreu grande cristalização. Este foi então separado do meio aquoso no qual se encontrava desde o tratamento da reação através de filtração a vácuo, obtendo cerca de 71% de rendimento.

5.1.2 Sínteses dos ligantes

A fim de investigar o efeito de substituintes do anel tetrazólico, e sua posição, sobre as propriedades fotofísicas dos complexos formados, reações de alquilação foram realizadas. A metodologia seguida, conforme observado na literatura, é o uso

de uma base para a desprotonação do tetrazol, seguido da reação S_N2 com um haleto de alquila (CLAYDEN *et al.*, 2012, CHEN *et al.*, 2010).

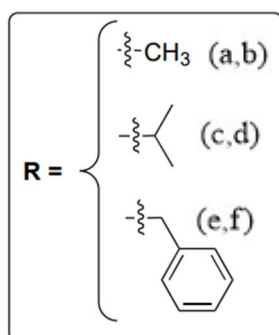
Esquema 2. Rota sintética proposta para os ligantes bidentados



Fonte: elaborado pelo autor.

Os grupos alquila (R) propostos estão apresentados na figura 7. Eles variam de tamanho e, no caso do benzil, podem influenciar na densidade eletrônica do anel tetrazol.

Figura 7. Grupos propostos para alquilar o tetrazol



Fonte: elaborado pelo autor

Partindo do tetrazolato, produto tautomérico, quando desprotonado, no meio básico da reação, que por partir de uma molécula mesomérica, pode estar desprotonado na posição 1 ou dois no anel com 4 nitrogênios, realizando-se uma rota clássica de alquilação empregando o tetrazol e o respectivo haleto de alquila em meio básico (K_2CO_3) com acetona como solvente, em refluxo.

O tetrazol apresenta acidez elevada, de modo que bases fracas já são suficientes para sua desprotonação. Além disso, condições brandas devem ser empregadas, para evitar que a piridina atue como nucleófilo e gere um sal de piridínio, o que reduziria o rendimento da reação. Por fim, como o tetrazol pode existir em formas tautoméricas, e o tetrazolato possui a carga espalhada por ressonância, dois produtos de alquilação isoméricos são formados.

Como ambos os produtos são inevitavelmente formados, estes devem ser separados antes da reação de complexação. Devido as diferentes interações dos ligantes isoméricos com a sílica, foi possível realizar sua separação através da técnica de cromatografia em coluna, empregando sílica como fase estacionária, conforme já relatado na literatura por LI *et al.* (2017) e na seção 4. Os espectros de RMN dos ligantes se encontram na sessão 4.3.2, onde podem ser analisados a fim de que se possa observar que a presença dos sinais do tetrazol estão presentes, porém deslocados, cada um em relação à nova ramificação adicionada, tal qual é possível observar a presença dos sinais relacionados à essas ramificações.

5.1.3 Sínteses dos complexos

As sínteses dos complexos de Cu(I) apresentados neste trabalho foram sintetizados por uma rota simples adaptada de KNIGHT *et al.* (2014). Como o iodeto de cobre é insolúvel em CHCl_3 , a solução só se torna translúcida após a adição do ligante bidentado, já que, após algumas tentativas, percebeu-se que 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. (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Todos os ligantes sintetizados foram utilizados nas reações de complexação do metal, e subsequentemente, os materiais obtidos foram analisados. Notou-se que os primeiros isômeros a saírem das colunas (3a, 3c e 3e) não apresentaram um bom resultado nas técnicas de caracterização aplicadas, indicando que os ligantes não entraram na esfera de coordenação, e ficaram retidos no solvente do tratamento da reação, não sendo complexados com o metal. Muitas possibilidades foram levantadas acerca do motivo da não complexação dos ligantes em questão, como por exemplo impedimento estérico, influência dos outros ligantes na esfera de coordenação, influência do solvente empregado e estequiometria.

A possibilidade da alteração dos ligantes, sais de cobre precursores ou diferentes ligantes derivados da fosfina foi levantada para futuras sínteses. Como por exemplo a utilização da 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (2) como ligante em conjunto com os ligantes trifenilfosfina e iodeto, a fim de observar diferenças entre os complexos de Cu(I) obtidos na literatura com o mesmo ligante tetrazol, porém contendo diferentes ligantes fosfínicos e sem a presença de haletos.

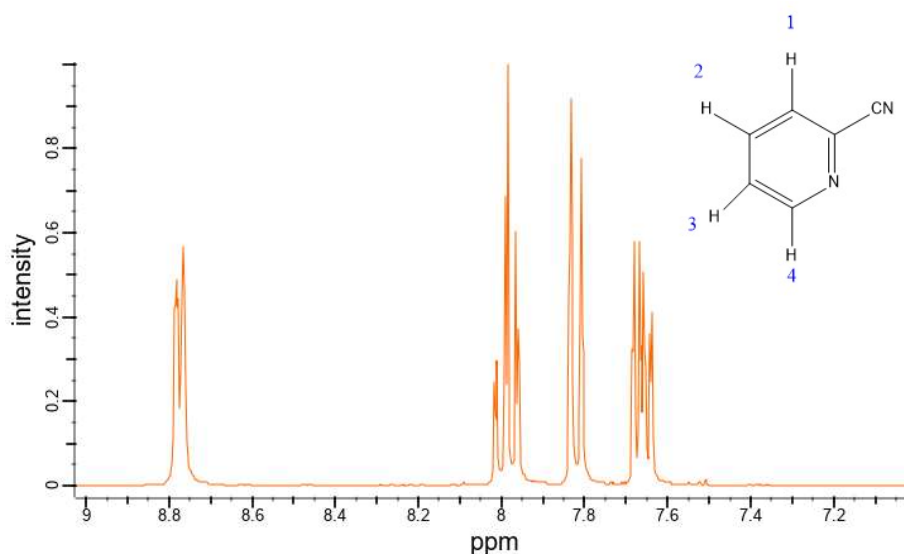
Desta forma, com as tentativas realizadas até o momento, foi possível apenas realizar a síntese dos complexos CuI-2Iso e CuI-2Ben, pois ao analisar os espectros de RMN na sessão 4.3.3.2, observa-se todos os sinais esperados, tanto do ligante como da trifenilfosfina.

5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Utilizando a técnica da ressonância magnética nuclear de ^1H , que é uma ferramenta poderosa para a caracterização de compostos orgânicos, e até mesmo complexos inorgânicos, foi possível analisar os produtos obtidos neste projeto.

Comparando-se o espectro RMN de ^1H do tetrazol (2), em uma comparação com o espectro do reagente 2-cianopiridina (Figura 18), pode-se ver algumas mudanças que indicam que a conversão do grupo nitrila realmente ocorreu. Por exemplo, o dubleto do H1, na posição orto à nitrila e ao tetrazol, sofre uma grande variação no deslocamento químico. Enquanto na cianopiridina ele estava localizando em torno de 7,8 ppm, no produto da reação foi deslocado para quase 9 ppm, demonstrando que a nitrila foi convertida a um grupo ainda mais retirador de elétrons. Comportamento semelhante foi observado para alguns outros hidrogênios, em especial o tripleto H3, que também sofreu deslocamento químico considerável.

Figura 8. Espectro de RMN ^1H da 2-cianopiridina



Fonte. SPECTRABASE, 2023.

