



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS LUMINESCENTES DE BORO PARA APLICAÇÃO EM OLEDs

JÉSSICA TEIXEIRA DOS SANTOS

Florianópolis
Julho/2017

JÉSSICA TEIXEIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS
LUMINESCENTES DE BORO PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof^a. Dra. Rosely Aparecida Peralta

Coorientadores: Prof. Dr. Bernardo de Souza

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Florianópolis
Julho/2017

Jéssica Teixeira dos Santos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS
LUMINESCENTES DE BORO PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Rosely Aparecida Peralta
Orientadora

Prof. Dr. Bernardo de Souza
Coorientador

Prof. Adailton J. Bortoluzzi

Prof. Bruno Szpoganicz

Florianópolis
Julho/2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais Ana e Lucimar, por me apoiarem ao longo destes 4 anos de graduação, compreendendo os fins de semana que precisei passar estudando e não me deixando desistir, mesmo quando as coisas pareceram muito difíceis. Obrigada, sem vocês não eu não teria conseguido. Agradeço também a minha vó, e a minha madrinha, que mesmo estando distantes fazem parte desta realização.

Ao meu namorado e melhor amigo Daniel, quero agradecer por todo o carinho, companhia, compreensão, paciência e incentivo em todos os momentos, principalmente nesta etapa final. Obrigada por acreditar em mim e não me deixar desistir fazendo com que os meus dias fossem mais felizes, me apoiando, ajudando a resolver os problemas que surgiram pelo caminho e estando sempre comigo quando precisei de um abraço e de alguém para conversar, sem a sua ajuda eu não teria conseguido terminar este trabalho.

Agradeço minha amiga-irmã, Jamile, que apesar da distância nunca deixou de estar comigo, compartilhando bons e maus momentos, me entendendo, acreditando em mim e não me deixando desistir em momento algum. Obrigada por todos os momentos divertidos, isso fez as coisas se tornarem mais fáceis, e também por estar sempre disponível para conversar e me acolher em Curitiba quando eu precisei. Obrigada por ser minha melhor amiga.

Quero agradecer também aos amigos que mesmo estando em outras cidades conseguiram fazer os anos iniciais de graduação melhores, Pedro e Welinton, obrigada, mesmo que o contato tenha se tornado escasso vocês me ajudaram a não ficar (muito) maluca.

As amigas que fiz durante esses 4 anos de química e que vou levar para vida meu agradecimento especial. Letícia obrigada por ter sido uma amiga tão presente e por conseguir me fazer rir sempre com seu jeito menina de ser, você é uma pessoa incrível, obrigada pela paciência e por me ajudar sempre que precisei. Symara, obrigada por todas as conversas, sobre o curso e sobre a vida, obrigada por ter sido minha amiga de bancada, fazendo os dias no laboratório mais divertidos e também pela companhia nas noites e fins de semana de estudo. Quero agradecer também a todos os colegas de graduação, que de alguma forma estiveram presentes fazendo meus dias melhores.

A todos do LABINC, alunos e professores, meu agradecimento pela ajuda e pela companhia nestes anos de laboratório. Meu muito obrigada especial ao Giliandro, por ser meu colega de bancada, por toda a paciência em me ajudar no laboratório sempre que precisei contribuindo (muito) para que as coisas dessem certo no final. Da mesma forma, quero agradecer à Prof.^a Rosely, por aceitar ser a minha orientadora oficial neste trabalho enquanto o Prof. Bernardo esteve fora, estando sempre acessível e me auxiliando sempre que precisei.

Obrigada também ao Prof. Ivan por ser meu orientador neste tempo que o Prof. Bernardo esteve fora e ao Cristian por toda ajuda no laboratório de física.

Por me ensinarem grande parte do que sei hoje, por todo o incentivo e por toda a ajuda ao longo da graduação quero agradecer aos professores do curso. Minha admiração e meu muito obrigada a vocês!

Por fim, agradeço ao Prof. Bernardo, que tive sorte de ter como professor e orientador durante a graduação. Obrigada pelos ensinamentos, pela amizade, pelo exemplo, por seu entusiasmo e positividade em todos os momentos e também por estar sempre presente, mesmo estando em outro continente. Muito obrigada, professor Bernardo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Luminescência	16
2.1.1 <i>Fotoluminescência</i>	17
2.1.2 <i>Parâmetros que afetam o sinal da fluorescência e a fosforescência</i>	18
2.2 Matérias luminescentes e a construção de OLEDs	19
2.3 Complexos de boro (III)	21
2.4 Aplicação de complexos luminescentes de boro (III) em OLEDs	22
3 OBJETIVOS	26
3.1 Objetivo Geral	26
3.2 Objetivos específicos	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Materiais e Reagentes	27
4.2 Métodos e Instrumentação	27
4.2.1 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)</i>	27
4.2.2 <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)</i>	27
4.2.3 <i>Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)</i>	28
4.2.4 <i>Espectroscopia de Luminescência</i>	28
4.2.5 <i>Difratometria de raios-X</i>	28
4.2.6 <i>Rendimento quântico</i>	28
4.2.7 <i>Cálculos teóricos</i>	29
4.3 Procedimento Experimental	29

4.3.1 Síntese dos ligantes	30
4.3.2 Síntese dos complexos de B(III)	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Síntese dos complexos de B(III)	43
5.2 Caracterização com complexos de B(III)	43
5.2.1 Espectrofotometria na região do IR	43
5.2.2 Espectrometria de NMR	44
5.2.3 Espectrometria de raios-X	45
5.2.4 Espectrometria na região do UV-Vis	46
5.2.5 Espectroscopia de luminescência	49
5.2.6 Cálculos e correlações	52
<u>5.2.6.1 Cálculo das estruturas dos complexos</u>	52
<u>5.2.6.2 Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo</u>	56
6 CONCLUSÃO	63
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
8 APÊNDICE	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis processos de emissão de uma molécula fotoexcitada	16
Figura 2. Diagrama de Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada	17
Figura 3. Estrutura típica de um OLED	20
Figura 4. Mecanismo de <i>hopping</i> e emissão por fluorescência atrasada termicamente ativada	21
Figura 5. Representação da molécula BODIPY	23
Figura 6. Ilustração esquemática do processo de transferência de próton do estado excitado (ESIPT)	24
Figura 7. Representação dos Núcleos (da Esquerda para a Direita) dos ligantes HBO (X = O) e HBT (X = S) e seus respectivos complexos	24
Figura 8. Esquema da síntese dos ligantes HBT e HBT-OCH ₃	30
Figura 9. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT	31
Figura 10. Espectro de ¹ H NMR em 200 MHz em CDCl ₃ do composto HBT	31
Figura 11. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT-OCH ₃	32
Figura 12. Espectro de ¹ H NMR em 200 MHz em CDCl ₃ do composto HBT-OCH ₃	32
Figura 13. Esquema da síntese dos ligantes HBT-NO ₂	33
Figura 14. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT-NO ₂	34
Figura 15. Espectro de ¹ H NMR em 200 MHz em acetona-D do composto HBT-NO ₂	34
Figura 16. Esquema da síntese dos ligantes HBT-NCH ₃	35
Figura 17. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT-NCH ₃	35
Figura 18. Espectro de ¹ H NMR em 200 MHz em CDCl ₃ do composto HBT-NCH ₃ ..	36
Figura 19. Esquema da síntese dos complexos de B(III) com os respectivos ligantes benzotiazóis	37
Figura 20. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto 1	38
Figura 21. Espectro de ¹ H NMR em 200 MHz em CDCl ₃ do composto 1	38

Figura 22. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto 2	39
Figura 23. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em acetona-D ₆ do composto 2	40
Figura 24. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto 3	41
Figura 25. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto 4	42
Figura 26. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em acetona-D ₆ do composto 4	42
Figura 27. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 3	46
Figura 28. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos 1 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), 2 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), 3 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) e 4 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à temperatura ambiente	47
Figura 29. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos 1 , 2 , 3 e 4 em diclorometano e filme à temperatura ambiente	49
Figura 30. Sobreposição dos espectros de emissão na região do UV-Vis para os complexos 1 ($3,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹), 2 ($3,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹), 3 ($3,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) e 4 ($3,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à temperatura ambiente	50
Figura 31. Espectro de emissão dos complexos 1 , 2 , 3 e 4 em CH ₂ Cl ₂ e filme à temperatura ambiente	52
Figura 32. Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos 1 , 2 , 3 e 4	55
Figura 33. Infravermelho teórico (azul) e experimental (preto) dos complexos 1 , 2 , 3 e 4 , calculados a partir da estrutura otimizada	56
Figura 34. Sobreposição entre a curva de absorção calculada e o espectro eletrônico obtido experimentalmente para os complexos. As barras azuis representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 7	58
Figura 35. Estruturas otimizadas do estado singleto e tripleto juntamente com a diferença de energia entre os estados. As representações dos estados abaixo são ilustrações e não descrevem o estado real dos níveis de energia	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns tipos de luminescência e respectivos modos de excitação	16
Tabela 2. Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para o complexo 3	45
Tabela 3. Dados dos espectros eletrônicos para os complexos	47
Tabela 4. Dados dos espectros de emissão dos complexos e rendimento quântico absoluto	50
Tabela 5. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X obtida por LI <i>et. al.</i> (2014) e o complexo 1 (calculado)	53
Tabela 6. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios X e o complexo 3 (calculado)	54
Tabela 7. Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT	57
Tabela 8. Recorte do diagrama de orbitais moleculares e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção para os complexos 1 e 2	59
Tabela 9. Recorte do diagrama de orbitais moleculares e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção para os complexos 3 e 4	60
Tabela 10. Dados de correlação entre o coeficiente de absorção obtido utilizando a força de oscilador do TD-DFT e o coeficiente de absorção experimental em CH ₂ Cl ₂	61
Tabela 11. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo 3	70
Tabela 12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 3	71
Tabela 13. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 1	72
Tabela 14. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 2	73
Tabela 15. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 3	74
Tabela 16. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 4	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

1	(2-(benzotiazol-2-il)fenol)difluoroboro(III)
2	(2-(benzotiazol-2-il)-4-metoxifenol)difluoroboro(III)
3	(2-(benzotiazol-2-il)-4-nitrofenol)difluoroboro(III)
4	(2-(benzotiazol-2-il)-4-(dimetilamino)fenol)difluoroboro(III)
ϵ	Coeficiente de Absorção
ϕ	Rendimento Quântico
σ	Largura da Banda
ATR	Refletância Total Atenuada
BODIPY	4,4-difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indaceno
DIPEA	N,N'-diisopropiletilamina
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
ESIPT	Transferência de Próton Intramolecular no Estado Excitado
HBO	2-(benzoxazol-2-il)fenol
HBT	2-(benzotiazol-2-il)fenol
HBT-OCH ₃	2-(benzotiazol-2-il)-4-metoxifenol
HBT-NO ₂	2-(benzotiazol-2-il)-4-nitrofenol
HBT-NCH ₃	2-(benzotiazol-2-il)-4-(dimetilamino)fenol
HOMO	Orbital Ocupado de Mais Alta Energia
IC	Conversão Interna
ISC	Cruzamento Intersistema
IR	Espectroscopia de Infravermelho
ITO	Óxido de índio e estanho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LED	Diodo Emissor de Luz
ILCT	Transferências de Carga Intraligante
LUMO	Orbital Desocupado de Mais Baixa Energia
NIR	Infravermelho Próximo
NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVC	Policloreto de Vinila

TADF	Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta Visível
WOLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz Brancos

RESUMO

A síntese de matérias que possuem luminescência vem ocupando um lugar importante no desenvolvimento de novos trabalhos em química voltados para diversas áreas, como por exemplo para a de dispositivos eletrônicos. Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), pertencem a esta categoria. Tais dispositivos tem como propriedades a capacidade de serem flexíveis, transparentes, finos e a possibilidade de produção de baixo custo, como por exemplo através de técnicas de impressão. Além disso, os OLEDs consomem menos energia que os diodos emissores de luz tradicionais (LEDs), possuem um menor tempo de resposta, tem uma resistência maior ao frio e ao calor, além de utilizarem menos materiais em sua produção, o que contribui para a redução do lixo gerado. Nesse contexto a busca por novos materiais para a produção de dispositivos orgânicos mais sustentáveis, eficientes e duráveis vem sendo alvo de inúmeras pesquisas. A síntese de complexos de boro(III) tem se destacado, principalmente por ser um elemento barato e de maior abundância na crosta terrestre em comparação aos complexos tradicionais de irídio e platina utilizados na produção de OLEDs. Neste trabalho é descrita, num primeiro momento, a síntese de quatro ligantes imínicos, e sua caracterização por meio de espectrometria de IR e NMR. Em seguida é descrita a síntese de quatro complexos de boro(III) com os ligantes imínicos, e sua caracterização por meio de espectrometria de IR, NMR, UV-Vis e luminescência. Para um dos complexos sintetizados foi obtido um cristal adequado para caracterização do mesmo por meio de difratometria de raios-X. Além dessas caracterizações foi medido o rendimento quântico para os complexos, sendo que para um deles foi obtido um rendimento quântico de 0,88, indicando sua potencial aplicação na construção de OLEDs. Por fim, foram realizados cálculos teóricos buscando contribuir para o entendimento das propriedades emissivas dos complexos de boro(III) a fim de promover futuramente o planejamento de complexos, e também contribuir para o desenvolvimento de novos OLEDs de alta eficiência.

Palavras-chave: Luminescência, OLEDs, complexos de boro(III)

1 INTRODUÇÃO

A questão da sustentabilidade tem sido uma preocupação cada vez maior nos dias atuais, no sentido de diminuir possíveis impactos ambientais. Ao mesmo tempo a produção e demanda de novos produtos apresenta uma tendência de crescimento elevada, sendo hoje o mercado de dispositivos eletrônicos responsável por grande parte da produção, pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Com isso, as chamadas “tecnologias verdes” tem ganhado um espaço cada vez maior, sendo que as células fotovoltaicas e os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light-emitting diode*), podem ser citados como exemplos de avanços na questão de produção de tecnologias sustentáveis.

O desenvolvimento de OLEDs, em particular os Diodos Orgânicos Emissores de Luz Brancos (WOLEDs, do inglês *white organic light-emitting diodes*) têm atraído grande interesse em função, principalmente, de sua aplicação como novas fontes de iluminação. Isso se dá devido ao seu potencial em superar as lâmpadas fluorescentes, eliminando o uso de mercúrio e, assim, reduzindo impactos ambientais. Além disso, o uso de OLEDs pode, além da diminuição de resíduos, gerar uma economia no uso de energia elétrica.

Em geral, esses diodos são construídos utilizando complexos com centro metálico de irídio e platina para a produção de complexos luminescentes comerciais, mas estes metais são pouco abundantes e, tem custo elevado, por este motivo, buscase a substituição destes por outros mais baratos e sustentáveis, com eficiência melhor ou comparável.

Neste trabalho foi realizada a síntese de complexos de boro(III) com ligantes imínicos, alterando-se os grupos laterais para avaliar as mudanças na estrutura eletrônica e propriedades da molécula em função dos substituintes. O efeito doador/aceptor de grupos laterais em anéis foi avaliado como modulador das características estudadas, como por exemplo comprimento de onda de emissão e eficiência dos complexos sintetizados em relação aos complexos luminescentes comerciais. O objetivo é que as análises e cálculos teóricos realizados possam contribuir para uma melhor compreensão entre possíveis relações entre a estrutura de complexos luminescentes e suas propriedades emissivas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Para um melhor entendimento do trabalho realizado é necessária a introdução de alguns conceitos, já que desde a síntese dos complexos, passando pelas análises e até a possível aplicação dos compostos sintetizados em dispositivos OLEDs, o presente trabalho abrange diferentes áreas da química. Uma breve revisão bibliográfica é apresentada a seguir, para explicar o processo de luminescência, sua relação com OLEDs e, por fim, a aplicação de complexos de boro(III) em tais dispositivos.

2.1 Luminescência

A palavra luminescência foi introduzida pela primeira vez pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann, em 1888, para descrever “Todos os fenômenos luminosos não condicionados exclusivamente pelo aumento da temperatura”. Atualmente, a luminescência é definida pela IUPAC como sendo: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente”. O processo de luminescência ocorre quando elétrons em um estado excitado retrocedem ao estado fundamental por meio de um caminho radiativo, podendo ser uma emissão de fótons no ultravioleta, visível ou infravermelho.^{1, 2}

O tipo de luminescência apresentado depende da maneira como ocorre a excitação eletrônica (Tabela 1):

Tabela 1. Alguns tipos de luminescência e respectivos modos de excitação.

Fenômeno	Modo de excitação
Bioluminescência	Processos bioquímicos <i>In vivo</i>
Eletroluminescência	Campo elétrico
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Quimiluminescência	Processos químicos
Termoluminescência	Energia térmica

Fonte: Tabela adaptada de VALEUR, 2012.

O processo de fotoluminescência citado acima é iniciado pela absorção de um fóton por uma molécula, levando esta ao estado excitado, posteriormente a molécula pode retornar ao estado fundamental emitindo fótons (luminescência), mas existem também outros possíveis caminhos para desativação (Figura 1).³

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



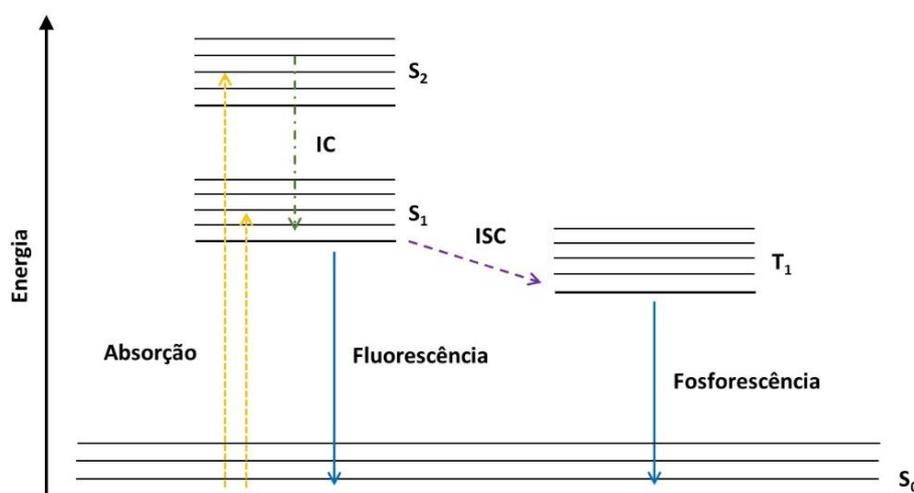
Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

No processo de luminescência, o comprimento de onda da luz emitida é, em geral, característico da substância luminescente e não da radiação incidente.⁴ Em 1852, Sir George Gabriel Stokes publicou o artigo “*On the refrangibility of light*”, no qual descreve um experimento que demonstrou a ocorrência de absorção de luz seguida por emissão, afirmando que “a luz emitida é sempre de comprimento de onda maior do que a luz de excitação”.⁵ Porém, este processo não é sempre verdadeiro, já que podem também ocorrer emissões em comprimentos de onda menores que o do excitação, sendo que a ocorrência de cada processo depende da distribuição de Boltzmann.¹

2.1.1 Fotoluminescência

Fotoluminescência ocorre quando uma espécie é excitada através da absorção de radiação eletromagnética na faixa do visível e do UV. Os processos fotofísicos radiativos e não radiativos que podem ocorrer após excitação eletrônica são ilustrados pelo diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 2).⁶

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



Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

Quando uma molécula absorve um fóton de energia apropriada, ela pode passar do estado fundamental, S₀, para um dos estados vibracionais de um estado excitado de mesma multiplicidade (Figura 2). Posteriormente, as moléculas devem relaxar através da conversão interna (IC) para níveis de vibração do estado singlete excitado de menor energia, S₁, num tempo de 10⁻¹¹ a 10⁻¹⁴ s (Figura 2). A partir do nível vibracional de menor energia do estado S₁, pode ocorrer emissão fluorescente espontânea, e se o estado excitado tem a mesma multiplicidade do estado fundamental a transição de volta tem uma grande probabilidade de ocorrer, sendo o tempo de vida deste processo em geral na faixa de nanossegundos.^{7, 8}

A molécula excitada pode também, através do cruzamento intersistema (ISC), passar para o estado tripleto excitado, T₁, podendo pela absorção de outro fóton passar ainda para estados tripleto superiores (Figura 2). Na maioria das moléculas este processo é muito ineficiente por ser proibido por spin, porém, sua probabilidade

de ocorrer aumenta se houver acoplamento spin-órbita. Este processo é denominado fosforescência e sendo a transição de decaimento do estado tripleto para singlete fundamental (S_0) proibida por spin, o tempo de vida de estados tripleto podem durar até 100 s.⁷

Deste modo, o tempo de vida (tempo disponível para o composto luminescente interagir ou difundir-se no meio) e o rendimento quântico (eficiência de fótons emitidos por fóton absorvido) são talvez as mais importantes características de um composto luminescente. Substâncias com um grande rendimento quântico, aproximam-se da unidade.^{1, 8, 9}

