

Estudo das propriedades fotofísicas e espectroscópicas de complexos isotiocianato e iodeto de Cu(I) contendo ligantes neutros

Ana Luiza Correa Januário

Rômulo A. Ando, João H. Araujo Neto

Israel Ferreira da Costa

Instituto de Química/USP

analuzajan@usp.br

Objetivos

Complexos de Cu(I) têm chamado atenção na área de materiais luminescentes, principalmente por possuírem propriedades únicas e que podem ser moduladas pelos seus ligantes, sendo que muitos foram reportados como emissores coloridos e altamente eficientes em todo o visível.^[1] O estudo das propriedades estruturais destes sistemas é um dos pontos mais importantes para a síntese de novos complexos luminescentes. No entanto, um dos maiores desafios é preparar compostos que apresentem estabilidade térmica e fotofísica, além de alto rendimento quântico de emissão, para aplicação desses em dispositivos luminescentes. Assim, o foco deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades fotofísicas de compostos de coordenação de Cu(I), contendo o isotiocianato (NCS⁻) ou o iodeto (I⁻) como ligante aniônico, também ligantes neutros nitrogenados (LN), piridina (py), 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) e 5-nitro-1,10-fenantrolina (nitrophen), e trifenilfosfina (PPh₃), apresentando fórmula geral [M(X)(LN)(PPh₃)].

Métodos e Procedimentos

Para a síntese dos complexos adotou-se uma síntese padrão baseada na literatura [2], demonstrada na figura 1. A caracterização dos materiais obtidos foi feita por análise elementar,

espectroscopia FT-IR e FT-Raman, Raman Ressonante, TGA/DTA, cristalografia de raios X de monocristal, reflectância difusa no UV-vis, excitação e emissão, e tempo de vida de fluorescência. Também foram realizados cálculos de DFT, para simular espectros vibracionais, e TDDFT, para calcular estados eletrônicos dos complexos. Por último, foram feitos filmes de PMMA dopados com [Cu(I)(phen)(PPh₃)], utilizando um método descrito na literatura [3].

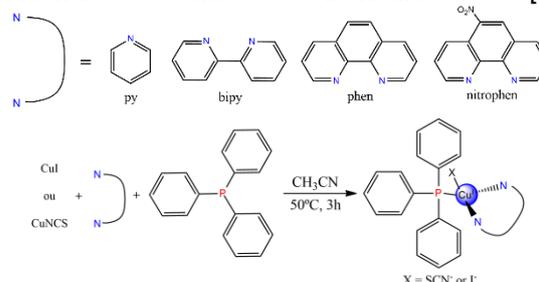


Figura 1: Ligantes nitrogenados usados e síntese padrão utilizada ao longo do projeto.

Resultados

Utilizando o método descrito anteriormente foram sintetizados 7 dos 8 complexos pretendidos, a exceção foi o complexo de cobre com I⁻ e bipy, que não é estável em solução. Através da análise elementar a pureza e estequiometria destes foi confirmada, além de indicar a formação do dímero do complexo Cu(I)₂(py)₂(PPh₃)₂, cuja estrutura foi confirmada

posteriormente por DRX de monocristal. Também foram obtidas as estruturas dos cristais dos outros complexos e, através de TGA, obtivemos que estes são estáveis até 200°C.

Os espectros de reflectância difusa indicaram que o ligante diimínico exerce a maior influência na transição eletrônica assinalada com MLLCT, ocorrendo um *redshift* ao mudar o ligante de py, para bipy, phen e nitrophen, respectivamente, mas o ligante aniônico também influencia na transição eletrônica, sendo que ao trocar NCS⁻ por I⁻ também ocorre um redshift. Através da técnica Raman Ressonante e utilizando TDDFT foi possível confirmar o caráter de MLLCT desta transição.

Os complexos sintetizados apresentaram propriedades espectroscópicas muito distintas. O complexo modelo Cu(NCS)(py)₂(PPh₃) emite intensamente no azul, assim como o Cu(I)₂(py)₂(PPh₃)₂, reportados na literatura, enquanto os sistemas com bipy e nitrophen não apresentaram emissão apreciável no visível, os complexos Cu(NCS)(phen)(PPh₃) e Cu(I)(phen)(PPh₃) emitem na região do vermelho, (Figura 2) no entanto a eficiência de luminescência do sistema com iodeto é muito maior. Por isso, na última etapa deste trabalho, este complexo foi utilizado para dopar filmes de PMMA, onde foram obtidos filmes capazes de manter as propriedades ópticas do complexo, e mesmo em baixa concentração apresentaram boa luminescência. De acordo com esses resultados, é esperado que esses possam ser aplicados em dispositivos OLED.

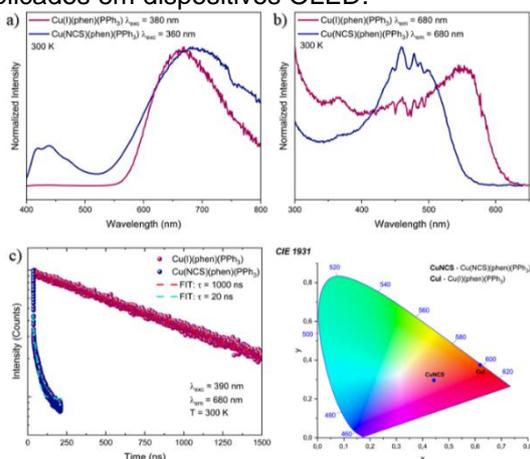


Figura 2: a) Espectro de emissão dos complexos de cobre fenantrolina no estado sólido; b) espectro de excitação destes; c) tempo de vida de fluorescência de ambos, d) diagrama de cromaticidade dos dois.

Conclusões

Em suma, o desenvolvimento desse trabalho contemplou a síntese, caracterização e o estudo das propriedades estruturais e fotofísicas dos complexos de cobre (I), apresentando fórmula geral [M(X)(LN)(PPh₃)], M: Cu(I); X: NCS⁻ ou I⁻; LN: piridina (py), 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) e 5-nitro-1,10-fenantrolina (nitrophen) e trifenilfosfina (PPh₃). Também, investigamos a natureza do estado de transferência de carga metal-ligante (MLCT) dos complexos, e a influência dos diferentes ligantes coordenados ao centro metálico para esse estado por refletância difusa, luminescência, espectroscopia Raman ressonante e cálculos teóricos. Por fim, o complexo Cu(I)(phen)(PPh₃), que apresentou as melhores propriedades fotoluminescentes, foi utilizado como dopante em filmes de PMMA, que potencialmente podem ser aplicados em dispositivos OLED.

Agradecimentos

Agradeço à FAPESP, CNPq, CAPES, ao Laboratório dos Elementos do Bloco f, Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural e ao Leandro R. Marques pelas análises de DFT e TDDFT feitas.

Referências

- [1] L. Ravaro, et al. Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices, *Energy Reports* 6 (2020) 37–45.
- [2] C. Pettinari, et al, Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Photophysical Properties of New [Cu(NCS){(L-N₂ or (L-N₂N))}(PPh₃)] Complexes (L-N, L-N₂N =Aromatic Nitrogen Base), *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 1974–1984.
- [3] E. Gibelli, et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu³⁺-β-diketonate crown ether complex, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 251, 2013, 154-159.