Após a síntese do produto 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina (2), foi possível preparar os ligantes bidentados que foram utilizados na complexação. Os espectros de RMN de ^1H dos ligantes se encontram na sessão 4.3.2. Nestes, são observadas principalmente duas alterações que indicam alquilação do grupo tetrazólico. Em primeiro lugar, houve uma pequena alteração no deslocamento químico dos hidrogênios relativos à piridina, o que indica que a reação no anel tetrazol promoveu mudanças eletrônicas na piridina. É importante ressaltar que essas alterações são pequenas e que descartam que a alquilação tenha ocorrido na própria piridina. Nesse caso, a quaternização da piridina promoveria alterações muito mais significativas (WESTPHAL, *et al.*, 2013; FILIPPI, *et al.*, 2016). Além disso, observa-se uma mudança nos deslocamentos químicos com base no isômero analisado. E em segundo lugar, observa-se a presença de sinais que indicam a presença do grupo substituinte adicionado ao heterociclo tetrazol. Por exemplo, o singlete presente no ligante alquilado com a metila (3a e 3b), o duplete e septuplete no ligante com o isopropil (3c e 3d) e, por fim, o singlete e os sinais referentes à fenila no ligante alquilado com o grupo benzil (3e e 3f).

5.3 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise elementar é um método clássico para a determinação da composição atômica de uma molécula (SELLERGREN; HALL, 2001). As

porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos encontram-se na Tabela 1.

As análises de CHN foram realizadas para os produtos obtidos nas reações do Cul-2Me, Cul-2Iso e Cul-2Ben. A análise de RMN de ^1H para o Cul-2Me já havia indicado que o complexo não havia sido formado, pois não foram observados os sinais do ligante. Isso foi ainda mais evidente pela ausência de nitrogênio pelo CHN (Tabela 1).

Para os demais complexos, nota-se uma grande diferença entre os valores experimentais e os calculados, principalmente para o complexo Cul-2Ben. Já no caso do isopropil as porcentagens são mais próximas, com exceção da porcentagem de carbono, como pode ser visto na tabela abaixo.

Após a análise elementar pode-se perceber que os produtos obtidos não apresentavam a pureza esperada, apesar da ausência de impurezas pelos espectros de RMN de ^1H dos complexos com grupo isopropil e benzil. Considerando que os valores teóricos deveriam ter ficado dentro da margem de variação recomendada de $\pm 0,40\%$ (KANDIOLLER et al., 2022), nota-se que apenas o isopropil se aproximou da porcentagem estimada, apesar do erro observado para o carbono. Esse desvio pode ser atribuído a impurezas na amostra e/ou degradação da mesma. Para os outros complexos, observou-se principalmente um grande desvio nos valores do nitrogênio. Isso poderia indicar a ausência do ligante, o que na verdade é descartado para o complexo derivado do benzil pela sua presença no espectro de RMN. Para o complexo derivado do ligante metilado, isso corrobora que provavelmente os complexos pretendidos pode não ter sido formados como esperado. Além disso, a presença de um segundo ligante trifenilfosfina na estrutura, no lugar no iodeto, também é descartada, pois senão a porcentagem de carbono ficaria em torno de 70%, bastante diferente do observado. Portanto, em etapas futuras, um aperfeiçoamento da síntese e purificações mais efetivas deverão ser testadas para esses materiais.

Tabela 1 - Porcentagens de C, H e N com complexos, obtidos pela análise elementar (experimental/calculada)

Complexo	Fórmula molecular	%C	%H	%N
Metil_{exp}	C ₂₅ H ₂₂ CuIN ₅ P	47,45	3,4	0,37
Metil_{teo}	C ₂₅ H ₂₂ CuIN ₅ P	48,91	3,61	11,41
Isopropil_{exp}	C ₂₇ H ₂₆ CuIN ₅ P	48,64	4,00	11,35
Isopropil_{teo}	C ₂₇ H ₂₆ CuIN ₅ P	50,52	4,08	10,91
Benzil_{exp}	C ₃₁ H ₂₆ CuIN ₅ P	50,51	3,61	4,65
Benzil_{teo}	C ₃₁ H ₂₆ CuIN ₅ P	53,96	3,80	10,15

Fonte: elaborado pelo autor.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho juntamente com outras análises, é utilizada na identificação de estruturas moleculares, principalmente a partir de seus grupos funcionais. Ela pôde ser utilizada para a constatação de obtenção de alguns dos complexos pretendidos. Os espectros obtidos para os complexos CuI-2Iso e Cu-2Ben se encontram no Apêndice A.

As principais bandas que foram identificadas a partir dos espectros de infravermelhos para os complexos foram atribuídas aos seguintes estiramentos: ligações C-H (ν C-H), ligações do fósforo com o benzeno (ν P-Ph), deformação axial das ligações C=C aromáticas (δ C=C_{Ar}), deformação fora do plano das ligações C-H (π C-H) e deformações fora do plano do benzeno (π Ph).

É possível obter informações muito importantes sobre as características das moléculas após complexadas, quando comparando os espectros dos complexos e seus respectivos ligantes. No CuI-2Iso, a presença do ligante bidentado derivado do tetrazol, desloca os sinais das ligações de C-H, já que a trifenilfosfina age como um retirador de elétrons, o que diminui o comprimento da ligação C-H, já o contrário ocorre com o CuI-2Ben, já que o deslocamento aumenta o comprimento de ligação C-H.

A tabela abaixo mostra a atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos com os ligantes benzil e isopropil.

Tabela 2 - Atribuição das principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos em cm^{-1}

Complexo	ν C-H	δ C=C _{Ar}	ν P-Ph	π C-H	π Ph
Isopropil	3125-2872	1513 e 1481	1433 e 1091	744 e 695	540-463
Benzil	3165-2880	1512 e 1479	1433 e 1091	749 e 695	540-456

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que as bandas presentes indicam a formação dos complexos com os ligantes alquilados com o isopropil e benzil, o que corrobora com os resultados obtidos pelo RMN de ^1H , porém vai contra o CHN. Uma das hipóteses a ser considerada, é que o complexo com o ligante alquilado com benzil possa ser na verdade um complexo binuclear. Tal hipótese precisa ser investigada mais afundo.

5.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A técnica de voltametria cíclica permite determinar experimentalmente os níveis energéticos dos orbitais de fronteira dos materiais. Determinar os níveis do HOMO e LUMO do material emissor e conseguir correlacioná-los aos valores bandas de valência e de condução dos eletrodos torna-se crucial, especialmente no contexto de materiais destinados a aplicação em dispositivos eletrônicos. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 9 e 10.