2.1.2 Parâmetros que afetam o sinal da fluorescência e a fosforescência

O espectro de luminescência em geral depende do ambiente da molécula, sendo que algumas mudanças, como temperatura, pH, solvente e presença de oxigênio, podem causar efeitos importantes. Aumentos de temperatura, diminuem a viscosidade do meio e, conseqüentemente, aumentam da probabilidade de ocorrerem colisões no estado excitado, aumentando as conversões internas e podendo diminuir a eficácia da emissão. Em moléculas que contém grupos funcionais ácidos ou básicos, alterações no pH do meio alteram o grau de ionização dos grupos funcionais, afetando a extensão da conjugação ou a aromaticidade da molécula e alterando sua luminescência. O efeito do solvente é atribuído à diferença na sua capacidade para estabilizar os estados fundamental e excitado da molécula luminescente, alterando assim a existência e a energia das bandas de absorção de emissão.¹⁰

A intensidade de luminescência pode também ser diminuída, ou até mesmo suprimida por processos denominados “*quenching*”, os quais referem-se a quaisquer processos que diminuam a intensidade de luminescência de uma amostra.¹¹ Nesse aspecto a presença de oxigênio molecular é relevante, já que o oxigênio em seu estado tripleto nativo ($^3\Sigma$) possui dois estados excitados singlete conhecidos, oxigênio $^1\Delta$ e oxigênio $^1\Sigma$, cujas energias de excitação são de aproximadamente 96,2 e 159 kJ mol⁻¹, respectivamente. Assim, moléculas excitadas que possuam energia maior ou igual a 96,2 kJ mol⁻¹, podem ter sua luminescência suprimida através da transferência de energia para o oxigênio tripleto, produzindo o oxigênio singlete ($^1\Delta$).¹²

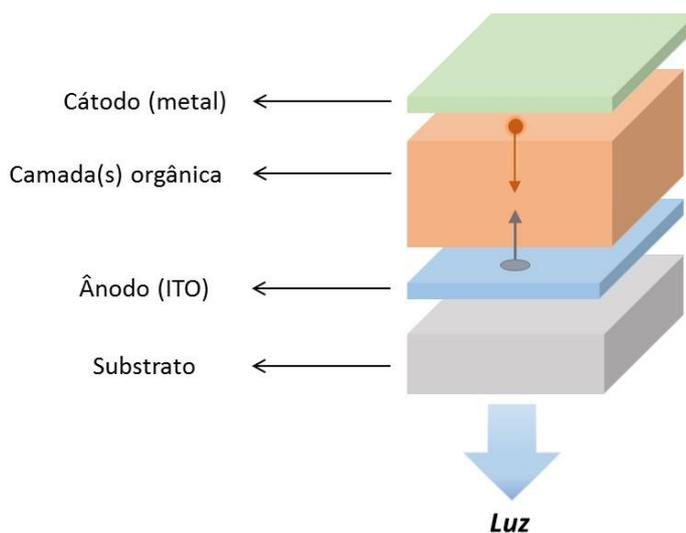
Além desses parâmetros, pela regra de seleção do spin, apenas transições entre dois estados de mesma multiplicidade são permitidas. Contudo, a transição

entre estados singleto e tripleto pode ocorrer desde que haja um envolvimento de estados impuros. Esta mistura tem sua origem em efeitos relativísticos e na interação entre o campo magnético gerado pelo orbital e o campo magnético intrínseco do elétron, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita.^{1, 13} Como as perturbações são decorrentes do campo magnético formado próximo do núcleo e sendo a magnitude deste campo diretamente proporcional à carga nuclear, tais perturbações são chamadas de efeito do átomo pesado, e em átomos leves o fenômeno é pouco evidenciado. O aumento da fosforescência em função do átomo pesado pode ser induzido pela presença de ligantes (efeito interno) ou por sais inorgânicos de átomos pesados incorporados na matriz de uma amostra (efeito externo).¹⁴ Tais parâmetros podem ser avaliados a partir da construção de dispositivos luminescentes, como OLDEs.

2.2 Materiais luminescentes e a construção de OLEDs

A estrutura simples de um OLED (Figura 3) consiste em uma única camada orgânica (espessura típica na ordem de 100 nm) entre um contato metálico refletor (alumínio ou prata, por exemplo) formando o cátodo e um eletrodo transparente (normalmente feito de ITO - Óxido de índio e estanho), formando o ânodo, todos depositados sobre um substrato (em geral vidro ou polímeros, como PVC e PMMA), sendo que o tipo de deposição varia em função do material escolhido, como evaporação térmica resistiva ou técnicas de deposição por vias úmidas, como *spin coating* e Langmuir-Blgett.^{15, 16, 17}

Figura 3. Estrutura típica de um OLED.



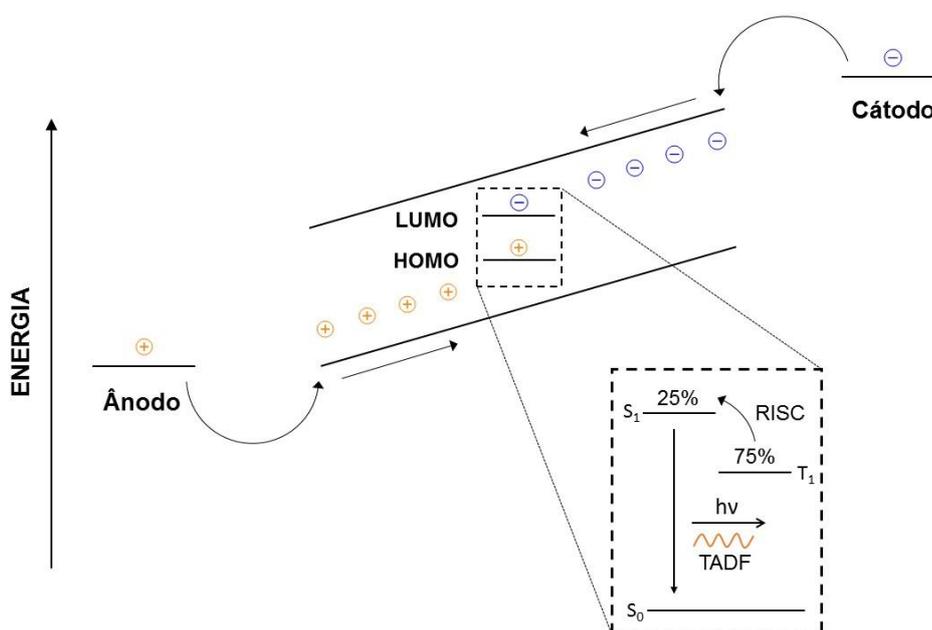
Fonte: Adaptado de ZISSIS, 2014.

Em geral, moléculas orgânicas que contenham elétrons π são eletricamente condutoras como resultado da deslocalização desses elétrons, causada por conjugação sobre totalidade ou parte da molécula. Tais compostos possuem níveis de condutividade elétrica característicos de semicondutores, sendo seus orbitais moleculares ocupados de mais alta energia e os desocupados de mais baixa energia (HOMO e LUMO, respectivamente) análogos às bandas de valência e de condução dos semicondutores inorgânicos.^{16, 18}

Ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos deste dispositivo, um gradiente de energia é gerado nas moléculas de toda a camada emissora, e os buracos e elétrons são conduzidos do ânodo e do cátodo, respectivamente, para a camada emissora (Figura 3). O transporte, em geral, acontece por “saltos” (do inglês “*hopping*”) dentro do HOMO e do LUMO, ou pelo primeiro nível da banda de valência e condução dos semicondutores, respectivamente. Após o processo de transporte dos portadores de carga, elétrons e buracos se encontram em uma região que idealmente estará na camada eletroluminescente e, em seguida, se recombinam dando origem ao estado ligado neutro chamado éxciton. A energia dos éxcitons pode ser então transmitida para o material eletroluminescente, excitando-o para um estado singlete ou tripleto, o que geralmente ocorre na proporção estatística de 1:3. A emissão ocorre através do decaimento destes estados para estados de menor energia (normalmente

o fundamental), sendo que a diferença de energia entre estes estados define a cor emitida.^{15, 19, 20} Assim, se os éxcitons de tripleto não participarem do processo de luminescência do material, haverá uma limitação importante nos OLEDs fabricados, cuja eficiência máxima será de 25% (Figura 4). No entanto, os emissores fosforescentes podem ter a eficiência quântica interna de 100%, à medida que os éxcitons singleto e tripleto são utilizados.^{21, 22}

Figura 4. Mecanismo de *hopping* e emissão por fluorescência atrasada termicamente ativada.



2.3 Complexos de boro(III)

Complexos de boro são um exemplo de material que pode ser utilizado como camada emissora em OLEDs. Ele é o único não metal do grupo 13 e a química dos compostos contendo boro é, em muitos aspectos, definida pelo fato de que ele tem apenas três elétrons de valência, mas quatro orbitais de valência disponíveis para formar ligações, o que faz dele um ótimo ácido de Lewis.²³

Os materiais π conjugados de boro têm sido amplamente estudados devido a suas interessantes características eletrônicas, que são promissoras para uso destes como materiais orgânicos emissores sólidos, materiais transportadores de elétrons e quimiossensores para ânions.²⁴ Ao projetar novos sistemas π contendo boro, uma das questões centrais a serem superadas é a instabilidade intrínseca contra a umidade e

o oxigênio. Duas abordagens têm sido geralmente adotadas, uma delas é a introdução de substituintes volumosos para proteger estericamente o átomo de boro. No entanto, os substituintes volumosos impedem interações intermoleculares no estado sólido, o que é desvantajoso para obter propriedades de transporte elevadas. Outra abordagem utilizada é a substituição das ligações B-C por ligações B-N ou B-O, levando a formação de vários sistemas π estáveis. No entanto, a interação entre os elétrons de pares isolados do heteroátomo e o orbital p vago do átomo boro diminui a virtude inerente dos compostos de boro, isto é, o carácter de aceitação de elétrons.^{23, 24}

2.4 Aplicação de complexos luminescentes de boro(III) em OLEDs

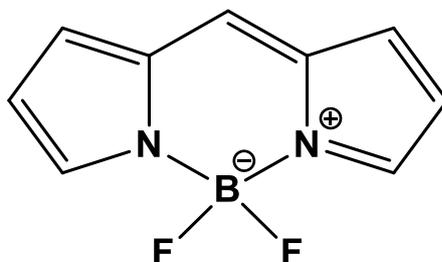
O desenvolvimento contínuo de sistemas de corantes luminescentes se dá devido a um grande interesse de químicos, físicos e bioquímicos, que é motivado por sua utilização em sondas moleculares para análise biomédica, microscopia, ensaios de genotipagem, análise de rastreamento químico e ciência dos materiais. As principais aplicações no campo da eletrônica orgânica envolvem displays de cristal líquido, OLEDs, dispositivos orgânicos fotovoltaicos, bioimagem e nanoemissores, por exemplo. A história dos corantes sintéticos se estende por mais de 150 anos, com um interesse primário neste período sendo a busca de moléculas com excepcional estabilidade química, fotoquímica e térmica, permitindo assim a sua exposição a condições intensas de exposição à luz solar e ao calor.²⁵

Entre os vários tipos de compostos luminescentes, os complexos de boro com ligantes nitrogênio e oxigênio têm recebido particular interesse por apresentarem excelentes propriedades fotofísicas tais como estabilidade térmica e fotoquímica, rendimento quântico de fluorescência elevado e formação insignificante de estado tripleto.²⁶ Diversas classes de compostos orgânicos altamente fluorescentes são conhecidas, mas a família BODIPY (4,4-difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indaceno, Figura 5) ganhou reconhecimento como sendo um dos fluoróforos mais versáteis. O primeiro membro desta classe de compostos foi relatado por Treibs e Kreuzer em 1968, embora pouca atenção tenha sido dada à descoberta até o final dos anos 80.²⁷ As suas vantagens notáveis, tais como os elevados coeficientes de extinção, intensas emissões de fluorescência, que vão do azul a região do infravermelho próximo (NIR) e rendimentos quânticos de fluorescência elevados (podendo ser maiores que 0,9) são crucialmente responsáveis por permitir o seu uso

potencial numa vasta gama de aplicações envolvendo transporte de energia, células fotovoltaicas, engenharia de nanopartículas e sensoriamento ou imagem biológica.^{27,}

28, 29

Figura 5. Representação da molécula BODIPY



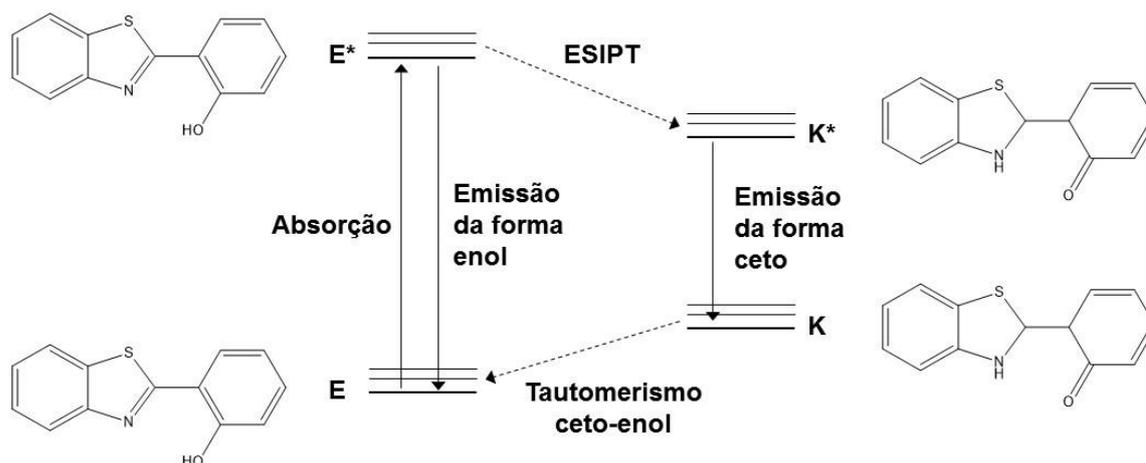
Porém, a família BODIPY possui ainda desvantagens, como, dificuldade prática na produção de quantidades industriais e devido a maioria de seus análogos só emitirem fluorescência nítida na gama de comprimento de onda de 500 a 800 nm. Apenas alguns complexos F-B emitem intensa fluorescência azul com alta eficiência, portanto, continua a ser um desafio desenvolver novos complexos F-B com bandas de emissão fortes ou estreitas em comprimentos de onda menores que 500 nm.^{30, 31}

Neste contexto, tem sido realizada a síntese de uma série de compostos fluorescentes de flúor-boro, estruturalmente semelhantes, mas com propriedades ópticas diferentes. Por exemplo, os compostos 2-(benzotiazol-2-il)fenol (HBT) e 2-(benzoxazol-2-il)fenol (HBO), são moléculas fluorescentes interessantes pois apresentam grandes deslocamentos de Stokes e estabilidade térmica e fotofísica devido ao seu mecanismo de transferência de próton intramolecular no estado excitado (do inglês *Excited State Intramolecular Proton Transfer*, ESIPT).³²

ESIPT é um processo fotofísico que ocorre em uma ampla variedade de estruturas moleculares de origem natural ou sintética, cujo ponto comum é a presença de uma forte ligação de hidrogênio em sua estrutura no estado fundamental. A irradiação destes compostos no ultravioleta (UV) desencadeia uma emissão a partir de um estado excitado que apresenta uma geometria molecular significativamente diferente da do estado fundamental, devido a fototautomerização ceto-enol que ocorre a partir da migração de um próton do átomo doador da ligação de hidrogênio para o aceitador de ligação de hidrogênio, levando a formação do isômero ceto no estado excitado. Este processo leva a grandes valores de deslocamento Stokes.³³ Por

exemplo, em solventes não polares, os picos de absorção e emissão de HBT são observados a aproximadamente 350 e 530 nm, respectivamente.³⁴

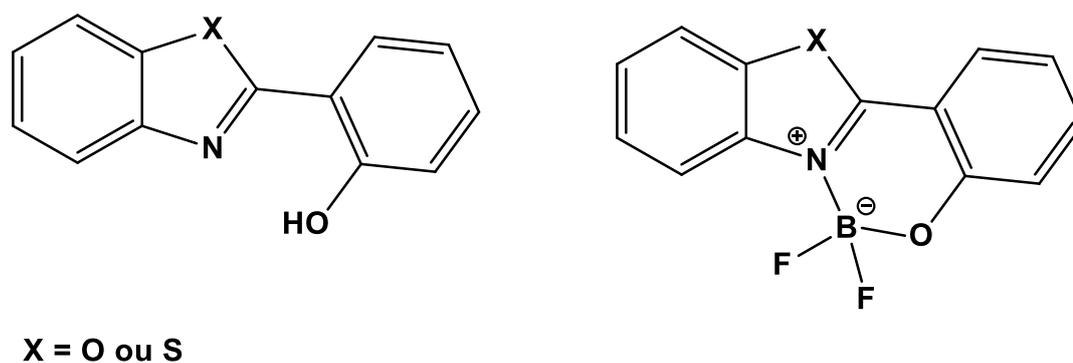
Figura 6. Ilustração esquemática do processo de transferência de próton do estado excitado (ESIPT).



Fonte: Adaptado de HEYER, 2017.

No entanto, a complexação do átomo de boro às moléculas de HBT e HBO (Figura 7) e seus derivados faz com que o ESIPT seja inibido, levando a comprimentos de onda de emissão menores (menores deslocamentos de Stokes). Pode-se prever que os máximos de emissão destes complexos F-B serão, portanto, deslocados para o azul. Além disso, haverá um aumento na eficiência das emissões devido a estrutura molecular mais rígida.^{25, 30}

Figura 7. Representação dos Núcleos (da Esquerda para a Direita) dos ligantes HBO (X = O) e HBT (X = S) e seus respectivos complexos.



Em geral os complexos de boro(III) possuem um processo sintético fácil e de baixo custo, podendo apresentar excelentes rendimentos quânticos de emissão e alcançar tempos de vida tão altos quanto microssegundos, sendo talvez uma das características mais interessantes nestes complexos, para uso em dispositivos ópticos, sua capacidade de modulação de cor de emissão e/ou absorção a partir de mudanças estruturais nos ligantes. Pequenas modificações na estrutura da parte orgânica dos complexos podem causar grandes diferenças e já foi demonstrado em alguns casos a possibilidade de se criar, por exemplo, complexos fluorescentes azuis, verdes e vermelhos com ligantes parecidos.^{32, 35}

Embora exista hoje um número relativamente alto de trabalhos para a modulação das propriedades elétricas e ópticas de materiais luminescentes, ainda falta na literatura uma abordagem sistemática de síntese, na qual os parâmetros eletrônicos possam ser controlados e avaliados de forma que a relação entre a estrutura e as propriedades possam ser melhor compreendidas. Como tais sistemas são relativamente complexos, é necessário que haja um estudo mais aprofundado da sua estrutura eletrônica.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Síntese e caracterização de complexos de boro(III) com uma série de quatro ligantes derivados do 2-(benzotiazol-2-il)fenol (HBT), juntamente da avaliação de suas propriedades luminescentes para a aplicação em OLEDs.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os ligantes 2-(benzotiazol-2-il)fenol (HBT), 2-(benzotiazol-2-il)-4-metoxifenol (HBT-OCH₃), 2-(benzotiazol-2-il)-4-nitrofenol (HBT-NO₂) e 2-(benzotiazol-2-il)-4-dimetilaminofenol (HBT-NCH₃);
- Caracterizar os ligantes 2-(benzotiazol-2-il)fenol, 2-(benzotiazol-2-il)-4-metoxifenol, 2-(benzotiazol-2-il)-4-nitrofenol e 2-(benzotiazol-2-il)-4-dimetilaminofenol por espectroscopia de infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) de ¹H;
- Obter os complexos de boro(III) a partir dos ligantes sintetizados;
- Caracterizar os complexos por espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectroscopia de luminescência e difratometria de raios-X
- Determinar o rendimento quântico dos complexos obtidos;
- Calcular, através da Teoria do Funcional de Densidade, as estruturas moleculares otimizadas e as estruturas eletrônicas para os complexos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais e Reagentes

Os seguintes reagentes, materiais, e gases e solventes empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: 2-aminotiofenol (Aldrich), salicilaldeído (Aldrich), 2-hidroxi-5-metoxibenzaldeído (Aldrich), ácido clorídrico 37% (Vetec), peróxido de hidrogênio 30% (Vetec), 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (Aldrich), formaldeído PA 37% (Vetec), paládio/carbono 10% (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Vetec), éter dietílico de trifluoreto de boro (BF₃.Et₂O) (Aldrich), argônio 5.0, acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), acetonitrila grau espectroscópico (Vetec), clorofórmio deuterado (Aldrich), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), diclorometano grau espectroscópico (Vetec), etanol absoluto (Vetec), éter etílico PA (Vetec), metanol PA (Vetec), tetrahidrofurano PA (Vetec).

Foram purificados previamente os seguintes reagentes: N,N'-diisopropiletilamina (DIPEA) (Aldrich) (destilação simples à pressão reduzida).

4.2 Métodos e Instrumentação

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas a partir de Refletância Total Atenuada (ATR).

4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de ¹H NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os deslocamentos químicos (δ) de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS, δ = 0,00 ppm), e empregando solventes deuterados.

4.2.3 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos para todos os complexos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1 mL e 1,00 cm de caminho óptico.

4.2.4 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de Fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 3 mL e 1,00 cm de caminho óptico a 25 °C.

4.2.5 Difratometria de raios-X

A análise por difratometria de raios-X foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação gerada por um tubo de molibdênio ($\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. Durante a análise a amostra foi mantida à temperatura de 200K. A estrutura cristalina foi resolvida através dos métodos diretos e refinada pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 e SHELXL-97 respectivamente.^{36, 37} As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON.³⁸

4.2.6 Rendimento quântico

Os rendimentos quânticos absolutos para os complexos foram obtidos no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos utilizando um

Sistema Absoluto de Medição de Rendimento Quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics.

4.2.7 Cálculos teóricos

Todos os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA 3.0.3,³⁹ utilizando os funcionais de correlação e troca PW6B95, revisado por ZHAO e TRUHLAR e CAM-B3LYP revisado por YANAI, TEW e HANDY.^{40, 41} O conjunto de funções de base escolhidos foi DEF2-TZVP(-F) para todos os átomos da molécula. As otimizações da geometria para os complexos de B(III) foram feitas no nível de teoria DFT / PW6B95, começando a partir da estrutura resolvida por cristalografia de raios-X e também obtida por LI *et. al.* 2014, com critérios de convergência do SCF e da geometria tidos como “Tight”.³² Os cálculos no ponto para estados eletrônicos tripleto foram realizados utilizando as mesmas geometrias obtidas na otimização das estruturas. Para incluir os efeitos do solvente, todos os cálculos utilizaram a abordagem “*conductor-like screening model*” (COSMO) desenvolvida por KLAMT.⁴¹ Nesta abordagem o solvente, diclorometano, é representado por um dielétrico polarizável contínuo.

4.3 Procedimento Experimental

Os ligantes HBT, HBT-OCH₃, HBT-NO₂ e HBT-HCH₃ utilizados foram sintetizados e purificados de acordo com rotas sintéticas previamente descritas e caracterizados por infravermelho e ¹H NMR. Os complexos **1** (HBT-FB), **2** (HBT-OCH₃-FB), **3** (HBT-NO₂-FB) e **4** (HBT-NCH₃-FB) foram sintetizados também por métodos já descritos na literatura e foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e espectroscopia de luminescência. Ainda, para o complexo **3** foram obtidos cristais adequados e sua foi resolvida por difratometria de raios-X.

4.3.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes HBT e HBT-OCH₃ foram sintetizados, purificados e caracterizados de acordo com metodologia proposta por LIU *et al.* (2013).⁴³ O esquema da síntese é apresentado na Figura 8. A reação ocorre em uma única etapa, onde em um primeiro momento ocorre a condensação do 2-aminotiofenol, **2a**, com o aldeído correspondente (**1a** = salicilaldeído e **1b** = 2-hidroxi-5-metoxibenzaldeído), dando como produto uma imina, que em seguida sofre uma ciclização intramolecular e, finalmente, a partir da desidrogenação oxidativa é obtido o produto de arilação **3a** (HBT) e **3b** (HBT-OCH₃).

Figura 8. Esquema da síntese dos ligantes HBT e HBT-OCH₃

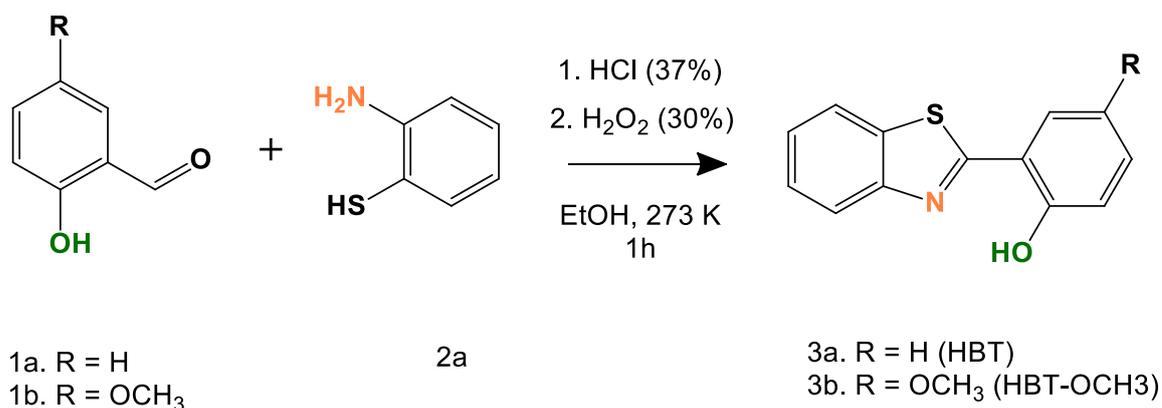
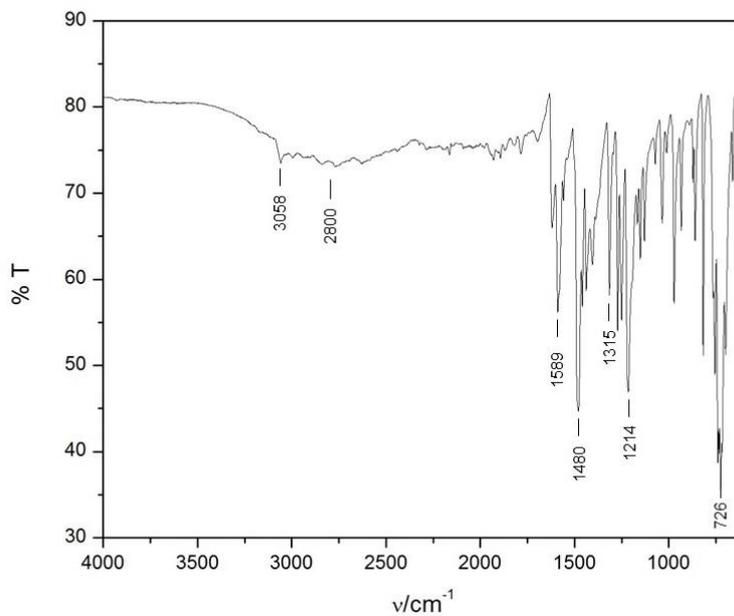
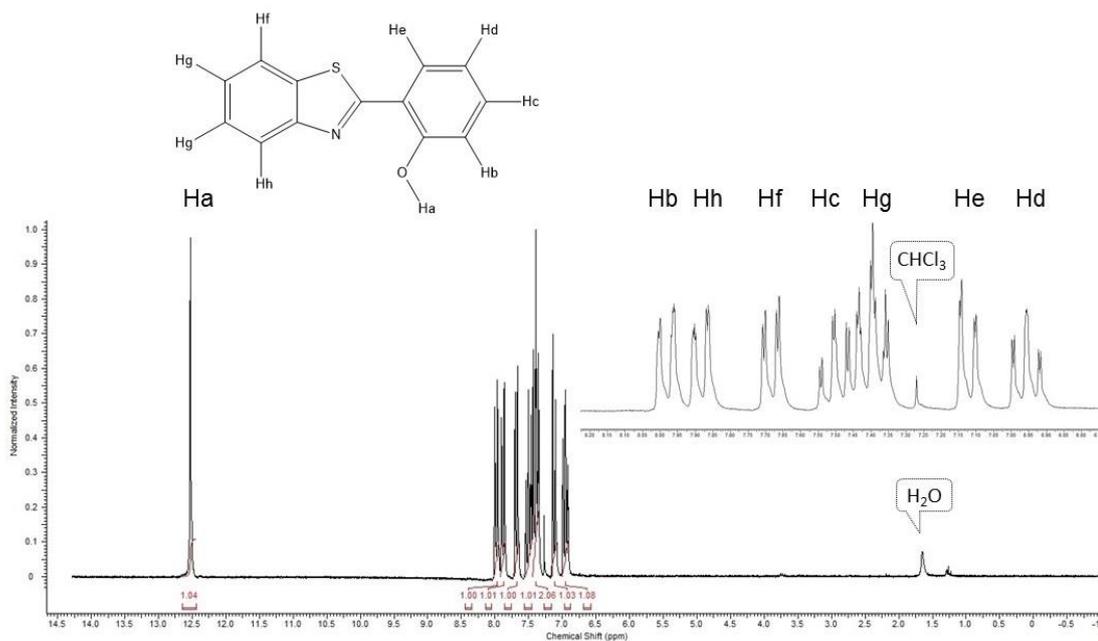


Figura 9. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT.



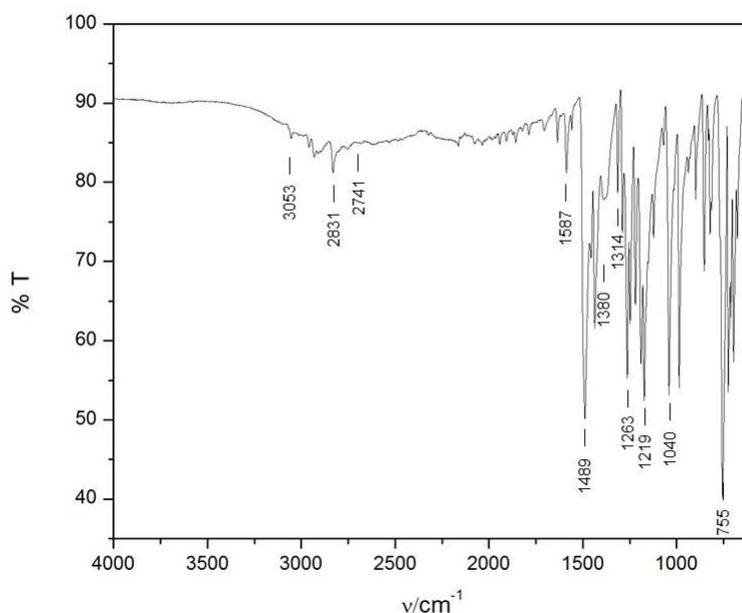
IR (ATR), em cm^{-1} : ν (C-Har) 3058, ν (O-H) 2800, ν (C=C) 1589 – 1480, ν (C-N) 1315, ν (C-O) 1214, δ (C-Har) 726.

Figura 10. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em CDCl_3 do composto HBT.



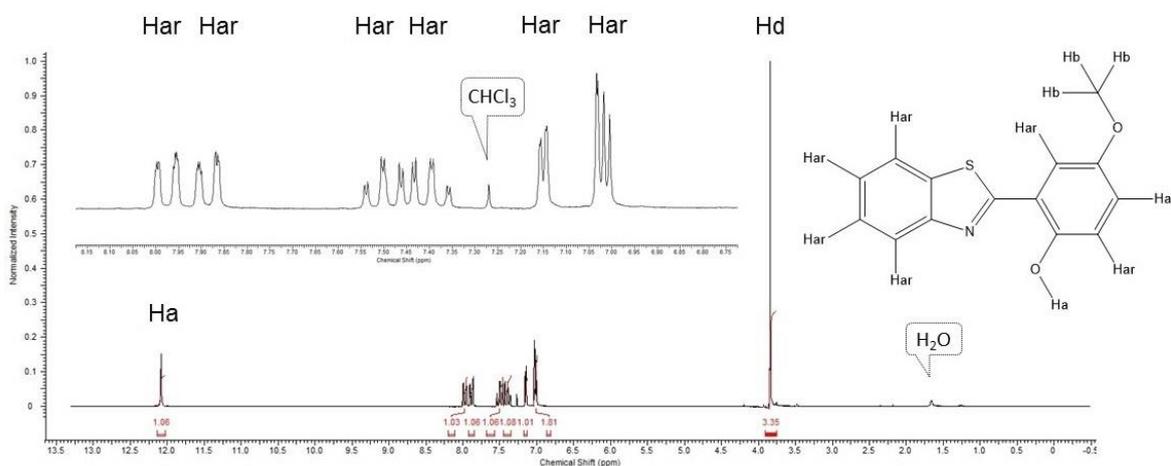
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 12,52 (s, 1H); 7,98 (dd, $J = 8$ e 2Hz, 1 H); 7,88 (dd, $J = 8$ e 2Hz, 1H); 7,68 (dd, $J = 8$ e 2Hz, 1H); 7,51 (td, $J = 8$ e 2Hz, 1H); 7,39 (tt, $J = 8$, 2 e 2Hz, 2H); 7,12 (dd, $J = 8$, 2 Hz, 1H); 6,96 (td, $J = 8$ e 2Hz, 1H)

Figura 11. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT- OCH_3 .



IR (ATR), em cm^{-1} : ν (C-Har) 3053, ν (C-H) 2831, ν (O-H) 2741, ν (C=C) 1587 – 1489, ν (C-H) 1380, ν (C-N) 1314, ν (C-O e C-O-C) 1263 – 1040, δ (C-Har) 755.

Figura 12. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em CDCl_3 do composto HBT- OCH_3 .



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 12,08 (s, 1H); 7,98 (dd, $J = 8\text{Hz}$, 1 H); 7,88 (dd, $J = 8\text{Hz}$, 1H); 7,50 (td, $J = 8$ e 2Hz , 1H); 7,39 (td, $J = 8$ e 2Hz , 1H); 7,15 (d, $J = 2\text{Hz}$, 1H); 7,03 (t, $J = 2\text{Hz}$, 2H); 3,84 (s, 3H)

O ligante HBT- NO_2 foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta em CHAKRABORTI *et al.* (2007).⁴⁴ A reação deve ocorrer de maneira semelhante a reação anterior, sem a presença de ácido como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante (Figura 13). A reação ocorre devido ao aquecimento, sendo que a etapa de oxidação acontece devido a presença de oxigênio. A reação possui uma única etapa, na qual ocorre a condensação do 2-aminotiofenol com o 2-hidroxi-5-nitro-benzaldeído para a formação do produto **3c** (HBT- NO_2).

Figura 13. Esquema da síntese dos ligantes HBT- NO_2 .

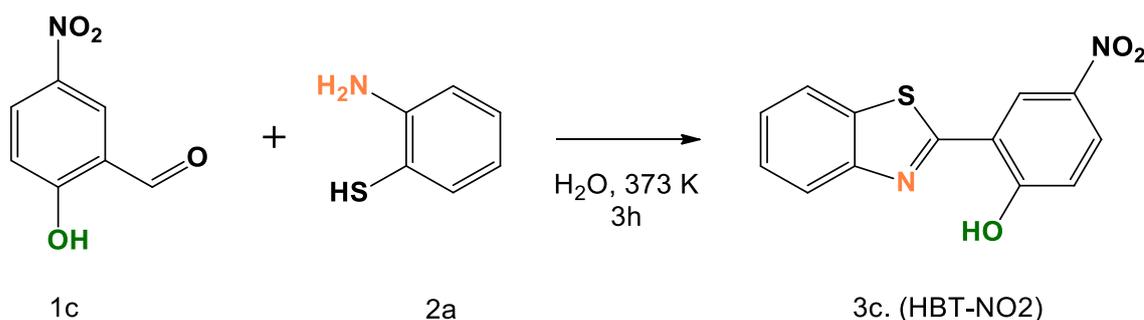
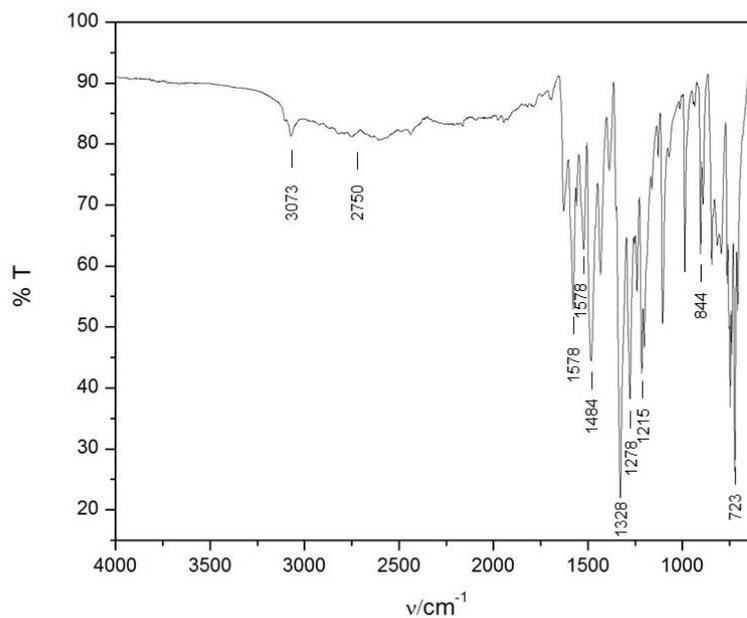
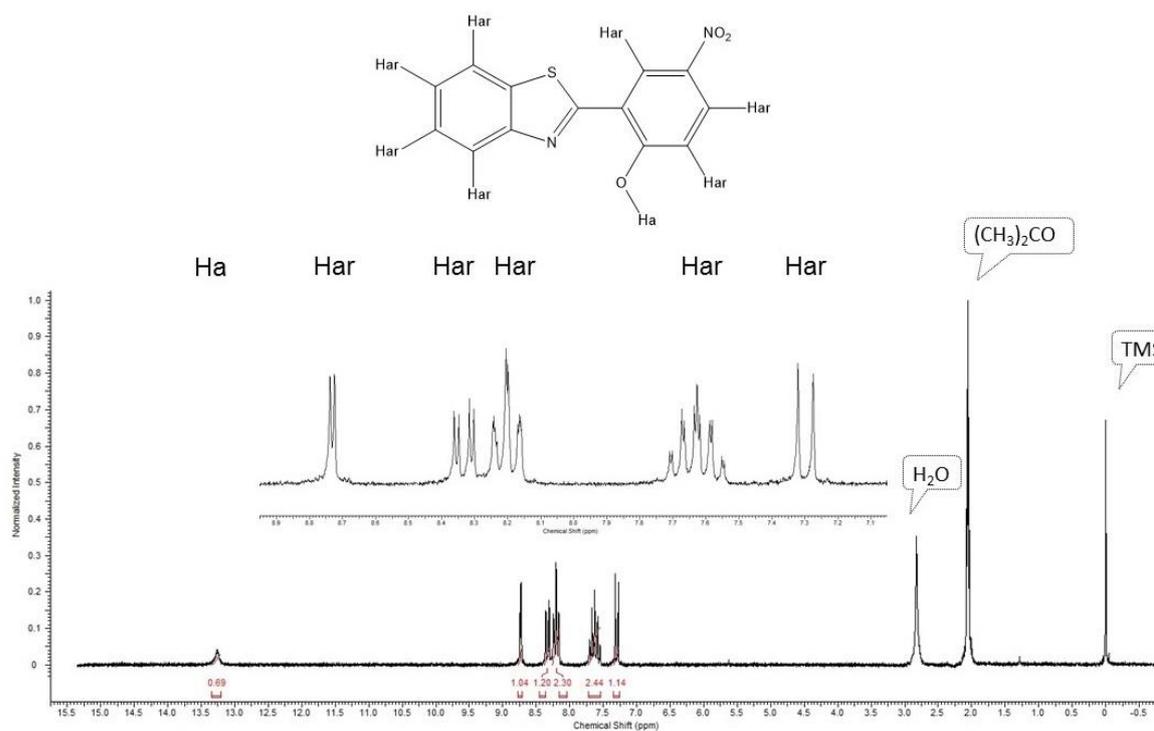


Figura 14. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT-NO₂.



IR (ATR), em cm⁻¹: ν (C-Har) 3073, ν (O-H) 2750, ν (C=C) 1578 – 1484, ν (N=O) 1524-1328, ν (C-N) 1278, ν (C-O) 1215, ν (C-N) 844, δ (C-Har) 723.

Figura 15. Espectro de ¹H NMR em 200 MHz em acetona-D₆ do composto HBT-NO₂.



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 13,26 (s, 1H); 8,73 (d, $J = 2$ Hz, 1 H); 8,34 (dd, $J = 10$ e 2 Hz, 1H); 8,20 (m, 2H); 7,63 (m, 2H); 7,30 (d, $J = 10$ Hz, 1H).

Por fim, o ligante HBT-NCH₃ foi sintetizado de acordo com o esquema mostrado na Figura 16. A reação ocorreu em uma única etapa por hidrogenação catalítica, na qual houve a redução/metilação do grupo nitro do composto **3c**, levando a formação de **3d** (HBT-NCH₃).

Figura 16. Esquema da síntese dos ligantes HBT-NCH₃.