Figura 9. Voltamograma cíclico CuI-2Iso do complexo em diferentes velocidades

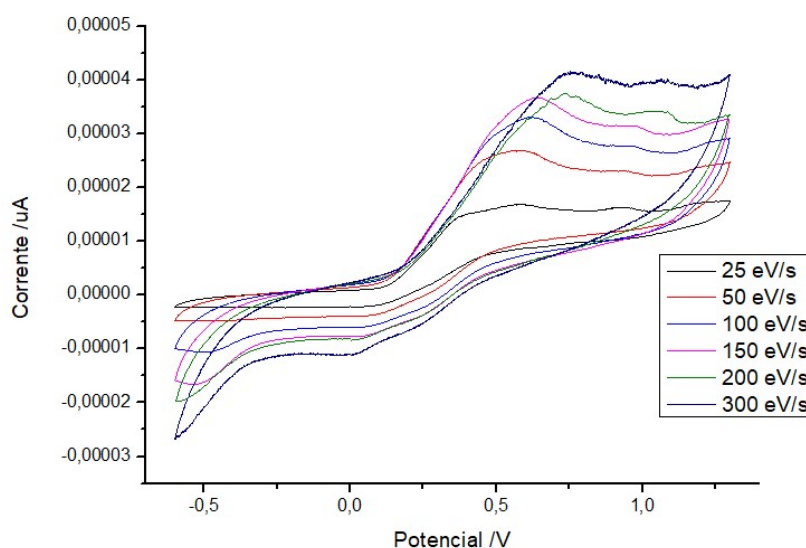
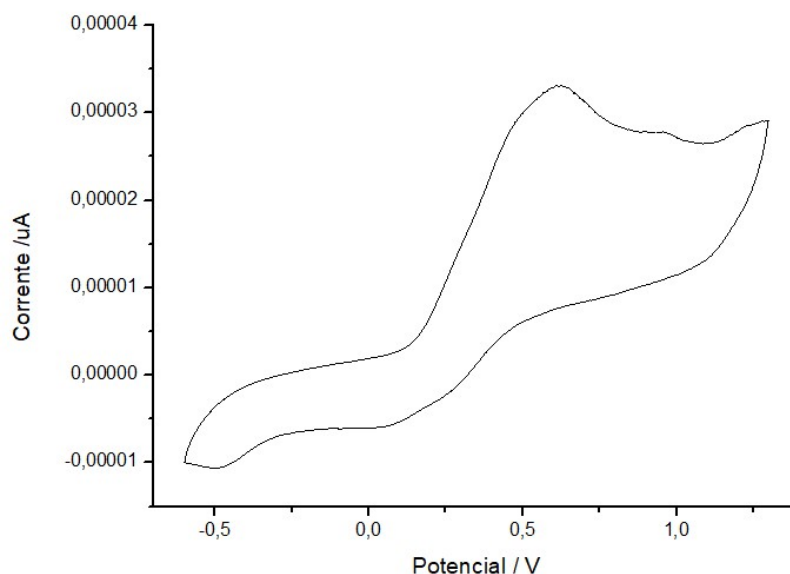


Figura 10. Voltamograma cíclico do complexo CuI-2Iso em 100 eV/s



Através dos voltamogramas é possível observar o pico de oxidação em 0,612 V, referente à conversão do Cu(I) em Cu(II), a técnica aplicada na tentativa de obter mais informações sobre o processo redox do complexo.

É possível, ainda, obter o potencial de oxidação (E_{ox}) a partir da interseção da curva primeira derivada com o eixo x (ESPINOZA *et al.*, 2019). Considerando a equação 1:

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

Com base nisso, foi possível determinar o valor de energia do HOMO, que ficou em - 5,31 eV. Esse valor está de acordo com resultados obtidos pelo grupo para outros complexos de Cu(I) (JUNKES, 2013).

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{band \text{ gap}} \quad (2)$$

Obteve-se o valor da energia do band gap a partir do onset das curvas de absorção em solução. A energia do gap é calculada utilizando a equação 3, onde λ é o comprimento de onda da interseção entre as linhas tangentes à banda de absorção de menor energia e a linha base. De tal forma, o valor encontrado foi de 3,74 eV. Assim, $E_{LUMO} = - 1,57$ eV.

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (3)$$

Como as energias desses orbitais influenciam na eficiência da injeção de carga, no transporte e na recombinação na camada orgânica do OLED, é desejável que o HOMO tenha um nível elevado de energia, da ordem de - 5,2 a - 5,8 eV, já para o LUMO, uma energia menor é preferível, abaixo de - 2,5 eV.

5.6 INVESTIGAÇÃO FOTOFÍSICA

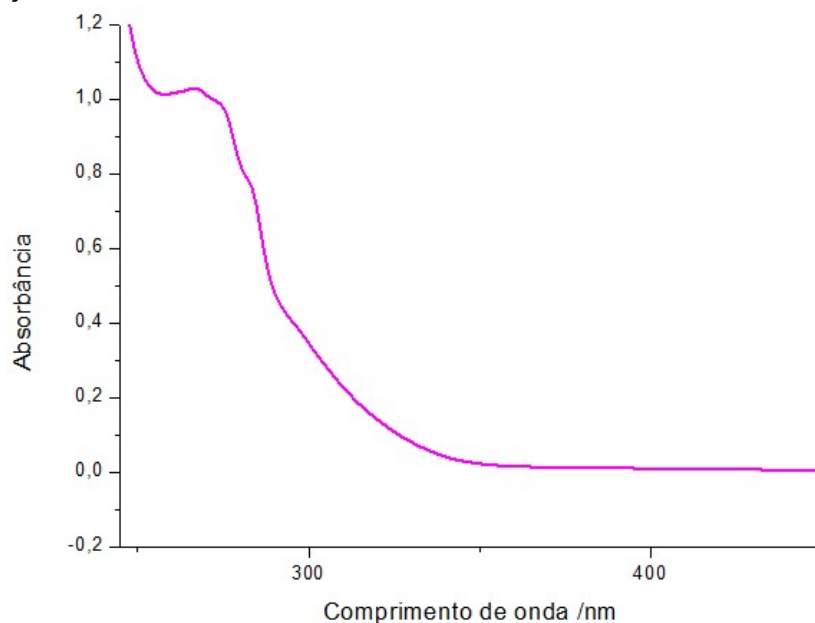
Devido aos resultados de CHN previamente discutidos, as análises fotofísicas foram realizadas apenas para o composto 3d. Isso visou compreender e correlacionar as propriedades do material sintetizado, investigar a possibilidade do fenômeno de fluorescência atrasada e futura aplicação em dispositivos eletrônicos.

5.6.1 Espectroscopia eletrônica de absorção

A técnica da espectroscopia de absorção é uma das formas para se obter 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.

Foi possível realizar a medida da absorção do complexo em solução de CHCl_3 , sendo possível observar uma banda em 266 nm, outra de menor intensidade em torno de 300 nm. A banda em 300 nm, quando comparada com dados obtidos recentemente pelo grupo (JUNKES, 2013), pode indicar uma banda de transferência de carga.

Figura 11. Espectro de absorção em função do coeficiente de absorção molar para o complexo CuI-2Iso em solução $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CHCl_3



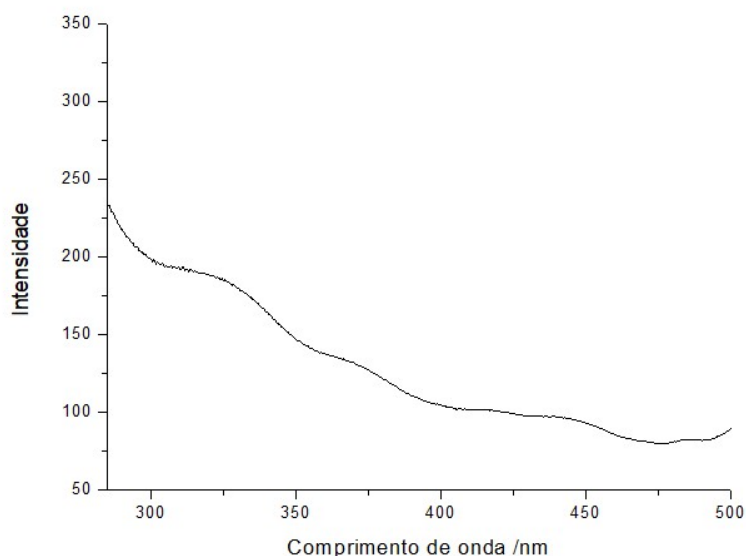
É importante ter ciência dos comprimentos de onda máximos de absorção para o complexo, para que se possa, assim, entender melhor suas características luminosas.

5.6.2 Espectroscopia de emissão

Como o foco da análise das moléculas é sua luminescência, 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.

Tendo-se notado que o complexo possuía intensidade luminosa no estado sólido e não apresentava em solução à temperatura ambiente, a emissão do complexo foi aferida nesse estado, na forma de pó.

Figura 12. Espectro de excitação do material no estado sólido



O espectro de excitação no estado sólido demonstrou duas regiões principais de excitação, e, considerando as condições ideais, pode-se comparar esse espectro com o de absorção da molécula em solução, observando assim, um deslocamento na banda de emissão, quando indo do estado sólido para em solução, para comprimentos de onda maiores.

Foram então realizados espectros de emissão da amostra do estado sólido, excitando a mesma inicialmente em 290 nm, e posteriormente em 370 nm, para verificar seu comportamento e padrão de luminescência.

Figura 13. Espectro de emissão do complexo no comprimento de onda de excitação de 290 nm

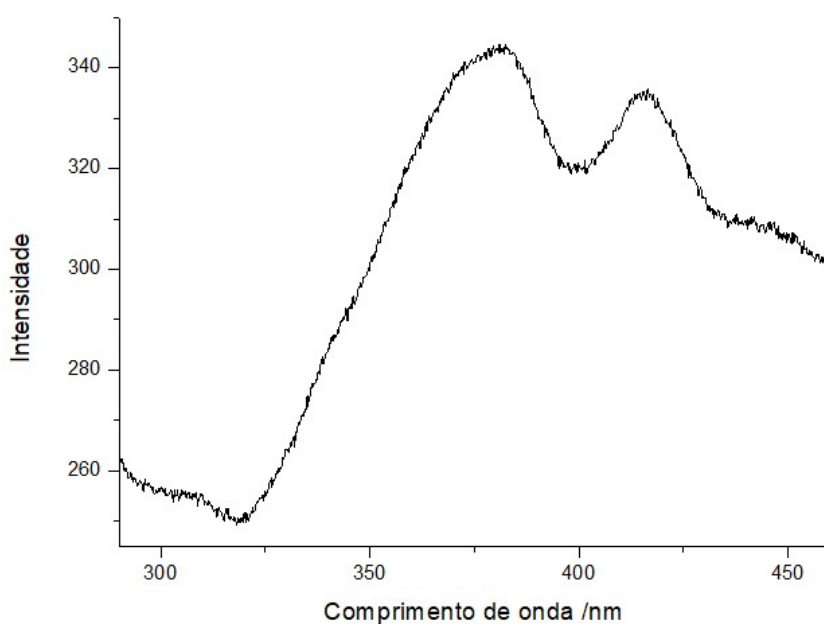
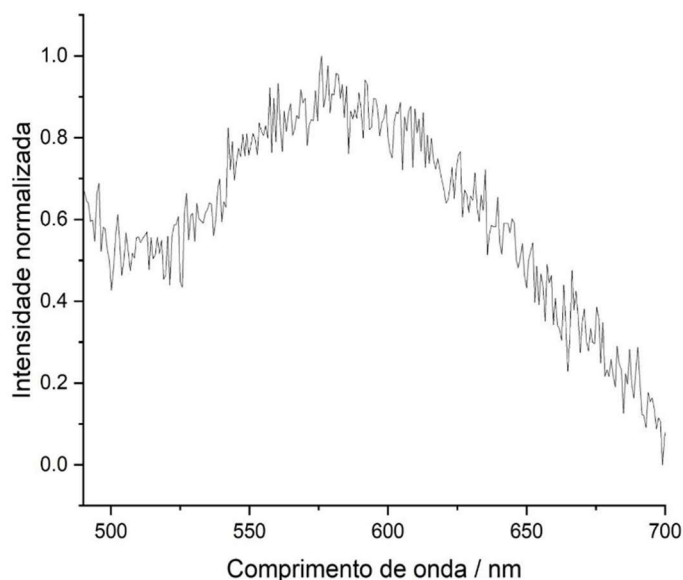


Figura 14. Espectro de emissão do complexo no comprimento de onda de excitação de 370 nm



É possível observar a intensidade das bandas principalmente entre 380 e 420 nm quando excitada a 290 nm, e a banda em 580 nm quando excitada a 370 nm, o que demonstra uma emissão na região do laranja

É possível, também, observar outros processos luminosos em comprimentos de onda de excitação maiores. Conhecendo o comportamento de materiais similares já estudados pelo grupo, foi investigada a possibilidade da TADF. Para isso, foram realizados espectros da emissão no material em pó, com atraso entre a excitação e a detecção de microssegundos à milissegundos. Isso promove a eliminação das bandas de fluorescência usual do material. Além disso, a fim de investigar melhor a influência da temperatura na emissão as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e também à 60 K, sendo os resultados apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15. Espectros com variações de tempo de micro e milissegundos do complexo à 295 K

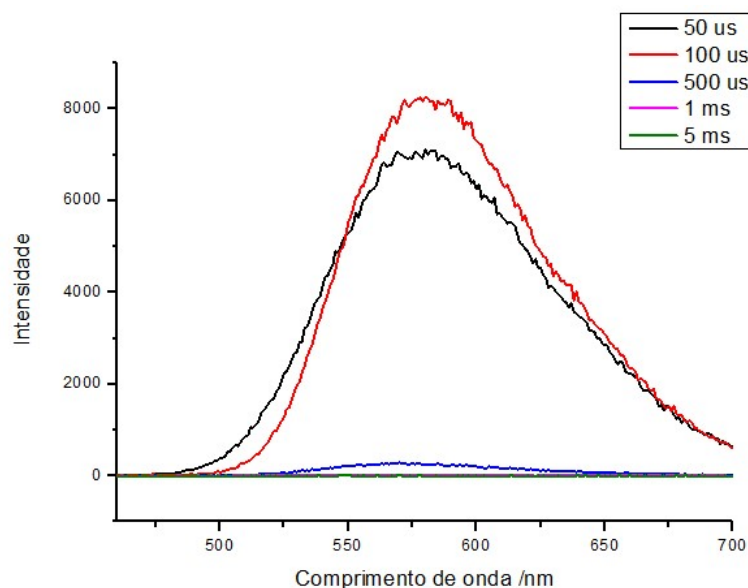
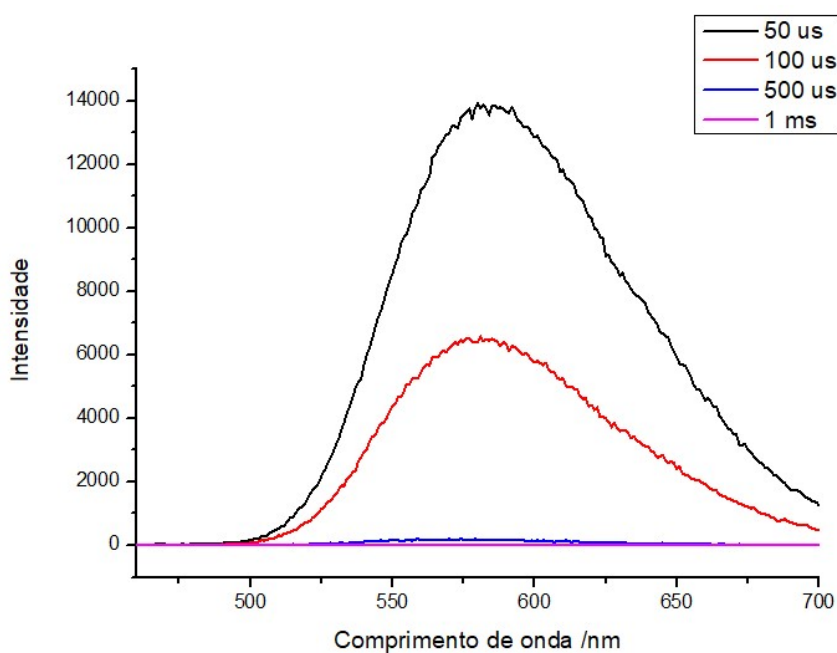