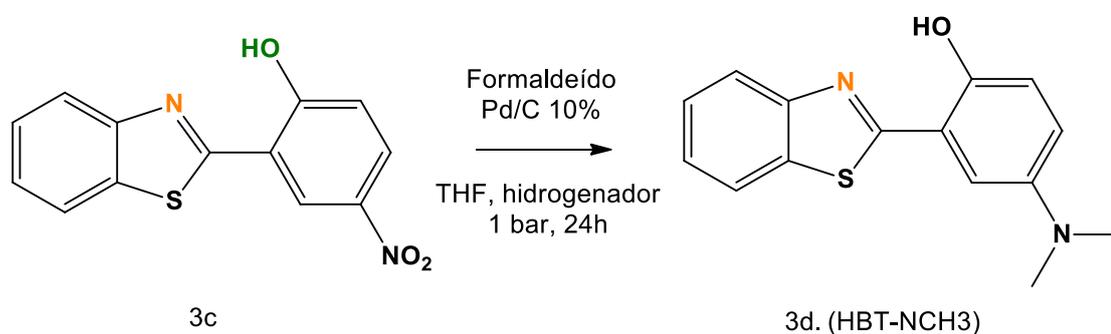
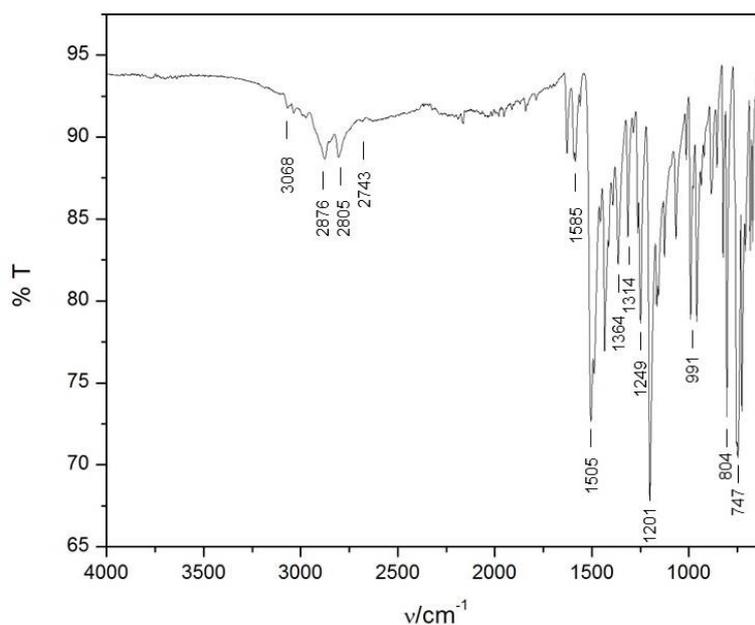
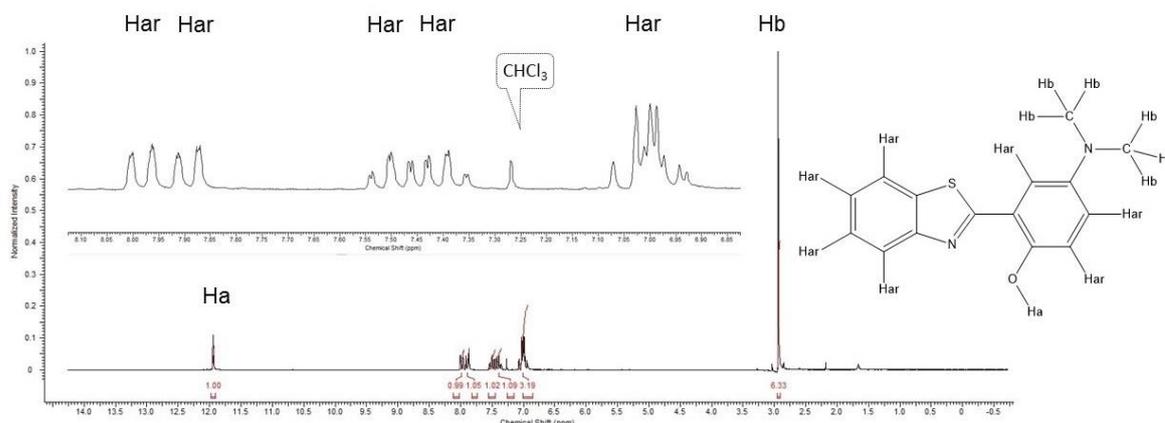


Figura 17. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o HBT-NCH₃



IR (ATR), em cm^{-1} : ν (C-Har) 3068, ν (C-Hal) 2876-2805, ν (O-H) 2743, ν (C=C) 1585 – 1505, ν (C-Nal) 1314, ν (C-Nar) 1249, ν (C-O) 1201, ν (C-N) 844, δ (C-Har) 747.

Figura 18. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em CDCl_3 do composto HBT-NCH₃.

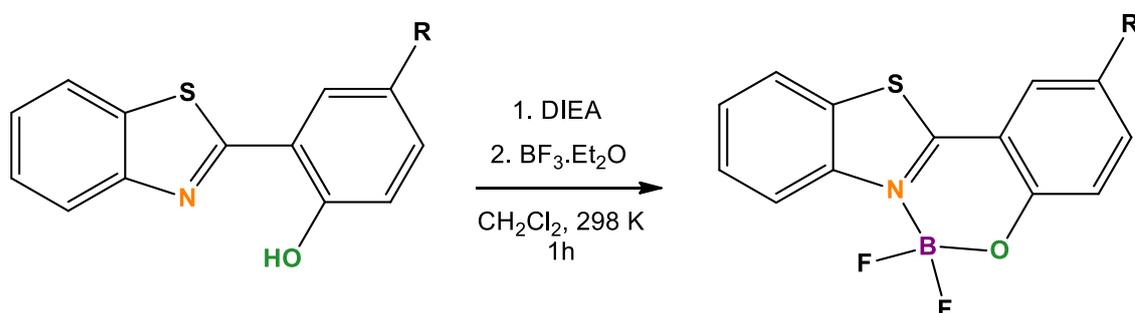


^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 11,94 (s, 1H); 7,98 (d, J = 8 Hz, 1 H); 7,98 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,50 (td, J = 8 e 2 Hz, 1H); 7,39 (td, J = 8 e 2 Hz, 2H); 7,00 (m, 3H); 2,94 (s, 6H).

4.3.2 Síntese dos complexos de B(III)

Os complexos de B(III) foram preparados de acordo com a metodologia proposta por MASSUE *et al.* (2012) e LI *et al.* (2014) (Figura 19).^{30,32} Nesta metodologia o hidroxibenzotiazol correspondente (1,0 mmol) e N,N'-diisopropiletilamina (DIPEA, seca) (0,25 mL) foram dissolvidos em diclorometano seco (10,0 mL) em um balão de duas bocas, equipado com agitador magnético sob atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio). A seguir o éter dietílico de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (1,0 mL) foi adicionado gota a gota na solução e a reação ficou sob agitação à temperatura ambiente durante uma hora. O sólido resultante foi filtrado e lavado com diclorometano gelado. O produto bruto foi purificado por cristalização em diclorometano.

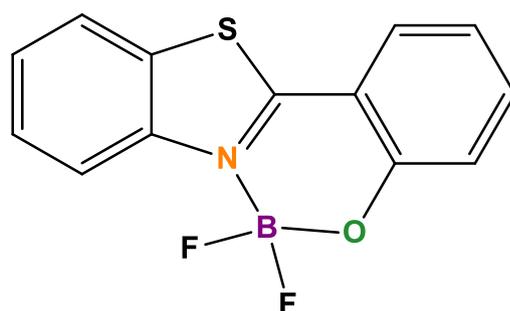
Figura 19. Esquema da síntese dos complexos de B(III) com os respectivos ligantes benzotiazóis.



R = H - 3a;
 R = OCH₃ - 3b;
 R = NO₂ - 3c;
 R = N(CH₃)₂ - 3d;

R = H - 1;
 R = OCH₃ - 2;
 R = NO₂ - 3;
 R = N(CH₃)₂ - 4;

HBT-FB (1)



Sólido amarelo pálido. Rendimento de 77 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂/nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹)
 1) 362 (26.484), 314 (20.881), 301 (21.619). IR (ATR), em cm⁻¹: ν (C-Har) 3099, ν (C=C) 1567 – 1482, ν (C-N) 1283, ν (B-F) 1066, δ (C-Har) 750. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 8,40 (d, J = 8Hz, 1H); 7,92 (d, J = 8Hz, 1H); 7,68 (m, 2H); 7,57 (m, 2H); 7,21 (d, J = 8Hz, 1H); 7,03 (t, J = 8Hz, 1H).

Figura 20. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **1**.

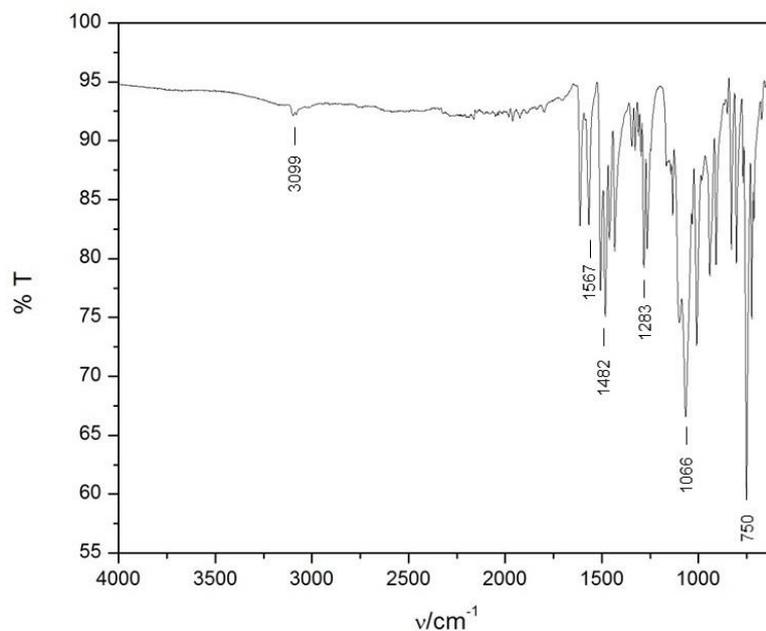
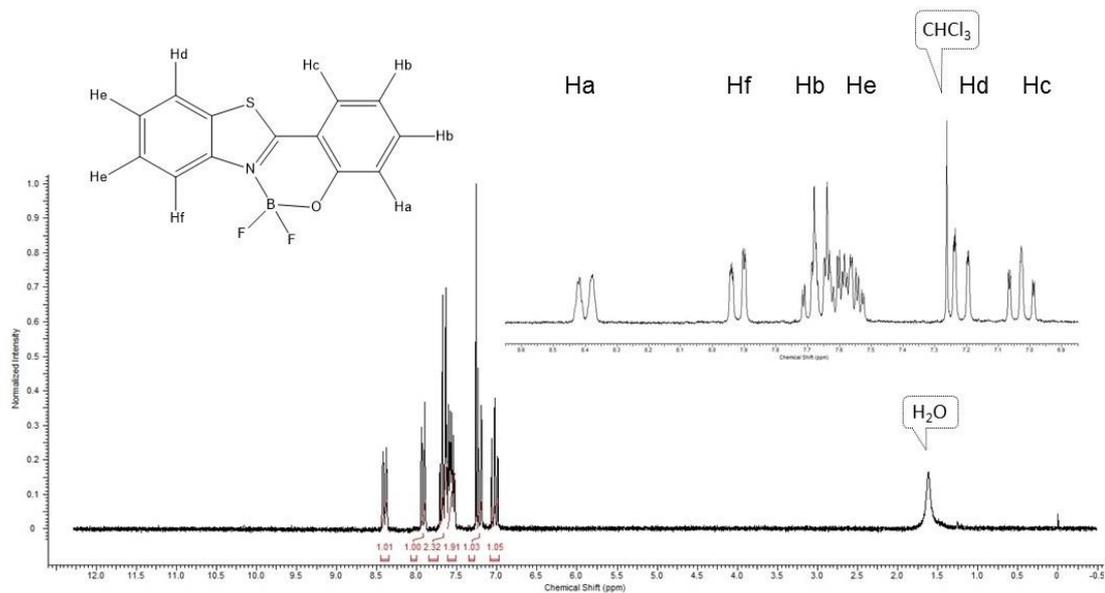
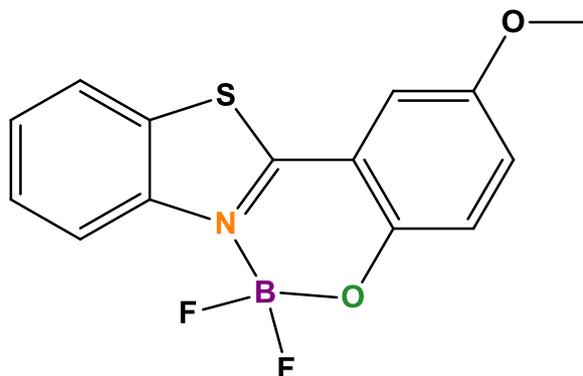


Figura 21. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em CDCl_3 do composto **1**.



HBT-OCH₃-FB (2)

Sólido verde. Rendimento 72 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂/nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) 397 (15.984), 310 (18.066). IR (ATR), em cm⁻¹: ν (C-Har) 3080, ν (C-H) 2844, ν (C=C) 1572-1485, ν (C-N) 1324, ν (C-O-C) 1266-1035, ν (B-F) 1060, δ (C-Har) 757. ¹H NMR (200 MHz, acetona-D₆) δ /ppm: 8,31 (d, J = 8Hz, 2H); 7,80 (t, J = 8 Hz, 1H); 7,71 (t, J = 8Hz, 1H); 7,35 (t, J = 2Hz, 1H), 7,32 (t, 2Hz, 1H); 7,11 (t, J = 4 Hz, 1H); 3,90 (s, 3H).

Figura 22. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **2**.

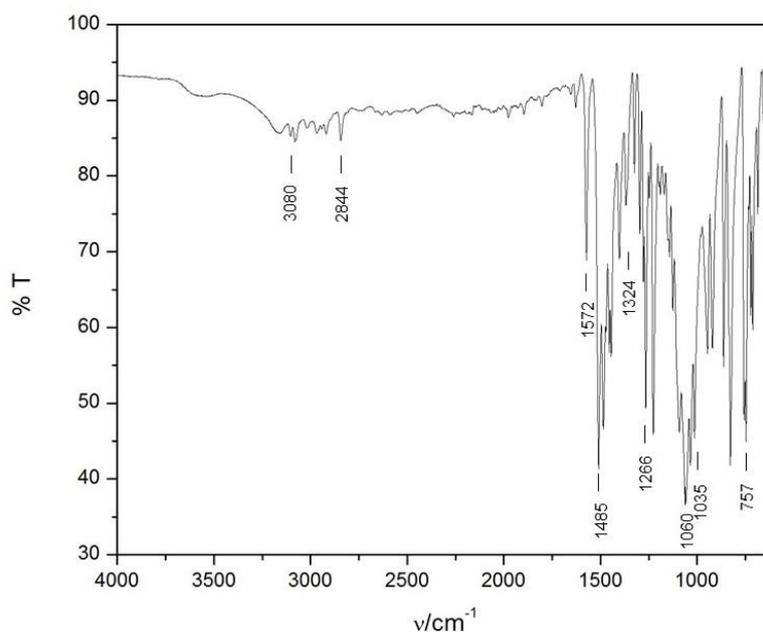
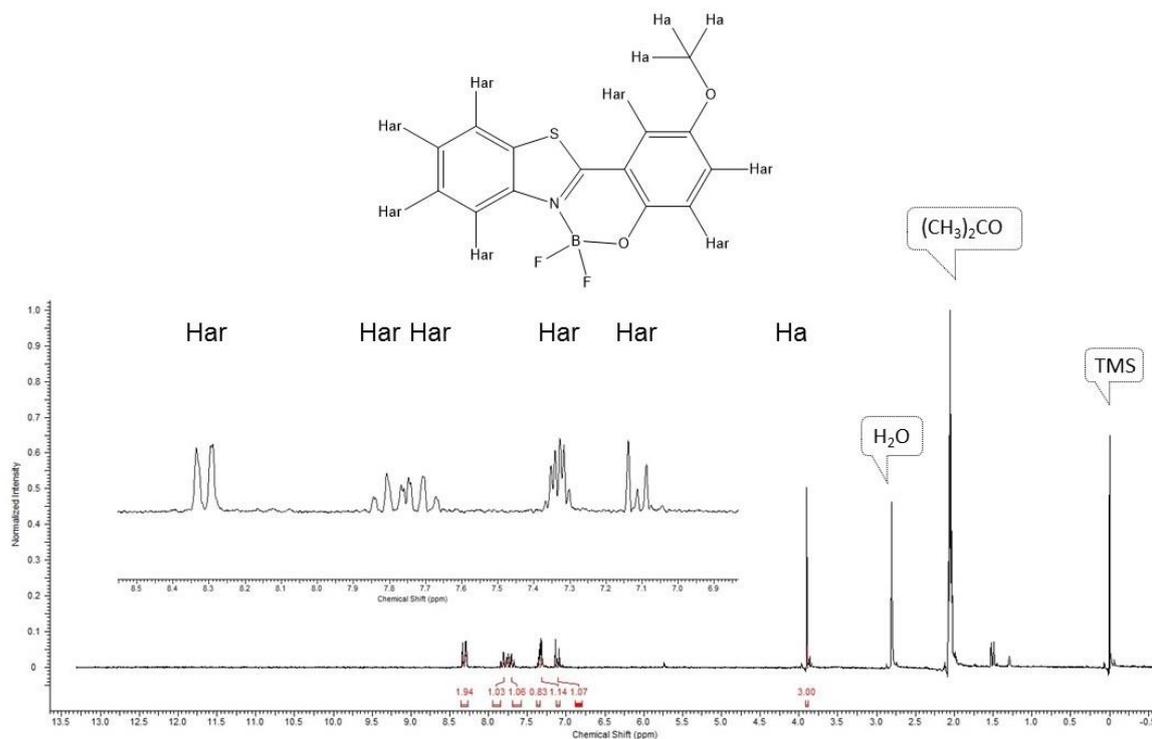
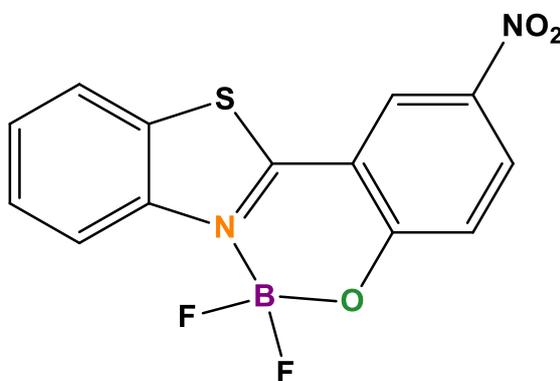


Figura 23. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em acetona- D_6 do composto **2**.

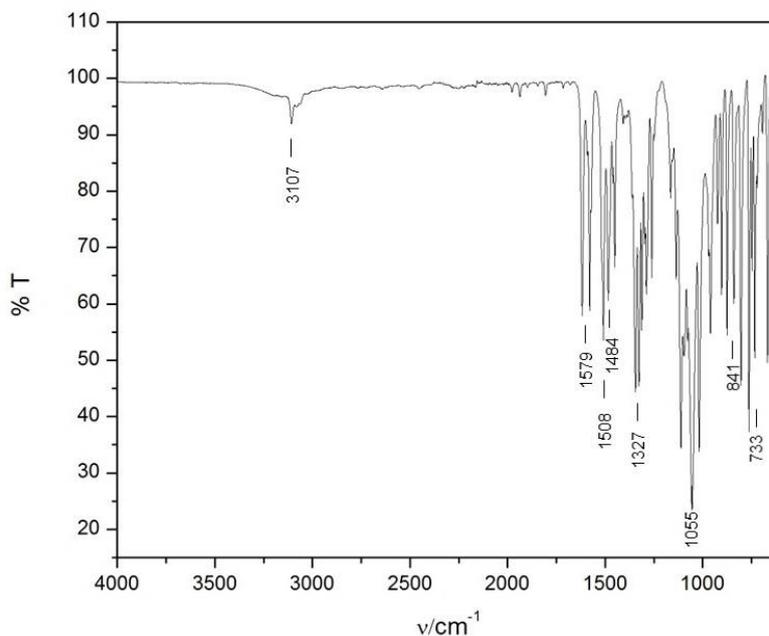


HBT- NO_2 -FB (3)

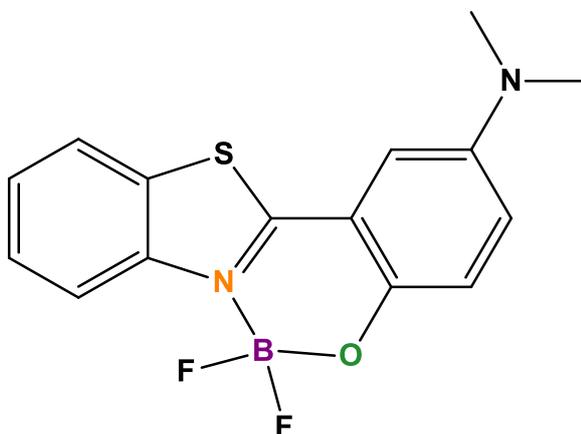


Sólido verde pálido. Rendimento 75%. $\lambda_{\text{máx}}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{nm}$ ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 356 (22.416), 293 (27.137). IR (ATR), em cm^{-1} : ν (C-Har) 3107, ν (C=C) 1579-1484, ν (N=O) 1508-1327, ν (B-F) 1055, ν (C-N) 841, δ (C-Har) 733.