Figura 16- Espectros com variações de tempo de micro e milissegundos do complexo à 60 K



Com base nos resultados, observa-se claramente uma banda em torno de 580 nm, que, considerando a TADF, onde os estados S_1 e T_1 estariam muito próximos, ou seja, as bandas de emissão de TADF e fosforescência estariam juntas. Nota-se que nos comprimentos de onda analisados, quando o tempo para o início de detecção aumenta, a incidência luminosa é drasticamente reduzida após 100 microssegundos, e que quando chega a 1 ms, em ambas as temperaturas, sua intensidade se aproxima de zero.

Comparativamente, é possível perceber que a intensidade do fenômeno luminoso se intensifica com a diminuição da temperatura. Por exemplo, à temperatura ambiente, a emissão após 50 μ s é em torno de 7000 (Figura 15), enquanto que na temperatura de 60 K, a emissão praticamente dobra (Figura 16). Isso ocorre, pois, a menor temperatura reduz a eficiência dos processos de decaimento não radiativos da molécula, de modo que o decaimento a partir do estado tripleto excitado ocorre mais favoravelmente de forma radiativa.

Um dos principais pontos a ser levado em consideração sobre esta análise é que o limite de detecção do equipamento, em sua configuração atual, é de 50 μ s, um tempo de detecção que não abrange a fluorescência em si, somente a fosforescência e a fluorescência atrasada, e que, emissões na ordem de microssegundos são características da TADF, segundo a literatura.

Outro ponto de foco interessante é a consideração de que mesmo à temperatura baixa (60 K) ainda é possível observar a emissão, e principalmente sua intensidade elevada, o que leva a acreditar que esta temperatura não tenha sido suficiente para desativar a TADF, caso esta seja comprovada posteriormente, o que já pôde ser observado no grupo de pesquisa.

No espectro à temperatura ambiente (Figura 15) é possível notar como a intensidade de emissão em 50 μ s é menor que a intensidade em 100 μ s, o que não ocorre com a diminuição da temperatura, acredita-se que possa estar relacionado com a perda de energia para decaimentos não radiativos, porém, pretende-se replicar as medidas e comparar os resultados obtidos, assim como, buscar compreender tal comportamento.

Num próximo momento, planeja-se realizar o mesmo experimento, comparando diferentes comprimentos de excitação, e caso possível, tempos menores de detecção, para verificar a intensidade do processo luminoso naquela região com a variação de temperatura, e aumentar o entendimento sobre o possível processo de fluorescência atrasada.

6 CONCLUSÃO

Desde o início da pesquisa até o momento da entrega das considerações finais, muito foi compreendido acerca de todo o processo das sínteses, caracterizações e análises das moléculas. Notou-se que diversas das técnicas e do conhecimento aprendido em sala de aula pôde ser aplicado no laboratório, e, principalmente, aprendeu-se a lidar com frustrações e problemas repetidas vezes.

Neste trabalho foram sintetizados complexos inéditos de Cu(I), com ligantes trifenilfosfina e derivados do tetrazol, bidentados. Porém, somente um desses materiais foi obtido com uma estrutura similar à esperada, sua obtenção se deu por meio de rota sintética simples. 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 pó. O complexo apresentou emissão na região do laranja. 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. As análises com a variação da temperatura puderam elucidar algumas dúvidas, porém, trouxeram outras em relação ao material final.

A síntese dos ligantes inéditos e do posterior complexo, renderam resultados suficientemente satisfatórios, porém, muitos dos obstáculos encontrados impediram que a pesquisa tivesse ainda mais resultados e análises interessantes. Foi possível obter informações sobre propriedades muito importantes acerca do complexo sintetizado, de forma que sua fluorescência atrasada termicamente ativada seja realmente algo de potencial investigação posterior, principalmente aplicando métodos a fim de se conseguir obter um produto mais puro e cristalizado, para que as análises necessárias de determinação da molécula sejam possíveis.

7 REFERÊNCIAS

BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. **Nature**, 2000, v. 403, p. 750.

CHEN, F.; ZHENG, F.; LIU, G.; WU, A.; WANG, M.; GUO, S.; WU, M.; LIU, Z.; GUO, G.; HUANG, J. Crystal structure and magnetic property of a 3D heterometallic coordination polymer constructed by 3-cyanobenzoate and 3-(5H-tetrazol) benzoate ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, p. 278–281, 2010.

CHEN, H. W.; LEE, J. H.; LIN, B. Y.; CHEN, S.; WU, S. T. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives Light: Science and Applications Springer **Nature**, 1 mar. 2018.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2 ed, London, England: Oxford University Press, 2012.

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, 2015a.

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

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.

FARIAS, G. **DESIGN DE EMISSORES EFICIENTES E DE BAIXO CUSTO BASEADOS EM COMPLEXOS DE Cu(I) COM FLUORESCÊNCIA ATRASADA PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

FARIAS, G.; SALLA, C. A. M.; TOIGO, J.; DUARTE, L. G. T. A.; BORTOLUZZI, A. J.; GIROTTI, E.; GALLARDO, H.; ATVARIS, T. D. Z.; SOUZA, B.; BECHTOLD, I. H. Enhancing the phosphorescence decay pathway of Cu(I) emitters – the role of Copper-iodide moiety. **Dalton Transactions**, v. 51, p. 1008-1018, 2022.

FELDER, D.; NIERENGARTEN, J. F.; BARIGELLETTI, F.; VENTURA, B.; ARMAROLI, N. Highly luminescent Cu(I)-phenanthroline complexes in rigid matrix and temperature dependence of the photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 26, p. 6291–6299, 2001.

FILIPPI, N. G.; MEZALIRA, D. Z.; OVALLE, S.; WESTPHAL, E. "Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals". **Liquid Crystals**, 43(13-15), 2163-2190, 2016.

FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. **Journal of the American Chemical Society**, n. 15, v. 80, p. 3908–3911, 1958.

GUO, B.; YANG, F.; WANG, Y.; WEI, Q.; LIU, L.; ZHONG, X.; WANG, L.; GONG, J.; LI, F.; WONG, W.; ALAMRY, K. A.; ZHAO, Y. Efficient TADF-OLEDs with ultra-soluble Copper(I) halide complexes containing non-symmetrically substituted bidentate phosphine and PPh₃ ligands. **Journal of Luminescence**, v. 220, 2020.

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.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2023.

JUNKES, C. S. F. **Complexos de cobre(I) com fluorescência atrasada termicamente ativada para aplicação em OLEDs**. Dissertação (Mestra em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

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.

KNOX, J. E.; HALLS, M. D.; HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Chemical failure modes of AIQ3-based OLEDs: AIQ3 hydrolysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 12, p. 1371–1377, 2006.

LI, G.; NOBUYASU, R. S.; ZHANG, B.; GENG, Y.; YAO, B.; XIE, Z.; ZHU, D.; SHAN, G.; CHE, W.; YAN, L.; SU, Z.; DIAS, F. B.; BRYCE, M. R. Thermally Activated Delayed Fluorescence in CuI Complexes Originating from Restricted Molecular Vibrations. *Chemistry – A European Journal*, v. 23, p. 11761–11766, 2017.

LI, G.; ZHU, Z. Q.; CHEN, Q.; LI, J. Metal complex based delayed fluorescence materials. **Organic Electronics Elsevier B.V.**, 1 jun. 2019.

MESSLER, 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.

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.

PAC, 1994, 66, 2513. (Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC Recommendations 1994)) on page 2522

SACHNIK, O.; LI, Y.; TAN, X.; MICHELS, J. J.; BLOM, P. W. M.; WETZELAER, G. J. A. H. Single-Layer Blue Organic Light-Emitting Diodes With Near-Unity Internal Quantum Efficiency. **Advanced Materials**, v. 35, n. 26, 28 jun. 2023.

SALLA, A. M. C. **Complexos de Rutênio aplicados em OLEDs: Síntese e caracterização**. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

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.

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.

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.

SHAHOOOSVANDA, H.; NAJAFIA, L.; SOUSARAEIA, A.; MOHAJERANID, E.; JANGHOURID, M.; BONACCORSO, F. Ruthenium Tetrazole-Based Electroluminescent Device: The Key Role of Counter-Ions for the Light Emission Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, 2016.

SINGH, Jasprit. **Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures**. 1. ed. Ann Arbor: Cambridge University Press, 2007.

SPECTRABASE, 2023. Disponível em: <<https://spectrabase.com/compound/J6Xo24NFVEx#BIObFSJWiJQ>>. Acesso em: 5 de outubro de 2023. Wiley: 2-Pyridinecarbonitrile.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.

TOIGO, J.; FARIAS, G.; SALLA, C. A. M.; DUARTE, L. G. T. A.; BORTOLUZZI, A. J.; ZAMBON ATVARIS, T. D.; DE SOUZA, B.; BECHTOLD, I. H. 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.

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

UMAMAHESH, B.; KARTHIKEYAN, N. S.; SATHIYANARAYANA, K. I.; MALICKA, J. M.; COCCHI, M. Tetrazole iridium(III) complexes as a class of phosphorescent

emitters for high-efficiency OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 10053-10060, 2016.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences Surface Enhanced Raman Spectroscopy Applied and Industrial Photochemistry**. [s.l: s.n.]49–51 p.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, N. Emergence of Quantum Theory. **Journal of Chemical Education**, n. 88, p. 731–738, 2011.

WESTPHAL, E.; WINDISCH, A. C.; ZAMBELLI MEZALIRA, D.; GALLARDO, H. "Reaching Room-Temperature Mesomorphism through Expansion of the Trisiazolotriazine Core with Alkoxybenzoate Units". **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2022, n. 29, 2022

WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; SEBASTIÁN, N.; EREMIN, A.; PREHM, M.; ALAASAR, M.; TSCHIERKE, C. "Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups". **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, 10, p. 3064-3081, 2019.

WESTPHAL, E.; SILVA, D. H. D.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. "Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation". **RSC Advances**, 3(18), 6442-6454, 2013

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.

YANG, Z.; MAO, Z.; XIE, Z.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; XU, J.; CHI, Z.; ALDRED, M. P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. **Chemical Society Reviews**. **Royal Society of Chemistry**, 7 fev. 2017.

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

8 APÊNDICE A. DADOS ADICIONAIS

Figura 17. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz da 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3