Figura 24. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **3**.



HBT-NCH₃-FB (4)



Sólido laranja pálido. Rendimento 73%. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂/nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) 456 (485), 336 (19.271), 280 (43.658). IR (ATR), em cm⁻¹: ν (C-Hal). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 8,35 (m, 3H); 8,07 (dd, J = 10 e 2Hz, 1H); 7,85 (m, 1H); 7,75 (m, 1H); 7,35 (d, J = 10Hz, 1H); 3,58 (s, 6H).

Figura 25. Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **4**.

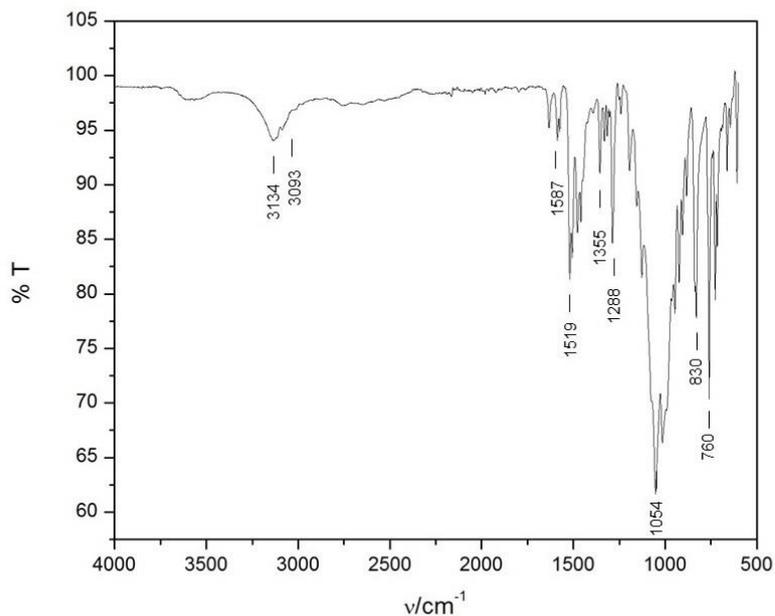
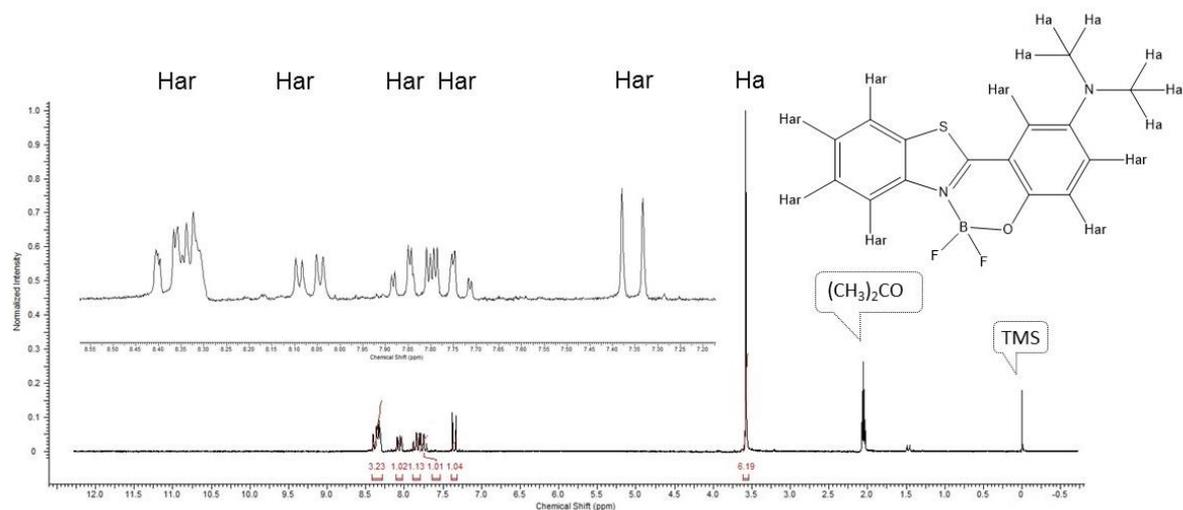


Figura 26. Espectro de ^1H NMR em 200 MHz em acetona- D_6 do composto **4**.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos complexos de B(III)

A síntese dos complexos de boro(III) foi feita sob atmosfera inerte, a partir da solubilização do HBT correspondente em diclorometano seco em um balão de fundo redondo, seguido pela dissolução da base, DIPEA, e a adição de éter dietílico de trifluoreto de boro como fonte de B(III).³² Num primeiro momento ocorre a total dissolução do ligante, bastante solúvel em diclorometano, em seguida com a adição da base ocorre a desprotonação do grupo fenol da molécula. Posteriormente mediante a adição da fonte de B(III), o oxigênio com carga negativa funciona como uma base de Lewis deslocando o éter dietílico, que é uma base fraca e por isso um bom grupo de saída. Em seguida o átomo de nitrogênio, uma base de Lewis melhor que o fluoreto, desloca um flúor. Como átomo de boro possui configuração de valência $2s^2 2p^1$, o mesmo adquire alta estabilidade fazendo quatro ligações. Assim, a reação é feita sob atmosfera inerte saturada com argônio (ou nitrogênio), e em diclorometano seco para evitar a presença de oxigênio e principalmente de água, que pode deslocar o éter dietílico ligando-se fortemente ao boro.^{45, 46}

5.2 Caracterização com complexos de B(III)

5.2.1 Espectrofotometria na região do IR

A espectroscopia na região do IR foi utilizada como uma análise preliminar, mostrando-se útil para uma caracterização inicial, para os quatro ligantes estudados foi possível identificar picos característicos nos respectivos espectros de IR (Figuras 9, 11, 14 e 17). Para todos foi possível observar uma banda bastante alargada e pouco intensa na região de $2800 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibração da ligação O-H. O fato de a banda apresentar esse perfil indica a ocorrência de uma ligação de hidrogênio intramolecular bastante forte.⁴⁷

Os complexos estudados apresentaram um espectro vibracional típico, com vibrações correspondentes a cada ligante coordenado (Figuras 20, 22, 24 e 25). Os complexos analisados apresentaram bandas na região de $1580 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ associados as vibrações C=C do anel aromático dos ligantes complexados. Também

é possível observar a ausência da banda associada a vibração da ligação O-H nos complexos em 2750 cm^{-1} em relação aos ligantes, um forte indício de que ocorreu a formação do complexo. Outra indicação para a formação do complexo é a presença de uma banda forte na região de 1050 cm^{-1} , típica de vibração B-F.⁴⁸ Também é possível identificar bandas típicas das vibrações dos grupos substituintes para os diferentes ligantes.

5.2.2 Espectrometria de NMR

A partir dos espectros de ^1H NMR é possível obter mais informações estruturais em relação aos espectros de IR, pois a partir deles podem ser obtidos, além dos deslocamentos químicos (δH em ppm), o número de átomos de hidrogênio presentes na molécula. Esta técnica se baseia na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos dos átomos, sendo que o espectro é obtido devido aos diferentes efeitos de blindagem sofridos por átomos de hidrogênio quimicamente diferente.⁴⁷

Os ligantes sintetizados tiveram seus respectivos espectros de NMR obtidos (Figuras 10, 12, 15 e 18), para todos eles os espectros mostraram-se em acordo com a estrutura esperada para as moléculas, a partir das integrais dos hidrogênios e de suas posições no espectro. É importante observar que para os ligantes os espectros mostraram um hidrogênio singleto em torno de 12 -13 ppm referente ao grupo O-H da molécula e os respectivos hidrogênios aromáticos que aparecem na região de 6,5 – 8,5 ppm. Para os ligantes HBT-OCH₃ e HBT-NCH₃ também é possível observar hidrogênios singleto pertencentes aos grupos substituintes metóxi e dimetilamino respectivamente.

Para os complexos **1**, **2** e **4** também foram obtidos os espectros de NMR correspondentes (Figuras 21, 23 e 26). A partir dos espectros foi possível avaliar a formação do complexo de B(III) observando o desaparecimento do hidrogênio singleto na região de 12 - 13 ppm.³⁰ Para os complexos, do mesmo modo que nos ligantes, os hidrogênios aromáticos aparecem na região de 6,5 – 8,5 ppm e para os ligantes HBT-OCH₃ e HBT-NCH₃ é possível observar hidrogênios singleto pertencentes aos grupos substituintes metóxi e dimetilamino respectivamente. Para o complexo **3** não foi possível obter um espectro de NMR adequado para análise dos hidrogênios, já que a solubilidade do mesmo foi bastante baixa nos solventes deuterados disponíveis para

análise. No entanto, foi possível obter sua estrutura por meio de difratometria de raios-X.

5.2.3 Espectrometria de raios-X

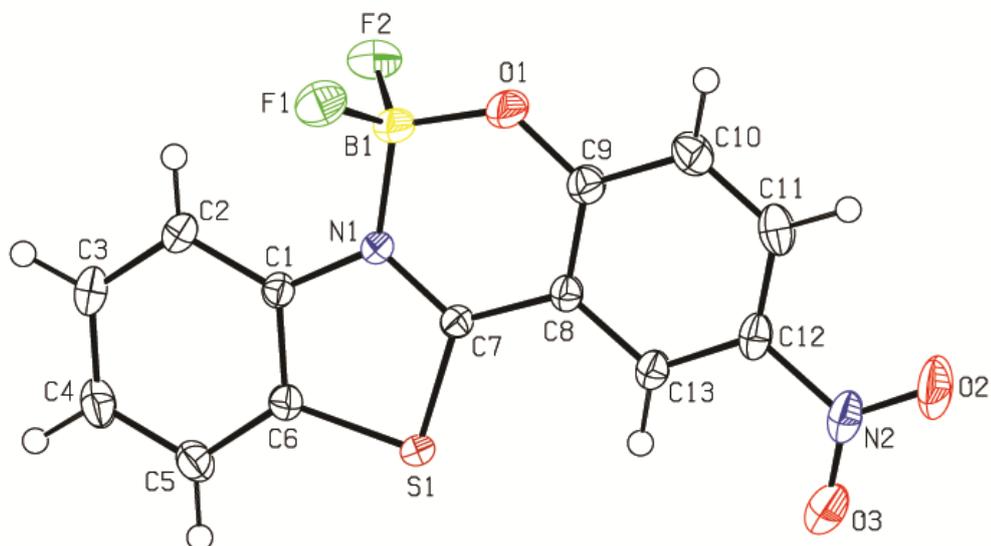
Para o complexo **3** pode-se utilizar a difratometria de raios-X para confirmação de sua estrutura, já que foram obtidos cristais adequados para análise a partir da recristalização em diclorometano. As distâncias e ângulos de ligação selecionados para o complexo **3** estão na Tabela 2 e os dados cristalográficos do refinamento da estrutura dos complexos nas Tabelas 10 e 11 do Apêndice I.

Tabela 2. Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para o complexo **3**.

Ligação	Comprimento / Å	Ângulo	Valor / °
B1-F1	1,376(2)	F1-B1-F2	111,09(13)
B1-F2	1,383(2)	O1-B1-F1	109,77(14)
B1-O1	1,462(2)	O1-B1-N1	110,35(12)
B1-N1	1,573(2)	F2-B1-N1	107,40(13)
N1-C7	1,324(16)	O1-B1-F2	109,91(14)
C7-S1	1,715(14)	F1-B1-N1	108,28(13)
C11-C12	1,390(2)	O2-N2-O3	123,44(14)

O complexo **3** cristaliza na forma de monocristais esverdeados pertencentes ao sistema Monoclínico e grupo especial P 21/n (Figura 27). A análise por difração de raios-X mostrou que o B(III) encontra-se tetracoordenado aos átomos N1 e O2 do ligante e aos átomos F1 e F2 em uma geometria tetraédrica distorcida o que pode ser atribuído a partir dos valores dos ângulos de ligação ao redor do átomo de boro, que estão próximos a 109°, que é o ângulo para um tetraedro perfeito. Isso pode também ser mensurado através do ângulo diedro entre os planos formados pelas ligações F1-B1-F2 e N1-B1-O1 de 119°, que para um tetraedro perfeito é de 90°. Os ângulos e comprimentos de ligação ao redor do átomo de boro são similares aos encontrados na literatura para complexos de boro com ligantes coordenados por átomos de nitrogênio e oxigênio.^{28, 30, 32}

Figura 27. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **3**. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.



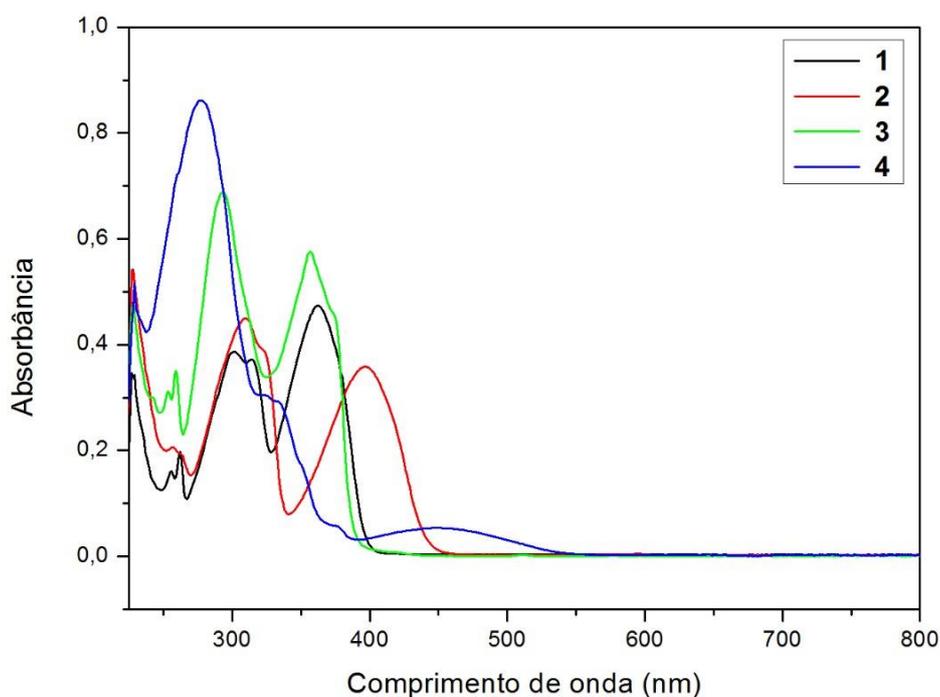
5.2.4 Espectrometria na região do UV-Vis

Podem ser obtidas informações adicionais a respeito dos complexos a partir de seus espectros eletrônicos. Como o boro é um elemento da segunda série de transição não são esperadas bandas referentes a transferência de carga do ligante para o boro, já que seus orbitais se encontram totalmente preenchidos. No entanto, apresentam bandas que correspondem a transferência de carga intraligante, que apresentaram altos valores de ϵ .

Na análise de absorção para os complexos de B(III) foram obtidos espectros em diclorometano e em filme, à temperatura ambiente, na região de 200 a 800 nm. Os resultados obtidos no espectro eletrônico em solução são apresentados na Tabela 3 e os respectivos espectros eletrônicos em solução estão na Figura 28.

Tabela 3. Dados dos espectros eletrônicos para os complexos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)
1	301 (21.619) 314 (20.881) 362 (26.484)
2	310 (18.066) 397 (15.984)
3	293 (27.137) 356 (22.416)
4	280 (43.658) 336 (19.271) 456 (485)

Figura 28. Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos **1** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), **2** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), **3** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e **4** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente.

O complexo **1** apresentou uma banda intensa em 362 nm ($\epsilon = 26.484 \text{ mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$) atribuída a uma transferência de carga intraligante, de um orbital com contribuição dos pares não ligantes isolados dos átomos de flúor e de orbitais π dos anéis do ligante (HOMO) \rightarrow orbital π^* dos anéis do ligante (LUMO). As bandas em 301 e 314 nm ($\epsilon = 21.619$ e $20.881 \text{ mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, respectivamente), apresentam-se quase sobrepostas e são atribuídas a transferências de carga intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada no ligante HBT.

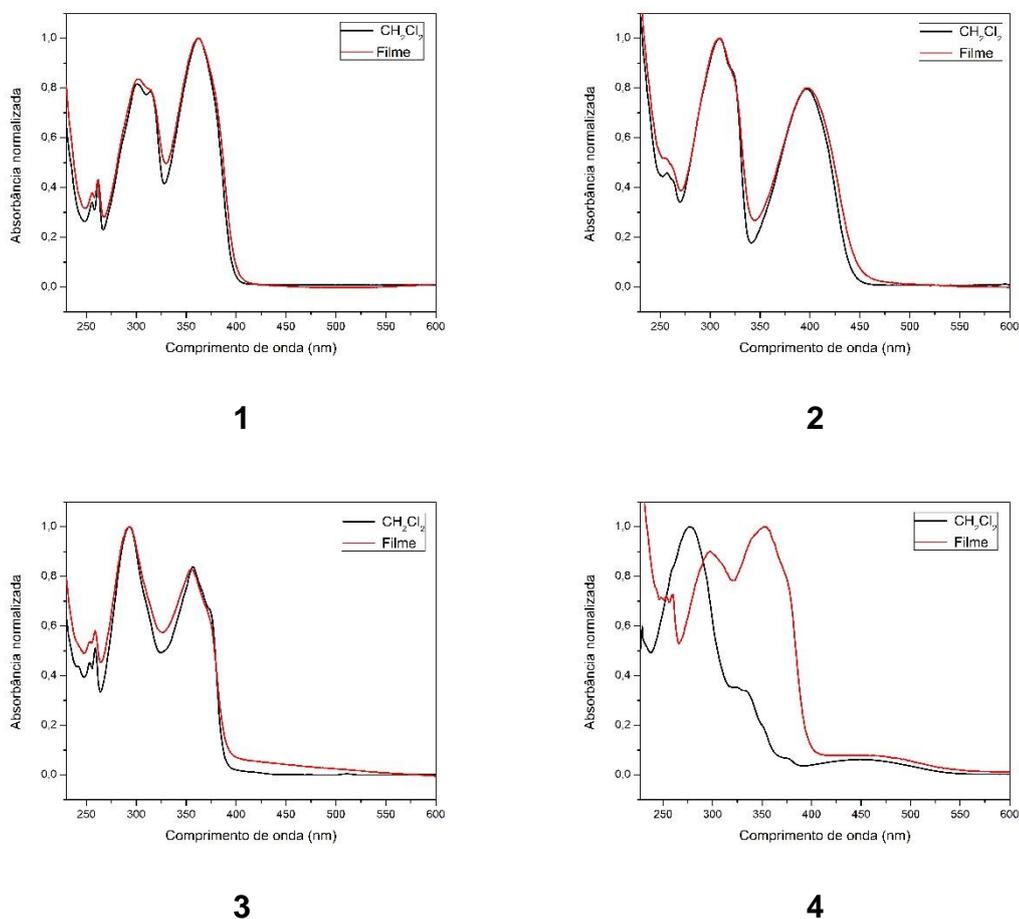
Para os complexos **2** e **4** as bandas de transferência de carga intraligante em 397 e 456 nm ($\epsilon = 15.984$ e $485 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, respectivamente), envolvem orbitais moleculares análogos aos do complexo **1**, com a diferença que o orbital molecular π para estes complexos está centrado apenas na porção fenol do ligante. Nota-se também que essas bandas apareceram em comprimentos de onda maiores que para o complexo **1**, o que é atribuído a natureza doadora dos substituintes nos ligantes destes complexos, que causam uma diminuição na diferença HOMO – LUMO, causado, em geral, pelo aumento a energia do orbital HOMO.⁴⁹

Já para o complexo **3**, a banda de transferência de carga intraligante em 356 nm ($\epsilon = 22.416 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), aparece em um comprimento de onda um pouco abaixo que para o complexo **1**. Neste caso, a natureza retiradora do substituinte nitro diminui a energia do orbital HOMO em relação ao complexo **1**, aumentando assim a diferença de energia HOMO-LUMO, no entanto como observado este fenômeno é pouco acentuado. As demais bandas observadas para os complexos **2**, **3** e **4** são atribuídas a processos de transferências de carga intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada nos ligantes.⁴⁹

Foram obtidos também os espectros de absorção dos complexos em filme. A princípio o preparo dos filmes foi testado gotejando uma solução do complexo em diclorometano sobre uma superfície de quartzo, mas após a evaporação do solvente os filmes formados mostraram-se muito opacos, impedindo a passagem de luz no equipamento, assim, os filmes foram preparados utilizando uma solução do complexo com uma matriz (PMMA, polimetilmetacrilato) na proporção de 1:10 em diclorometano.^{26, 50} A solução foi então gotejada sobre a superfície de quartzo, obtendo-se então um filme ideal para análise.