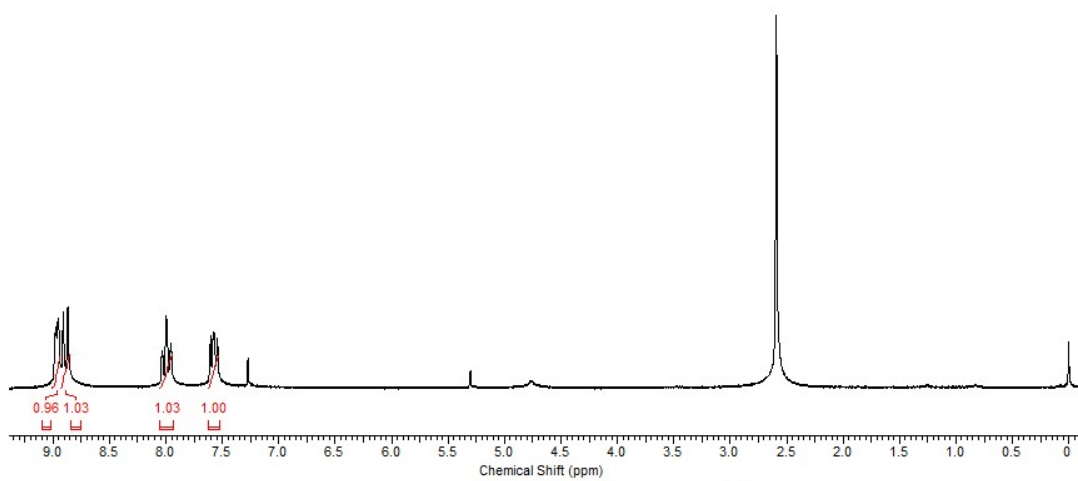


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3

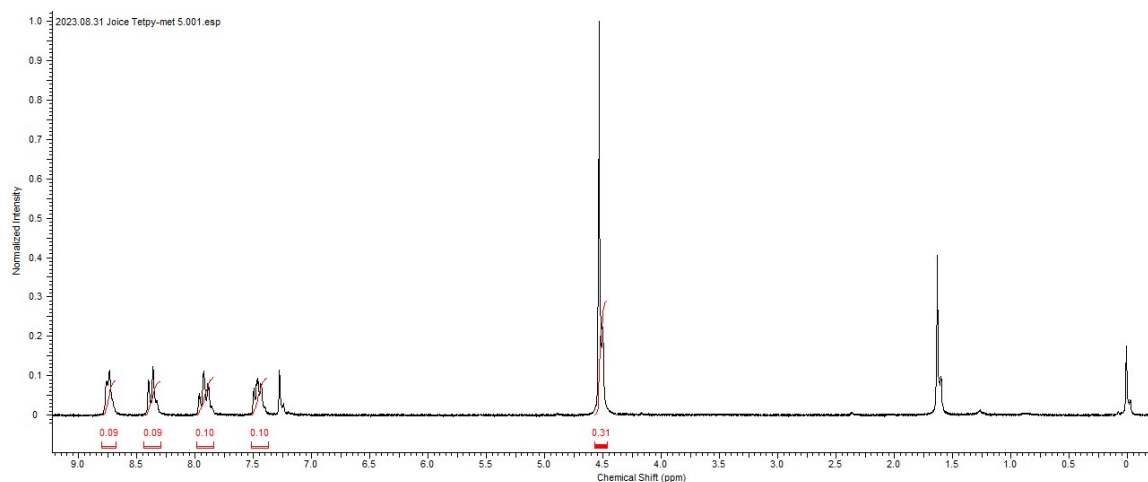


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3

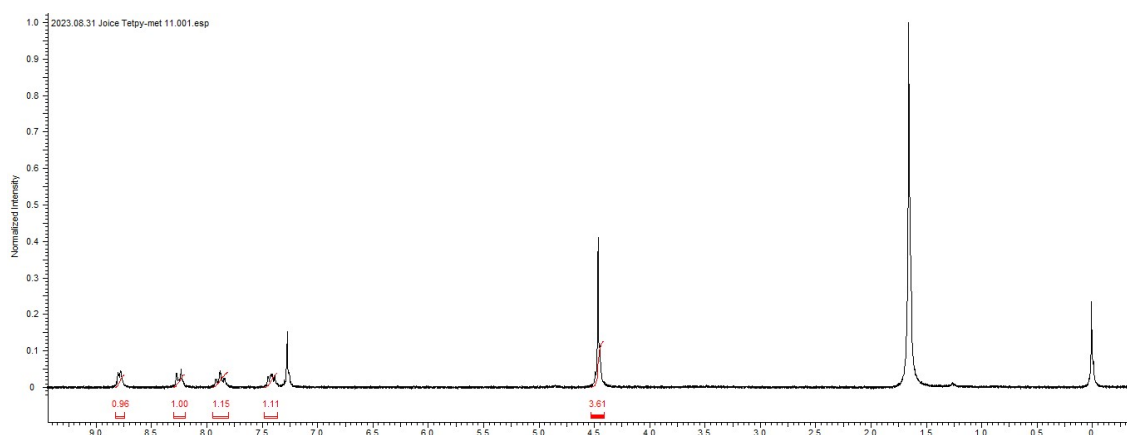


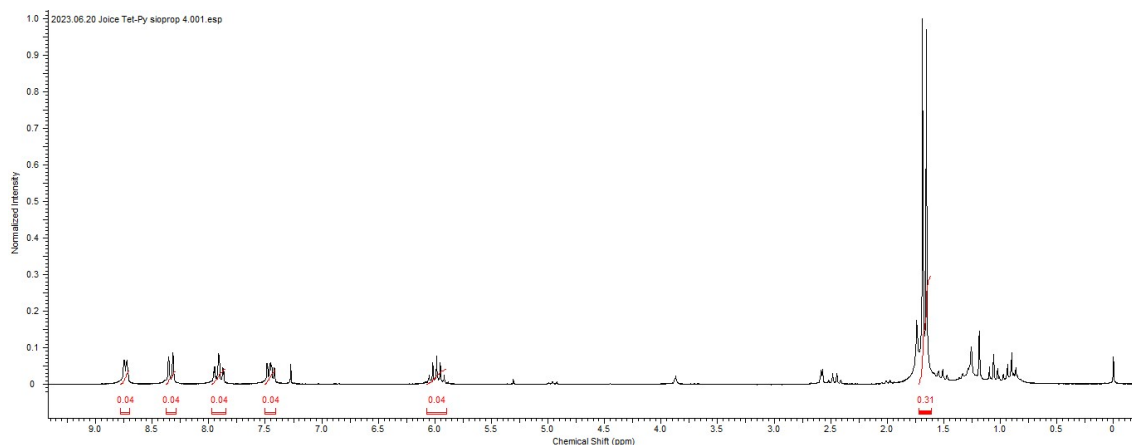
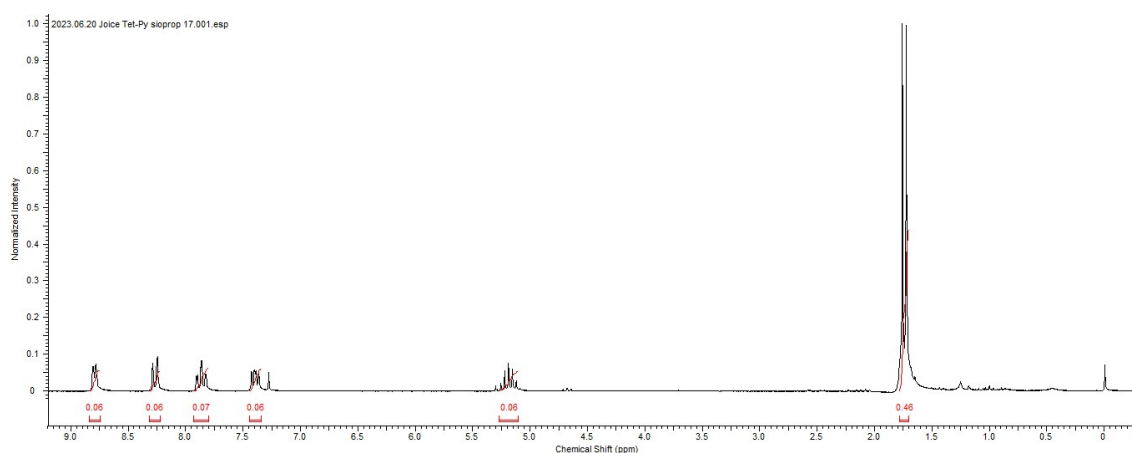
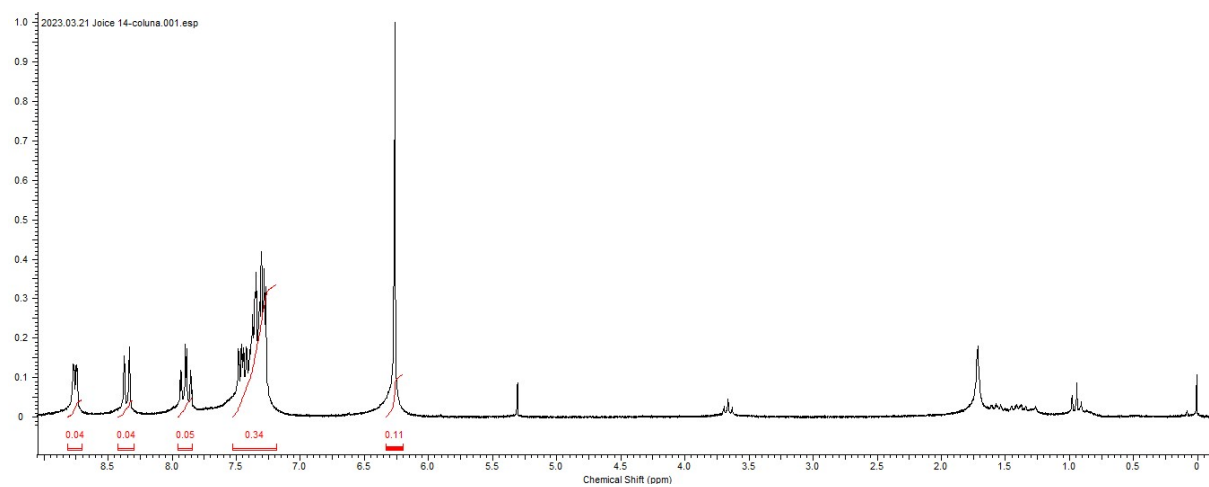
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(1-isopropil-1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3 Figura 21. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-isopropil-2H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3 Figura 22. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz 2-(1-benzil-1H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3 

Figura 23. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do 2-(2-benzil-2H-tetrazol-5-il)piridina em CDCl_3