A Figura 29 mostra a comparação entre os espectros de UV-Vis em filme e em solução para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**. Não houve mudança significativa entre o espectro de absorção em filme e em solução para os complexos **1**, **2** e **3**, apenas um pequeno deslocamento batocrômico e uma pequena perda na resolução dos espectros. Já para o complexo **4**, houve um deslocamento batocrômico notável e aumento na resolução de uma banda que para o espectro em solução era apenas um ombro. Essa diferença entre os espectros em solução e estado sólido para o complexo **4** sugere que existe uma mudança de geometria no estado sólido, sendo necessários estudos subsequentes para que este efeito possa ser confirmado.

Figura 29. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** em diclorometano e filme à temperatura ambiente.



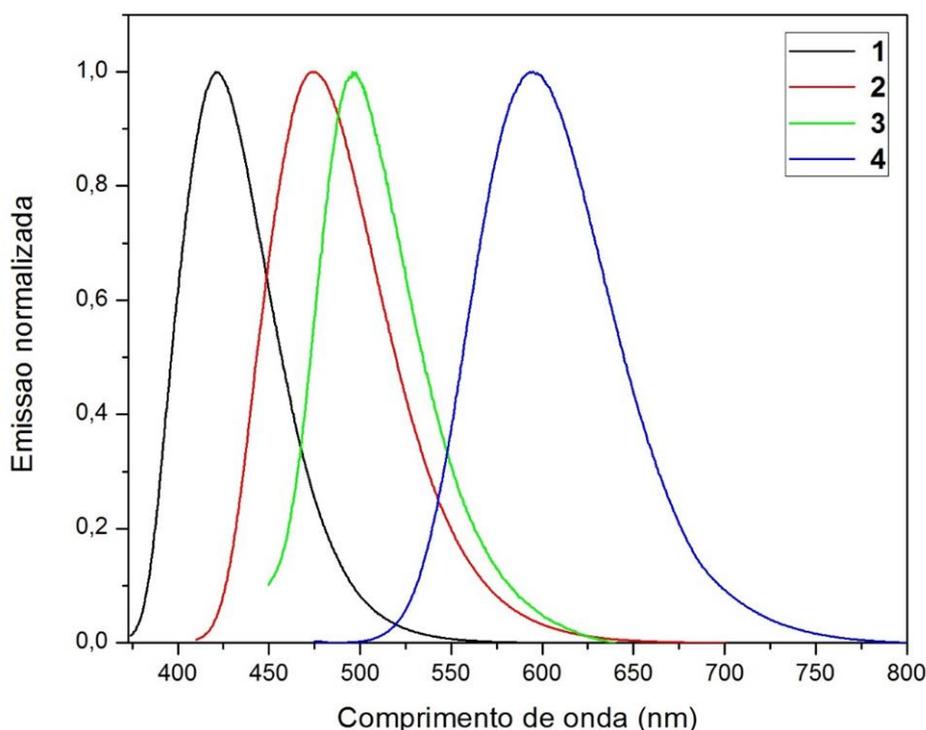
5.2.5 Espectroscopia de luminescência

Os experimentos de emissão foram realizados para observar o comportamento de emissão dos complexos, em solução de diclorometano sob atmosfera inerte (argônio). Todos os quatro complexos analisados apresentaram emissão na região do visível (Figura 30). Os comprimentos de onda de excitação, de emissão e o rendimento quântico estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Dados dos espectros de emissão dos complexos e rendimento quântico absoluto.

Complexo	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	ϕ
1	364	421	0,26
2	396	475	0,88
3	331	496	0,02
4	462	595	0,45

Figura 30. Sobreposição dos espectros de emissão na região do UV-Vis para os complexos **1** ($3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), **2** ($3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), **3** ($3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e **4** ($3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente.



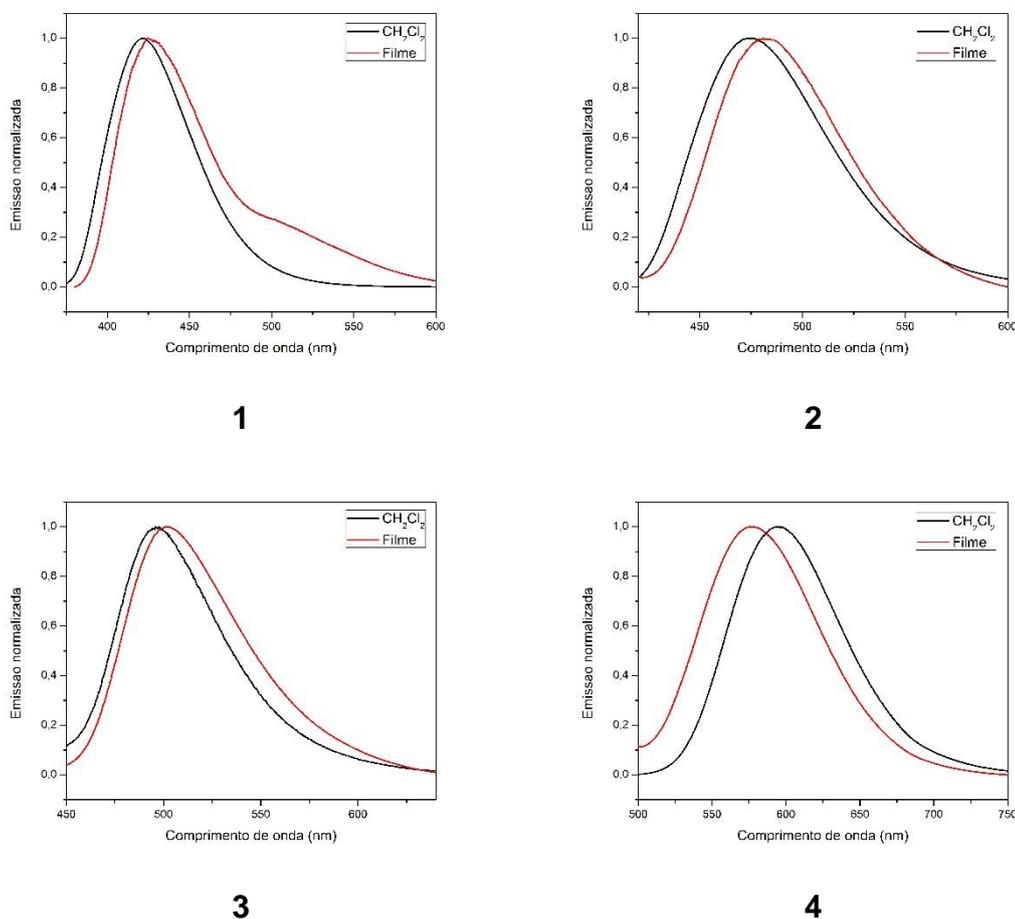
O complexo **3** apresentou um maior valor de deslocamento Stokes (165 nm), mostrando uma maior diferença entre a energia absorvida e emitida devido a processos de relaxação vibracional, enquanto o complexo **1** apresentou a menor valor de deslocamento Stokes (57 nm) dentre os quatro complexos.¹

Foi também, estudado o rendimento quântico para os complexos sintetizados. O complexo **1** apresentou um rendimento quântico de 0,23, que está de acordo com

os valores mencionados pela literatura.^{26, 34} O aumento do rendimento quântico do complexo **1** comparado ao do ligante HBT de 0,006, é atribuído à interrupção do processo ES IPT, que diminui a perda de energia por meio de processos de relaxação vibracional a partir da complexação do boro.³⁴ O complexo **2**, um complexo inédito, apresentou um valor de rendimento quântico bastante elevado, de 0,88, indicando uma alta eficiência de fótons emitidos por fótons absorvidos, que pode ser atribuída também a interrupção do processo ES IPT e indica a importância dos substituintes nas propriedades dos complexos. O complexo **3** apresentou um valor bastante baixo de rendimento quântico para esta classe de complexos de boro, este resultado é atribuído a presença do grupo nitro na molécula. O baixo rendimento pode estar associado à alta taxa de conversão interna (IC) $S_1 \rightarrow S_0$, que deve estar ligado à presença do grupo nitro.¹ Por fim, o complexo **4** apresentou um valor moderado de rendimento quântico, de 0,45, que também está de acordo com o valor encontrado na literatura.²⁶

Por fim, foi feita a emissão em filme dos complexos (Figura 31), o filme foi preparado da mesma maneira que para a medida do espectro de UV-Vis, exceto que os espectros de luminescências foram obtidos em superfície de vidro. A comparação entre os espectros para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**, mostra que não houve mudança significativa entre o espectro em solução e em filme. Como a estrutura dos complexos é bastante rígida, a perda de energia por decaimento não radiativo (ou relaxação vibracional) não apresenta um valor elevado em solução se comparado com o espectro em estado sólido. Em geral, as moléculas estão mais próximas em estado sólido, o que pode promover o auto *quenching* e devido as interações intermoleculares a banda de emissão no estado sólido se encontra levemente deslocada para maiores comprimentos de onda para os complexos **1**, **2** e **3**.³² O complexo **4** possui a banda de emissão deslocada para menores comprimento de onda, que sugere que no estado sólido a molécula possui menores perdas de energia devido a interações intermoleculares, isso pode ser atribuído ao PMMA utilizado para obter o filme, que acaba mantendo as moléculas mais afastadas, ou a uma mudança de geometria do estado sólido.^{26, 50}

Figura 31. Espectro de emissão dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** em CH_2Cl_2 e filme à temperatura ambiente.



5.2.6 Cálculos e correlações

Para um conhecimento mais completo acerca dos mecanismos de luminescência pelos quais é gerada a emissão dos complexos estudados foram efetuados cálculos da estrutura eletrônica dos mesmos. Isso foi feito devido ao pouco conhecimento disponível em relação aos fatores específicos que influenciam nos processos de emissão de maneira geral, mais especificamente para complexos de flúor-boro derivados dos ligantes HBT.

5.2.6.1 Cálculo das estruturas dos complexos

Todos os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA 3.0.3,³⁹ utilizando os funcionais de correlação e troca PW6B95 e CAM-B3LYP,

e foi utilizado o conjunto de funções de base do grupo do professor Ahlrichs DEF2-TZVP(-F).^{40, 41} Para os cálculos do estado singleto, foi utilizada a abordagem “*conductor-like screening model*” (COSMO) a fim de simular os efeitos de solvente, neste caso escolhido como diclorometano.⁴² O critério de convergência do SCF para a otimização das estruturas foi estabelecido como “*Tightopt*” em todos os casos para garantir o mínimo de erro nos resultados.

Para validação do método teórico utilizado em relação a alguma propriedade experimental, num primeiro momento se calculou a estrutura otimizada para o complexo **1**, e comparou-se com a estrutura obtida por difratometria de raios-X por LI *et. al.* (2014).³² Na Tabela 5 estão dispostos algumas distâncias e ângulos importantes calculados, e o erro percentual associado. O erro médio associado para este conjunto de dados foi de 1,01 %.

Tabela 5. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X obtida por LI *et. al.* (2014) e o complexo **1** (calculado).

Ligação / Å	Exp.	Calc.	Erro %	Ângulo / °	Exp.	Calc.	Erro %
B1-F1	1,381	1,377	0,29	F1-B1-F2	110,5	112,3	1,63
B1-F2	1,375	1,377	0,15	O1-B1-F1	109,7	110,9	1,09
B1-O1	1,445	1,457	0,83	O1-B1-N1	109,3	108,5	0,73
B1-N1	1,592	1,593	0,06	F2-B1-N1	109,3	107,3	1,83
N1-C7	1,325	1,311	1,06	O1-B1-F2	111,9	111,4	0,45
S1-C7	1,723	1,728	0,29	F1-B1-N1	109,0	106,1	2,66
C11-C12	1,418	1,396	1,55				

Também foi feita a comparação da estrutura de raios-X obtida para o complexo **3** com a estrutura calculada. Na Tabela 6 estão dispostos algumas distâncias e ângulos importantes calculados, e o erro percentual associado. O erro médio associado para este conjunto de dados foi de 0,76 %.

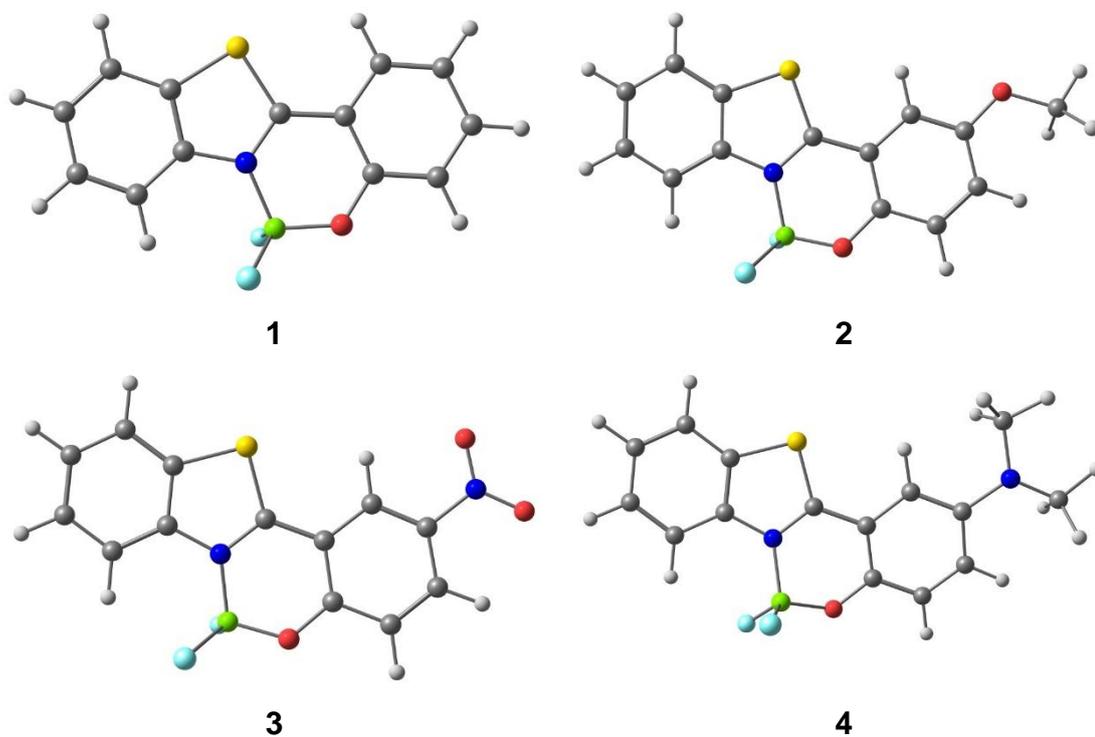
Tabela 6. Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e o complexo **3** (calculado).

Ligação / Å	Exp.	Calc.	erro %l	Ângulo / °	Exp.	Calc.	erro %l
B1-F1	1,376	1,366	0,73	F1-B1-F2	111,1	113,3	1,98
B1-F2	1,383	1,370	0,94	O1-B1-F1	109,8	109,8	0,04
B1-O1	1,462	1,460	0,14	O1-B1-N1	110,3	108,5	1,67
B1-N1	1,573	1,596	1,46	F2-B1-N1	107,4	107,1	0,24
N1-C7	1,324	1,310	1,06	O1-B1-F2	109,9	110,6	0,63
S1-C7	1,715	1,723	0,01	F1-B1-N1	108,3	107,3	0,90
C11-C12	1,390	1,392	0,14				

Após a otimização das estruturas, foram realizados cálculos de frequência para verificar se estas realmente representavam um mínimo de energia. Não foi obtida nenhuma frequência negativa, o que indica que as estruturas obtidas estão num mínimo de energia.

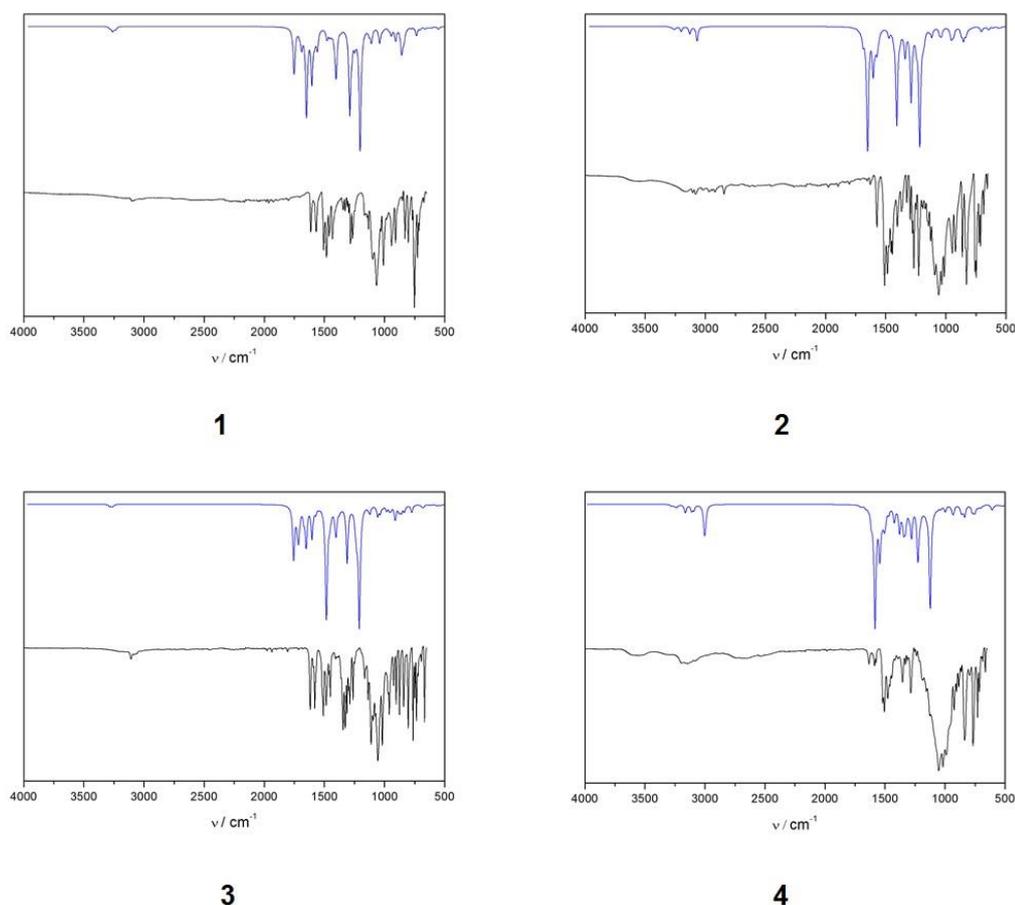
A figura gerada pelo programa Chemcraft a partir dos dados da estrutura otimizada dos complexos está na Figura 32.⁵¹

Figura 32. Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos 1, 2, 3 e 4.



Também foi possível obter o espectro de infravermelho simulado para os complexos, a partir do cálculo de frequência realizado, sendo bastante semelhantes aos espectros experimentais. A Figura 33 mostra o espectro calculado (linha azul) e o experimentalmente obtido (linha preta).

Figura 33. Infravermelho teórico (azul) e experimental (preto) dos complexos **1**, **2**, **3** e **4**, calculados a partir da estrutura otimizada.



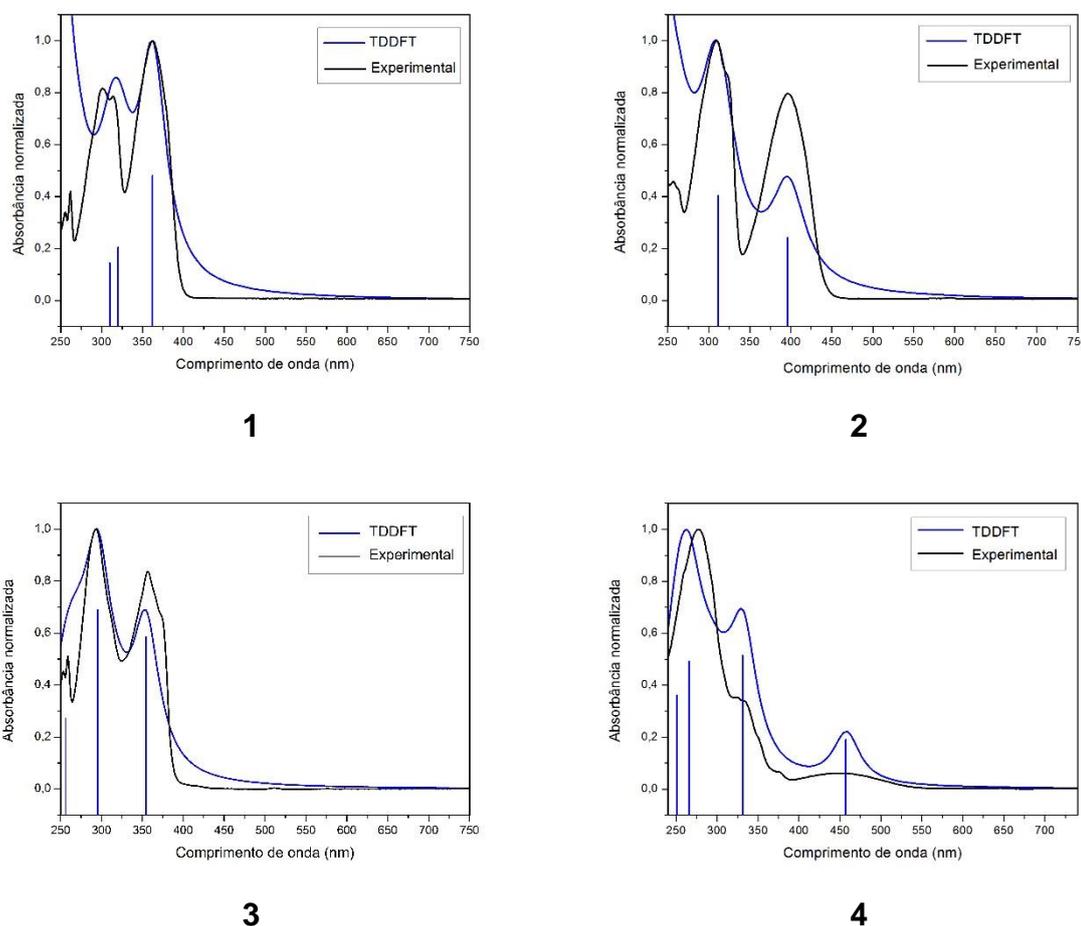
5.2.6.2 Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo

Para calcular as propriedades eletrônicas do estado singleto dos complexos, foi utilizada a DFT dependente do tempo (TD-DFT), baseado na estrutura otimizada utilizando o COSMO para simular os efeitos de solvente, escolhido como CH_2Cl_2 . Os valores para os máximos de absorção, força do oscilador e as configurações para as principais transições eletrônicas para o estado excitado do complexo são apresentados na Tabela 7. A comparação entre a curva de absorção Gaussiana ajustada e o espectro experimental obtido são mostrados na Figura 34. É importante destacar que todos os espectros eletrônicos obtidos a partir do cálculo foram deslocados em 50 nm (para maiores comprimentos de onda), pois o método utilizado é aproximado e, portanto, possui um erro associado. Como os estados excitados são semelhantes os gráficos foram deslocados por um valor igual, obtendo-se uma boa sobreposição entre os resultados teóricos e experimentais.

Tabela 7. Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.

Complexo	Transição eletrônica	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	f	Configuração	Atribuição
1	$S_0 \rightarrow S_1$	362	0.4861	HOMO \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_2$	321	0.2071	HOMO-1 \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_3$	310	0.1450	HOMO-2 \rightarrow LUMO	ILCT
2	$S_0 \rightarrow S_1$	397	0.2734	HOMO \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_2$	311	0.4539	HOMO-1 \rightarrow LUMO	ILCT
3	$S_0 \rightarrow S_2$	354	0.5602	HOMO \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_5$	295	0.6585	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	256	0.2609	HOMO-4 \rightarrow LUMO	ILCT
4	$S_0 \rightarrow S_1$	458	0.1950	HOMO \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_2$	332	0.5178	HOMO-1 \rightarrow LUMO	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_9$	266	0.4945	HOMO \rightarrow LUMO+5	ILCT
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	251	0.3642	HOMO \rightarrow LUMO+6	ILCT

Figura 34. Sobreposição entre a curva de absorção calculada e o espectro eletrônico obtido experimentalmente para os complexos. As barras azuis representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 7.



A banda de menor energia para os complexos é decorrente da transição de caráter ILCT, com contribuição de orbitais não ligantes e $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis. Para os quatro complexos o cálculo mostrou que a banda de menor energia é devida a uma transição HOMO \rightarrow LUMO, sendo que para os complexos **1** e **3** a parcela π do orbital HOMO (Tabela 8 e 9) está centrada em todo o ligante e para os complexos **2** e **4** está centrado apenas na parcela fenol do ligante, esse fenômeno é atribuído a presença dos grupos doadores, pois como a parcela fenol do ligante está recebendo densidade eletrônica acaba ficando mais energética que o restante da molécula, ou seja, aumentando assim a energia do orbital HOMO para os complexos contendo grupos doadores em relação aos complexos **1** e **3**. Ainda é possível notar que para todos existe contribuição de orbitais não ligantes centrados nos átomos de flúor, e para os

complexos **2** e **4** existe a contribuição de orbitais não ligantes dos átomos de oxigênio e nitrogênio respectivamente. As bandas de maior energia são, por sua vez, atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas no ligante. As atribuições foram feitas com o auxílio do plot das funções de onda obtidas a partir do cálculo. Os orbitais de fronteira para os complexos **1** e **2** estão dispostos na Tabela 8, e na Tabela 9 para os complexos **3** e **4**. Outros funcionais foram testados, mais os espectros obtidos tiveram maiores diferenças em relação ao experimental.

Tabela 8. Recorte do diagrama de orbitais moleculares e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção para os complexos **1** e **2**.

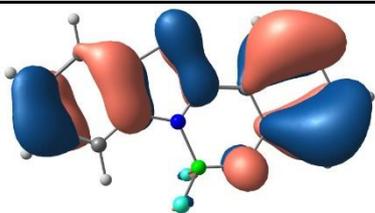
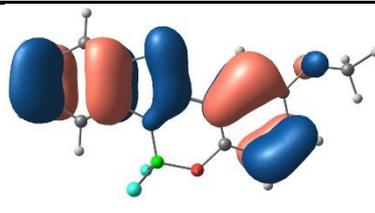
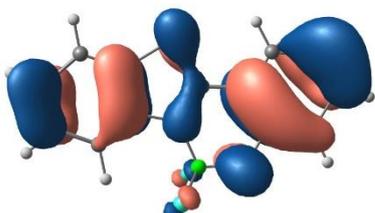
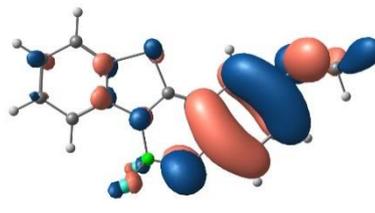
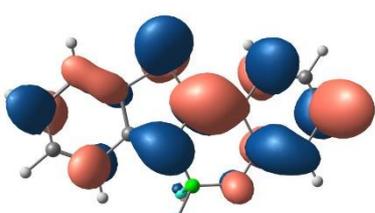
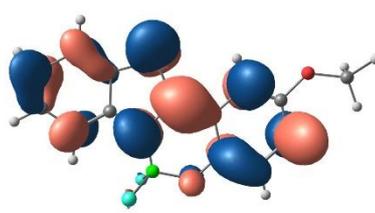
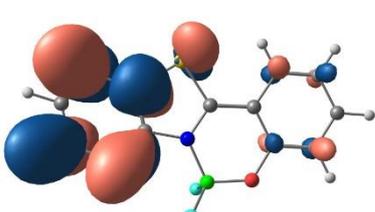
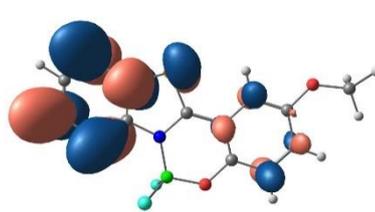
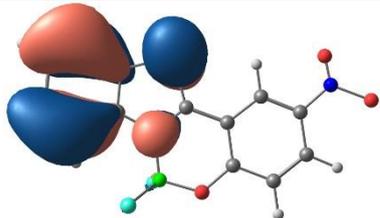
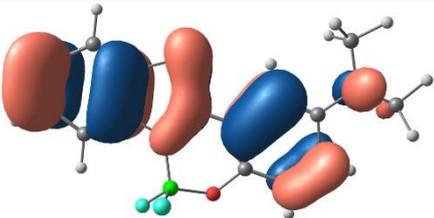
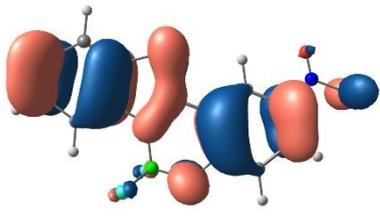
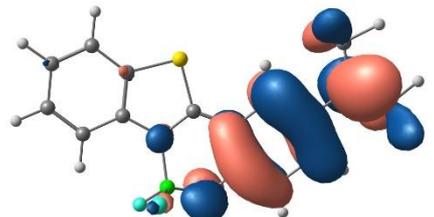
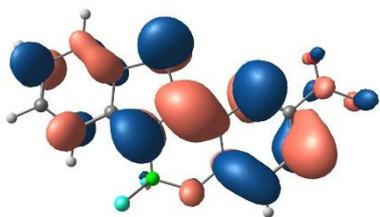
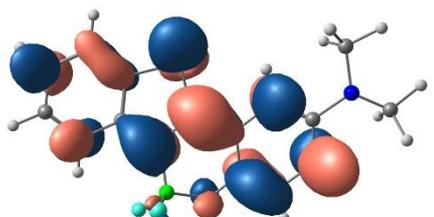
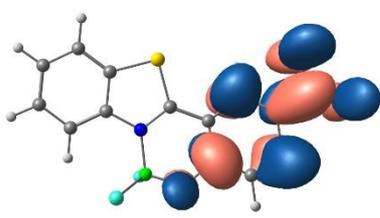
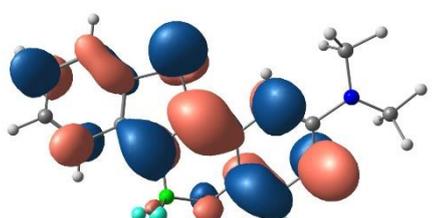
Orbital	1	2
HOMO-1		
HOMO		
LUMO		
LUMO+1		

Tabela 9. Recorte do diagrama de orbitais moleculares e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção para os complexos **3** e **4**.

Orbital	3	4
HOMO-1		
HOMO		
LUMO		
LUMO+1		

A partir do cálculo é obtido um número adimensional, denominado força de oscilador, que expressa a probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer, sendo, deste modo, proporcional ao coeficiente de absorção. Na Tabela 10 é mostrada a relação entre os valores obtidos para o coeficiente de absorção teórico e experimental das bandas ILCT de menor energia.

Tabela 10. Dados de correlação entre o coeficiente de absorção obtido utilizando a força de oscilador do TD-DFT e o coeficiente de absorção experimental em CH₂Cl₂.

COMPLEXO	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon^{\text{a}} / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	σ / cm^{-1}	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon^{\text{b}} / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$
1	362 (26.484)	3.873	362 (16.395)
2	397 (15.984)	4.021	397 (8.881)
3	356 (22.416)	3.781	354 (19.354)
4	456 (485)	6.085	458 (4.186)

^a Experimental

^b Calculado utilizando a força de oscilador $\epsilon = 1,3062974 \times 10^8 \times f \times \sigma^{-1}$

Os valores obtidos para coeficiente de absorção teórico diferem dos valores experimentais, sendo que o complexo **3** teve o valor teórico mais próximo do experimental. Para os complexos **1**, **2** e **3** o valor obtido para coeficiente de absorção foi menor que o experimental, e para o complexo **4** este valor foi maior.

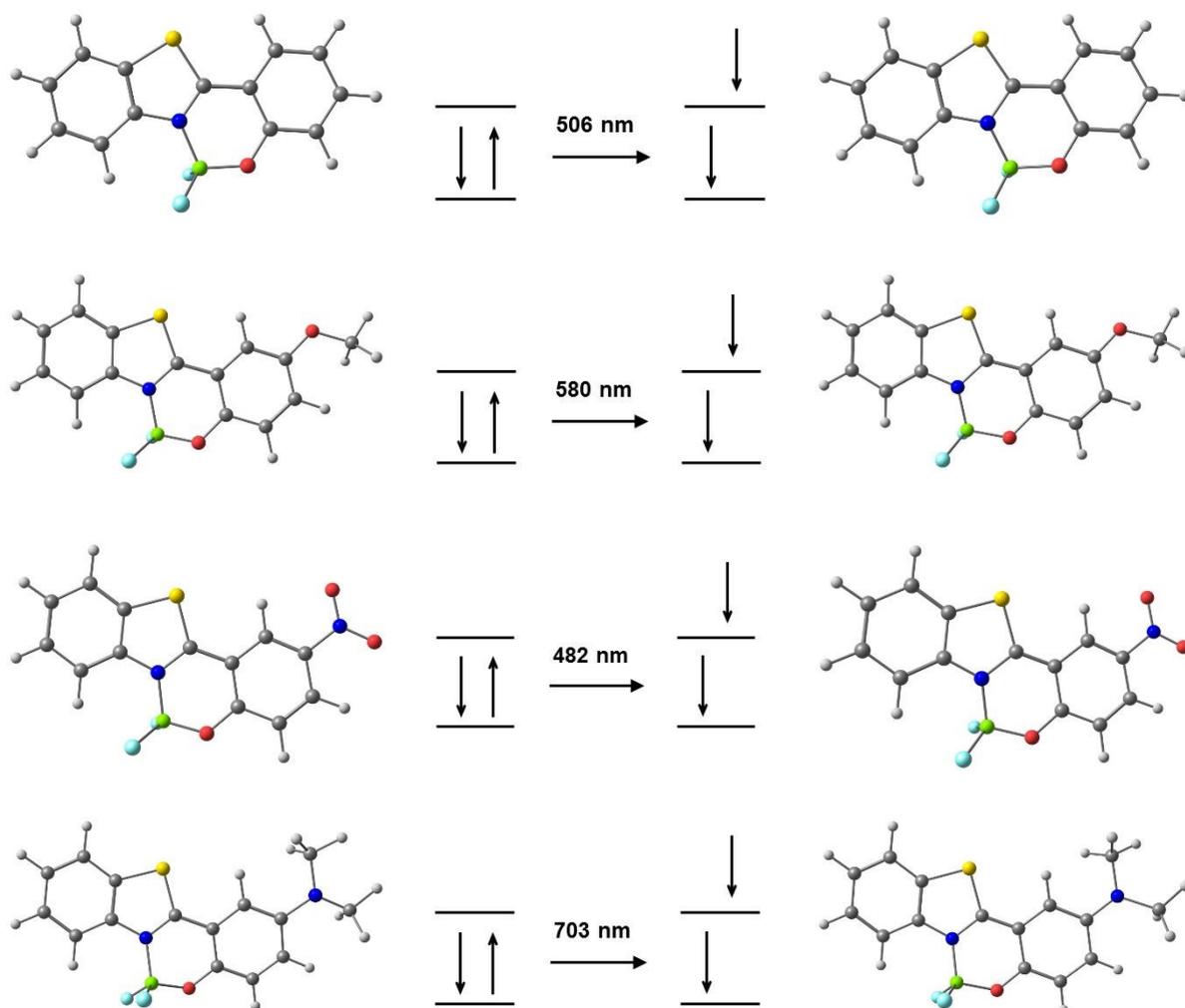
Os complexos **1** e **3** apresentaram valores de força de oscilador e de largura das bandas similares, obtendo-se assim valores de coeficiente de absorção próximos entre eles. Já os complexos **2** e **4** mostraram valores para força de oscilador próximos entre si, mas o complexo **4** teve um maior valor de largura da banda, e sendo coeficiente de absorção é inversamente proporcional a largura da banda, obteve-se um valor menor de coeficiente de absorção. Embora os valores obtidos a partir do cálculo tenham uma diferença significativa em relação aos valores teóricos é importante ressaltar que o método de cálculo utilizado é bastante simplificado para tal aplicação, no entanto com ele pode-se obter uma relação entre os valores de coeficiente de absorção, ou seja, é possível estimar quais complexos apresentam os maiores e menores valores para ϵ .

Por fim foi feita a otimização da estrutura do estado tripleto fundamental para os quatro complexos (Figura 35). É possível notar que não ocorre mudança significativa na estrutura do complexo no estado tripleto em relação ao estado singleto.

A partir da otimização da estrutura do estado tripleto também é possível obter uma comparação direta entre a energia do estado tripleto e o singleto fundamental. Assim, para o complexo **1** foi obtida uma diferença de energia de 506 nm, para o **2** de 580 nm, para o **3** de 482 nm e para o complexo **4** de 703 nm. Para os complexos **1**, **2** e **4** essa diferença de energia difere bastante das energias encontradas pelo espectro

de emissão experimental, o que é um indício de que a emissão não ocorre do estado tripleto, sendo assim uma emissão fluorescente. Já para o complexo **3** o valor obtido se aproxima bastante do encontrado através do espectro de emissão experimental, que é de 496 nm, neste caso é possível que este complexo tenha uma emissão a partir do estado tripleto, sendo neste caso uma emissão fosforescente. De qualquer forma, mais estudos seriam necessários para fazer tal afirmação, como por exemplo a medida do tempo de vida do estado excitado.

Figura 35. Estruturas otimizadas do estado singleto e tripleto juntamente com a diferença de energia entre os estados. As representações dos estados abaixo são ilustrações e não descrevem o estado real dos níveis de energia.



6 CONCLUSÃO

O ligante HBT e seus derivados foram obtidos com alto grau de pureza, o que foi confirmado por meio da caracterização através de IR e ^1H NMR. A partir dos ligantes, os quatro complexos de boro(III) foram sintetizados por meio de uma reação rápida e simples obtendo-se rendimentos satisfatórios, os produtos obtidos foram caracterizados por meio de técnicas espectrométricas e espectroscópicas e a estrutura para o complexo **3** foi resolvida por meio de difratometria de raios-X, obtendo-se dados consistentes com as propriedades apresentadas. Dois dos complexos sintetizados são inéditos, **2** e **3**.

Os complexos **1** e **4** mostraram propriedades correspondentes as encontradas na literatura. Sendo que ambos apresentaram emissão em comprimentos de onda na faixa do visível e mostraram bons rendimentos quânticos. O complexo **2** apresentou um alto valor de rendimento quântico, assim como emissão azul, o que o torna sua aplicação em dispositivos OLEDs bastante atrativa. Por fim o complexo **3** apresentou um rendimento quântico bastante baixo, devido possivelmente à presença do grupo nitro, que pode aumentar o processo de decaimento não radiativo, sendo necessários estudos adicionais para que isso seja comprovado.

Todos os complexos tiveram a estrutura otimizada, e verificada a partir da comparação dos espectros de infravermelho teóricos com os experimentais. Para os complexos **1** e **3** foi ainda possível efetuar a comparação com as estruturas de raios-X. A partir das estruturas, foram obtidos os respectivos espectros de UV-Vis e as bandas de absorção atribuídas. Também foram obtidas as estruturas do estado tripleto, que possibilitaram o cálculo da diferença de energia entre o estado singleto fundamental e o estado tripleto, a partir do qual foi possível obter um indicio de que a emissão para os complexos **1**, **2** e **4** ocorre do estado singleto, e para o complexo **3** possivelmente ocorre do estado tripleto. No entanto, para que este processo de emissão seja caracterizado se faz necessária a obtenção dos tempos de vida no estado excitado para os complexos.

Além disso, existe ainda a necessidade de outros métodos de caracterização e cálculos, como a medida das constantes de decaimento radiativo e não-radiativo e a obtenção dos espectros de emissão em diferentes temperaturas para melhor avaliar a possibilidade de fluorescência atrasada e por fim o rendimento quântico em estado

sólido a fim de se obter maiores informações sobre os complexos e verificar suas potencialidades para aplicação em OLEDs.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. 2 ed., Weinheim Wiley-VCH, 574p., 2012.
- ² MELHUIH, W. H. Nomenclature Symbols Units and their Usage in Spectrochemical Analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 56, p. 231-245, 1984.
- ³ FARIAS, G. **Síntese e caracterização de novos complexos luminescentes de Cu(I) para aplicação em OLEDs**. 2016. 81f. Trabalho de Conclusão de Curso em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- ⁴ MURTHY, K. V. R.; VIRK, H. S. Luminescence Phenomena: An Introduction. **Trans Tech Publications**, v. 347, p. 1-34, 2014.
- ⁵ STOKES, G. G. On the Change of Refrangibility of Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 463-562, 1852
- ⁶ SOUZA, A. E. D. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. 2011. 130f. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais – Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista.
- ⁷ SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging**. Weinheim Wiley-VCH, 290p., 2011.
- ⁸ TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. University Science Books, 1084p., 2010.
- ⁹ LUIZ, F. C. L. **Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas**. 2009. 154F. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- ¹⁰ **An Introduction to Fluorescence Spectroscopy**. PerkinElmer, Inc., 36p., 2000.
- ¹¹ LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Springer, 954p., 2006.
- ¹² SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, p. 1755-1774, 2008.
- ¹³ MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. Pearson, 702p., 2014.
- ¹⁴ SUTER, G. W.; KALLIR, A. J.; WILD, U. P.; VO-DINH, T. External heavy-atom effect in room-temperature phosphorescence. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1644–1646, 1987.