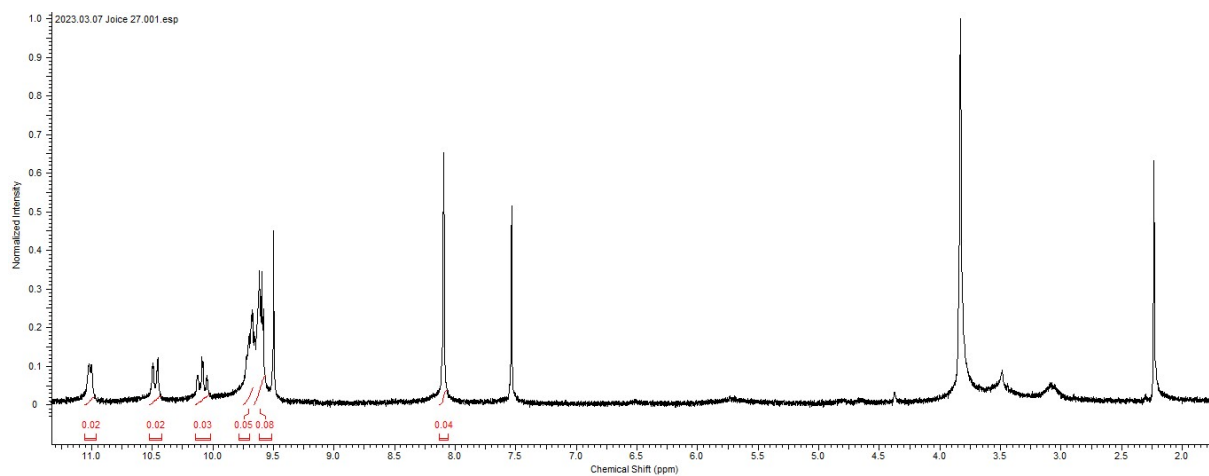


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do complexo alquilado com isopropil (CuI-2Iso) em CDCl_3

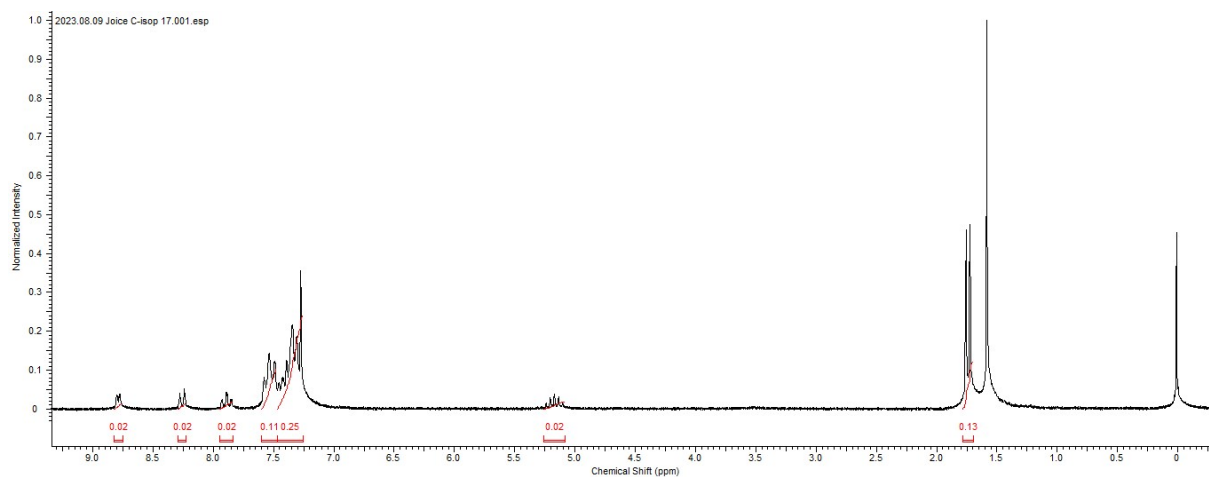


Figura 25. Espectro de IR do complexo alquilado com isopropil (CuI-2Iso) em CDCl_3 e seu ligante derivado do tetrazol

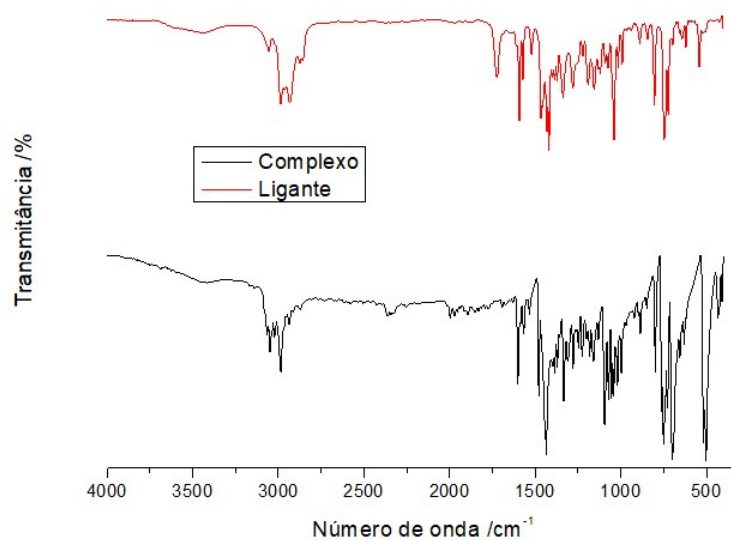
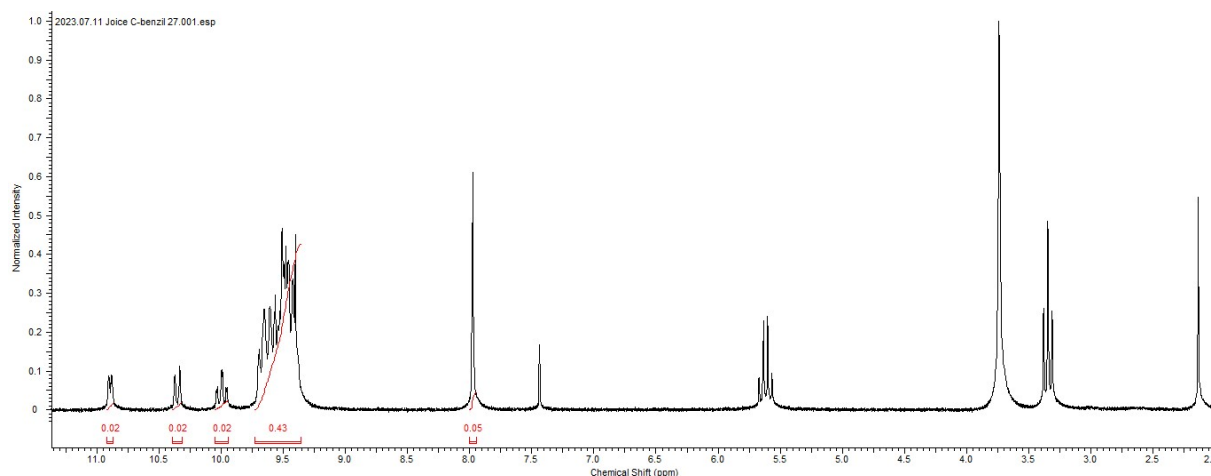


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H 200 MHz do complexo alquilado com benzil (CuI-2Ben) em CDCl_3 Figura 27. Espectro de IR do complexo alquilado com benzil (CuI-2Ben) em CDCl_3 e seu ligante derivado do tetrazol