- ¹⁵ BENDER, V. C.; MARCHESAN, T. B.; ALONSO, J. M. Solid-State Lighting: A Concise Review of the State of the Art on LED and OLED Modeling. **IEEE Industrial Electronics Magazine**, v. 15, p. 6-16, 2015.
- ¹⁶ ZISSIS, G.; BERTOLDI, P. **2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED)**. European Union, 36p., 2014.
- ¹⁷ QUIRINO, G. W. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. 260f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- ¹⁸ ISLAM, A.; RABBANI, M.; BAPPY, M. H.; MIAH, M. A. R.; SAKIB, N. **A Review on Fabrication Process of Organic Light Emitting Diodes**. IEEE Industrial Electronics Magazine, 5p., 2013.
- ¹⁹ TEIXEIRA, K. D. C. **Estudo de complexos beta-dicetonas de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs**. 2014. 207f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- ²⁰ PEKKOLA, O.; GASSMANN, A.; ETZOLD, F.; LAQUAI F.; SEGGERN, H. V. The influence of triplet excitons on the lifetime of polymer-based organic light emitting diodes. **Physica Status Solidi A**, v. 211, p. 2035–2039, 2014.
- ²¹ ZHANG, Q.; CHEN, J.; WU, X.; CHEN, X.; YU, R.; LU, C. Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 6706-6710, 2015.
- ²² KITAI, A. **Luminescent Materials and Applications**. John Wiley & Sons, 292p., 2008.
- ²³ BRAUNSCHWEIG, H.; COLLING, M. Transition metal complexes of boron: synthesis, structure and reactivity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 223, p. 1-51, 2001.
- ²⁴ SAITO, S.; MATSUO, K.; YAMAGUCHI, S. Polycyclic π -Electron System with Boron at Its Center. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 9130-9133, 2012.
- ²⁵ FRATH, D.; MASSUE, J.; ULRICH, G.; ZIESSEL, R. Luminescent Materials: Locking p-Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). **Angewandte Chemie**, v. 53, p. 2290-2310, 2014.
- ²⁶ SANTRA, M.; MOON, H.; PARK, M. H.; LEE, T. W.; KIM, Y. K.; AHN, K. H. Dramatic Substituent Effects on the Photoluminescence of Boron Complexes of 2-(Benzothiazol-2-yl)phenols. **Chemistry: A European Journal**, v. 18, p. 9886-9893, 2012.

- ²⁷ ULRICH, G.; ZIESSEL, R. HARRIMAN, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. **Angewandte Chemie**, v. 47, p. 1184-1201, 2008.
- ²⁸ WU, Y. Y.; CHEN, Y.; GOU, G. Z.; MU, W. H.; LV, X. J.; DU, M. L.; FU, W. F. Large Stokes Shift Induced by Intramolecular Charge Transfer in N,O-Chelated Naphthyridine-BF₂ Complexes. **Organic Letters**, v. 14, p. 5226–5229, 2012.
- ²⁹ FRATH, D.; AZIZI, S.; ULRICH, G.; RETAILLEAU, P.; ZIESSEL, R. Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes. **Organic Letters**, v. 13, p. 3414–3417, 2011.
- ³⁰ MASSUE, J.; FRATH, D.; ULRICH, G.; RETAILLEAU, P.; ZIESSEL, R. Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) Borate Complexes. **Organic Letters**, v. 14, p. 230–233, 2012.
- ³¹ CHIBANI, S.; CHARAF-EDDIN, A.; GUENNIC, B. L.; JACQUEMIN, D. Boranil and Related NBO Dyes: Insights From Theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, p. 3127–3135, 2013.
- ³² LI, X.; SON, Y. Efficient luminescence from easily prepared fluorineboron core complexes based on benzothiazole and benzoxazole. **Dyes and Pigments**, v. 107, p. 182-187, 2014.
- ³³ HEYER, E.; MASSUE, J.; ULRICH, G. Modulation of the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) process in 2-(20-Hydroxybenzofuran)benzoxazole (HBBO) dimers. **Dyes and Pigments**, v. 143, p. 18-24, 2017.
- ³⁴ KWAK, M.; KIM, Y. Photostable BF₂-Chelated Fluorophores Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, p. 2865-2866, 2009.
- ³⁵ LOTITO, K. J.; PETERS, J. C. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines. **Chemical Communications**, v. 46, p. 3690-3692, 2010.
- ³⁶ ALTOMARE, A., et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 115-119, 1999.
- ³⁷ SHELDRICK, G. M., SHELXS-97: program for the solution of crystal structures. Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.
- ³⁸ SPEK, A.L. PLATON for Windows. **Acta Crystallographica**, 2009, D65, 148-155.

- ³⁹ NEESE, F., ORCA – **An ab initio, density functional and semiempirical electronic structure package**, Version 2.6, Revision 71, Max Planck Institut Für Physikalische und Theoretische Chemie, Alemanha, 2007.
- ⁴⁰ ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Design of Density Functionals That Are Broadly Accurate for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonbonded Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 5656-5667, 2005.
- ⁴¹ YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51-57, 2004.
- ⁴² SENNECKER, S., REJENDRAN, A., KLAMT, A., DEIDENHOFEN, M., NEESE, F., Calculation of Solvent Shifts on Electronic g- Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (Direct COSMO-RS). **Journal of Physical Chemistry Acta**, v. 110, p. 2235, 2006.
- ⁴³ LIU, S.-D.; ZHANG, L.-W.; LIU, X. A highly sensitive and selective fluorescent probe for Fe³⁺ based on 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole. **New Journal of Chemistry**, v. 37, p. 821-826, 2013.
- ⁴⁴ CHAKRABORTI, A. K.; RUDRAWAR, S.; JADHAV, K. B.; KAUR, G.; CHANKESHWARA, S. V. “On water” organic synthesis: a highly efficient and clean synthesis of 2-aryl/heteroaryl/styryl benzothiazoles and 2-alkyl/aryl alkyl benzothiazolines. **Green Chemistry**, v. 9, p. 1335–1340, 2007.
- ⁴⁵ SIVAEV, I. B.; BREGADZE, V. I. Lewis acidity of boron compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 270, p. 75-88, 2014.
- ⁴⁶ ZHOU, Y.; XIAO, Y.; LI, D.; FU, M.; QIAN, X. Novel Fluorescent Fluorine-Boron Complexes: Synthesis, Crystal Structure, Photoluminescence, and Electrochemistry Properties. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 73, p. 1571-1574, 2008.
- ⁴⁷ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed., LTC, 490 p., 2006.
- ⁴⁸ BESSLER, K. E.; SOUZA, A. T.; LEMOS, S. S.; GOMES, F. B.; SOUZA, E. J. Preparação e Caracterização Espectroscópica de Complexos de Boro: Uma Proposta para uma Prática Integrada de Química Inorgânica. **Química Nova**, v. 33, p. 1408-1411, 2010.
- ⁴⁹ ROCALI, J. Molecular Engineering of the Band Gap of p-Conjugated Systems: Facing Technological Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 1761-1775, 2007.
- ⁵⁰ EKMEKCI, Z.; YILMAZ, M. D.; AKKAYA, E. U. A Monostyryl-boradiazaindacene (BODIPY) Derivative as Colorimetric and Fluorescent Probe for Cyanide Ions. **Organic Letters**, v. 10, p. 461-464, 2008.

⁵¹ ANDRIENKO, G. A. CHEMCRAFT for Windows. Disponível em <http://www.chemcraftprog.com>. Acesso em 10/06/2017.

8 APÊNCICE

Apêndice I. Dados cristalográficos e refinamento para o complexo 3

Tabela 11. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo 3.

Formula Empírica	C ₁₃ H ₇ BF ₂ N ₂ O ₃ S
Massa molar	320,08
Temperatura / K	200(2) K
Comprimento de onda / Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monocíclico
Grupo especial	P 21/n
Dimensões cela unitária	a = 9.7412(3) Å b = 9.6335(3) Å c = 14.0324(4) Å α = 90° β = 106.8840(10)° γ = 90°
Volume / Å³	1260.06(7) Å ³
Z	4
Densidade calculada / Mg.m⁻³	1.687 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0.296 mm ⁻¹
F (000)	648
Tamanho do cristal	0.320 x 0.200 x 0.120 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	2.269 to 30.046°
Faixa índice	-13<=h<=13, -13<=k<=13, - 19<=l<=13
Reflexões coletadas	13420
Reflexões independentes	3692 [R(int) = 0.0246]
Abrangência para o teta = 32.80 °	100.0 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0.7460 e 0.7263
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Dados / restrições/ parâmetros	3692 / 0 / 199
Concordância sobre F²	1.052
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1079
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1130
Maior diferença pico e buraco	0.422 e -0.343 e.Å ⁻³

Tabela 12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **3**.

C(1)-N(1)	1.3936(17)	C(3)-C(4)-H(4)	119.1
C(1)-C(6)	1.4002(19)	C(4)-C(5)-C(6)	116.98(14)
C(1)-C(2)	1.4007(18)	C(4)-C(5)-H(5)	121.5
C(2)-C(3)	1.383(2)	C(6)-C(5)-H(5)	121.5
C(2)-H(2)	0.9500	C(5)-C(6)-C(1)	121.55(13)
C(3)-C(4)	1.401(2)	C(5)-C(6)-S(1)	127.98(11)
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-C(6)-S(1)	110.47(10)
C(4)-C(5)	1.385(2)	N(1)-C(7)-C(8)	121.43(12)
C(4)-H(4)	0.9500	N(1)-C(7)-S(1)	114.11(10)
C(5)-C(6)	1.398(2)	C(8)-C(7)-S(1)	124.45(10)
C(5)-H(5)	0.9500	C(13)-C(8)-C(9)	119.83(12)
C(6)-S(1)	1.7369(14)	C(13)-C(8)-C(7)	121.84(12)
C(7)-N(1)	1.3247(16)	C(9)-C(8)-C(7)	118.32(12)
C(7)-C(8)	1.4458(18)	O(1)-C(9)-C(10)	118.24(14)
C(7)-S(1)	1.7159(14)	O(1)-C(9)-C(8)	121.90(13)
C(8)-C(13)	1.3998(18)	C(10)-C(9)-C(8)	119.86(13)
C(8)-C(9)	1.410(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.08(15)
C(9)-O(1)	1.3311(18)	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(9)-C(10)	1.406(2)	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)	1.380(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.15(14)
C(10)-H(10)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	120.4
C(11)-C(12)	1.390(2)	C(12)-C(11)-H(11)	120.4
C(11)-H(11)	0.9500	C(13)-C(12)-C(11)	122.54(13)
C(12)-C(13)	1.3833(19)	C(13)-C(12)-N(2)	118.28(14)
C(12)-N(2)	1.4653(19)	C(11)-C(12)-N(2)	119.18(13)
C(13)-H(13)	0.9500	C(12)-C(13)-C(8)	118.54(13)
B(1)-F(1)	1.376(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.7
B(1)-F(2)	1.383(2)	C(8)-C(13)-H(13)	120.7
B(1)-O(1)	1.462(2)	F(1)-B(1)-F(2)	111.09(13)
B(1)-N(1)	1.573(2)	F(1)-B(1)-O(1)	109.77(14)
N(2)-O(3)	1.215(2)	F(2)-B(1)-O(1)	109.91(14)

N(2)-O(2)	1.2263(19)	F(1)-B(1)-N(1)	108.28(13)
N(1)-C(1)-C(6)	112.37(11)	F(2)-B(1)-N(1)	107.40(13)
N(1)-C(1)-C(2)	126.78(12)	O(1)-B(1)-N(1)	110.35(12)
C(6)-C(1)-C(2)	120.84(13)	C(7)-N(1)-C(1)	112.93(11)
C(3)-C(2)-C(1)	117.48(13)	C(7)-N(1)-B(1)	122.45(12)
C(3)-C(2)-H(2)	121.3	C(1)-N(1)-B(1)	124.60(11)
C(1)-C(2)-H(2)	121.3	O(3)-N(2)-O(2)	123.44(14)
C(2)-C(3)-C(4)	121.40(13)	O(3)-N(2)-C(12)	118.68(13)
C(2)-C(3)-H(3)	119.3	O(2)-N(2)-C(12)	117.88(15)
C(4)-C(3)-H(3)	119.3	C(9)-O(1)-B(1)	125.45(12)
C(5)-C(4)-C(3)	121.73(14)	C(7)-S(1)-C(6)	90.11(6)
C(5)-C(4)-H(4)	119.1		

Apêndice II. Tabelas com as coordenadas das estruturas otimizadas

Tabela 13. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 1.

	x	y	z
C	- 2.11902278281541	0.80187115416982	0.27878943675137
C	-2.51398502792507	-1.56575452643119	0.52796041832037
C	-0.75302139069103	0.62492409048132	0.26637762625710
C	-0.26851235139606	-0.66970931524126	0.38274935496355
H	-0.06611072807199	1.44750129948328	0.16241368620533
C	-1.14140116396908	-1.74743071269270	0.51424139296935
S	-0.24127524877490	-3.22710266912785	0.65270272539949
N	1.06076009879089	-1.05302509463390	0.39216612723833
C	1.23830308459969	-2.34545838470310	0.52545608459421
C	2.53527030181321	-2.93298696468570	0.56547586733098
C	3.64113378944699	-2.07467796397038	0.42461843870855
C	4.92191331941198	-2.62891487491867	0.43246821685157
C	2.73229343792983	-4.30859694916736	0.71780584161809
C	3.99448717118492	-4.83639879351177	0.72918401258434
C	5.08883634139358	-3.98180917370055	0.58323336365829
H	1.87460000033329	-4.95332683437082	0.83523671111129
H	4.14298601063350	-5.89520195427136	0.85766679948417

H	6.08668353756258	-4.39180311541347	0.59081304297723
O	3.51606883363004	-0.77720174415413	0.27009721929843
H	5.75916537807251	-1.96105188658639	0.31401107222889
B	2.27566479934922	-0.02053856564179	0.37523266276253
F	2.18903626681886	0.68053703394778	1.55957135905855
F	2.12381500241885	0.79522782547843	-0.71930542916057
C	-2.99128504222636	-0.27785190218687	0.40565202431696
H	2.52368077781421	1.79657036128427	0.18540943734130
H	-3.18588392118852	-2.40056404514288	0.63863655851975
H	-4.05556893851734	-0.10526629429276	0.41423594861059

Tabela 14. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 2.

	x	y	z
C	-9.86746067724341	-0.39505173661743	-0.15137096002025
C	-10.49455396892450	-1.62929930064136	-0.11218705280065
C	-8.48907687325237	-0.37241700024670	-0.10855776402840
C	-7.75214174938269	-1.55337702555100	-0.02579690735482
C	-8.37267020795139	-2.78184663943357	0.02090807230554
C	-9.76029359374588	-2.81086136099514	-0.02279352856945
H	-10.43727704362576	0.51717402580043	-0.21553465921771
H	-7.97502039055768	0.57476365173251	-0.13944617879217
H	-6.67565571882417	-1.50298078541521	0.00537994906257
H	-7.81870798121246	-3.70204782428567	0.08583773326318
S	-12.19470131624274	-1.99000505989328	-0.15737024068329
N	-10.56010100659934	-3.93873393939678	0.01578512676005
C	-11.84451681653938	-3.67759914850862	-0.04197106424946
C	-12.82697306662267	-4.71304768806647	-0.01473541858086
C	-14.19503833680041	-4.43871451280395	-0.01148483274841
C	-15.11119055318037	-5.46350995212204	-0.00120586527346
C	-14.65486182929462	-6.78340980669480	0.00777215462066
C	-12.36532637279985	-6.04122180520807	-0.00922126781745
C	-13.30911748104267	-7.06233308668441	0.00224906800988
H	-14.55308399095157	-3.42075266279337	-0.01445982548100

H	-15.35410363769311	-7.60245829003692	0.02240227124197
H	-12.95466088468730	-8.07938612617161	0.01083795379853
B	-9.99834004659804	-5.42744811416163	0.17640561403302
O	-11.08575964974034	-6.35671010231928	-0.04199240893204
F	-9.49960888795691	-5.53117389670387	1.45388021979079
F	-9.02641250812211	-5.59202436682348	-0.77844974386569
O	-16.42261454161453	-5.11235312078330	0.00100313746172
C	-17.37562376879804	-6.14997829570753	0.00736906986231
H	-17.27741641005738	-6.78726845516089	-0.87102542486815
H	-18.34306957831784	-5.66361845194125	-0.00691786120271
H	-17.29076111162048	-6.76343912236531	0.90412063427577

Tabela 15. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo **3**.

	x	y	z
C	-9.86731484705312	-0.39335938095231	-0.14863870246667
C	-10.49034294555887	-1.62951416294580	-0.11001133411962
C	-8.48928505463799	-0.36943409861542	-0.11189553818038
C	-7.74896246850522	-1.54932583597090	-0.03740872120632
C	-8.36553627256914	-2.77937597113882	0.00935962131639
C	-9.75306875343448	-2.80962943814643	-0.02578097380353
H	-10.43994458509822	0.51735311219686	-0.20704145364317
H	-7.97729061868857	0.57870122779014	-0.14179369878796
H	-6.67263591546522	-1.49626461868139	-0.01317447227297
H	-7.80786023953537	-3.69781998127685	0.06679554366401
N	-12.18942372742826	-1.99055466022079	-0.15084555637123
S	-10.55385098202711	-3.93779553503807	0.01634222208233
C	-11.83598749924763	-3.67346278548704	-0.03804303435693
C	-12.81838232763548	-4.71214922221844	-0.01129440299333
C	-14.18003804608240	-4.43946316368277	-0.00957735793960
C	-15.06687000167499	-5.48131607884389	-0.00435599571070
C	-14.64319819912229	-6.80704075926390	-0.00624907548717
C	-12.36474940494251	-6.04956701983448	-0.00689691621395
C	-13.30563421631118	-7.08589371833680	-0.01048239434721

H	-14.55607607152200	-3.42984732816798	-0.01001591919265
H	-15.38171897597337	-7.58961679619993	-0.00077069696327
H	12.94086091495931	-8.09890194909377	-0.00868385522843
B	-9.99781815194959	-5.42349166333016	0.19573985918249
O	-11.09782658832084	-6.35932300867872	-0.01977915954302
F	-9.52262048722931	-5.52487511279556	1.47708555015630
F	-9.03445092204286	-5.61453242363177	-0.75440437425848
N	-16.49053903722756	-5.19215644209731	0.00525041670315
O	-17.24908141302999	-6.13940998747290	0.00847107112975
O	-16.83116133272711	-4.02579319786477	0.00961934885217

Tabela 16. Coordenadas cartesianas calculadas para o complexo 4.

	x	y	z
C	-2.07140747526633	0.66828344065199	0.39638870254747
C	-2.44137721245773	-1.69905986933149	0.65526345199341
C	-0.70374580475301	0.50753763224424	0.40441832110470
C	-0.19962995554205	-0.78000131274817	0.53490551893450
H	-0.03200390448042	1.34133197142339	0.31177997696595
H	-1.06712637037380	-1.86414268965837	0.67252676410111
O	-0.16079903032594	-3.33561747885777	0.84344051021987
H	1.13128762074295	-1.15763401693495	0.53246333859685
B	1.31176732181181	-2.45180414814326	0.67494290441503
F	2.60829916636204	-3.04241435068908	0.68395153141175
F	3.70244547702248	-2.16855649825340	0.72078824176778
C	4.97277458941903	-2.72805483209999	0.81710083852945
H	2.79172389689835	-4.42913200301176	0.67985955997319
H	4.06038222846372	-4.98090422854515	0.68391198775088
H	5.14558431267384	-4.08716662580919	0.79896586327742
N	1.92291093646505	-5.06369628785722	0.63860115287351
C	6.14813553353818	-4.47130407397735	0.86302159643732
H	3.55808033393297	-0.85204706399860	0.71523479726047
H	5.81920716461809	-2.06486630165444	0.88715300456623
H	2.38391519366371	-0.23940037330518	0.11999991310162

C	2.19384557734586	1.02571487711900	0.61023746642339
H	2.41642671153286	-0.26056965767707	-1.25911583359664
H	-2.93395478016627	-0.41939690353960	0.50987223733848
H	-2.48195822870840	1.65952608262129	0.29251266236874
C	-3.10391633532390	-2.54336619952740	0.74853083770668
C	-3.99990762446077	-0.26030297084644	0.48586728303031
C	4.26816398054032	-6.33923176305010	0.54705994489567
C	5.57870596904966	-6.87864548124540	0.80801401220827
H	6.32325068166828	-6.40584093343891	0.17491767857746
H	5.57334456274047	-7.93548021622307	0.56440573683035
O	5.89607079394658	-6.76276009131479	1.84988204982413
H	3.14259641779880	-7.22477490139551	0.68411109543857
B	2.37355481162747	-6.98711027903864	-0.04750962706954
F	2.68409851444224	-7.18710800528812	1.67868153399919
F	3.47195492555386	-8.23952444659946	0.49226494619641