

Diga uma cor e te direi como chegar lá: uma molécula com fluorescência em quase todo espectro visível a depender da forma de cristalização ou solvente.

Leticia Develly (PG)^{1*}, Gustavo S. Campos (G)¹, Bruno Dival (PG)¹, Leonardo Pitinato (G)¹, Willian X. C. Oliveira (PQ)¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

*leticiadevelly@ufmg.br, wxcoliveira@ufmg.br

RESUMO

O presente trabalho foca na compreensão das propriedades optoeletrônicas do composto **FtNH**, um poliaromático que apresenta variação do comprimento de onda de emissão dependendo da fase cristalina e da polaridade do solvente, aliado ao processo de ESIPT. Tem-se como resultado um material molecular cuja luminescência pode ser modificada alterando parâmetros relacionados ao ambiente químico em que se encontra, proporcionando larga cobertura do espectro de luz visível, interessante para sua aplicação como camada ativa de OLEDs.

Palavras-chave: luminescência, polimorfismo, ESIPT, cristalização, OLEDs.

Introdução

O processo de luminescência é especialmente interessante para utilização em tecnologias como os OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz), que utilizam compostos orgânicos na camada ativa. A emissão de luz desses materiais é baseada na excitação de elétrons, sendo altamente dependente da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO para definir o comprimento de onda do fóton emitido. Compostos poliaromáticos têm sido explorados para essa finalidade, em função da estabilidade conferida pela cadeia conjugada e a boa circulação de elétrons que o sistema plano proporciona¹. Em solução a luminescência do material orgânico pode variar de acordo com a interação com solventes, enquanto que em sólidos esse fenômeno pode ser influenciado pelo arranjo espacial das moléculas²⁻³. Além disso, o processo de transferência prótonica intramolecular no estado excitado (ESIPT) pode ser um fator de influência na cor e intensidade da emissão⁴. A manipulação dessas variáveis abre inúmeras possibilidades de aplicação.

utilizada difração de raios X por monocristal para obtenção de suas estruturas cristalinas. Também foram feitas análises em solução, novamente excitado em 365 nm, utilizando solventes com diferentes polaridades para avaliação da influência na luminescência.

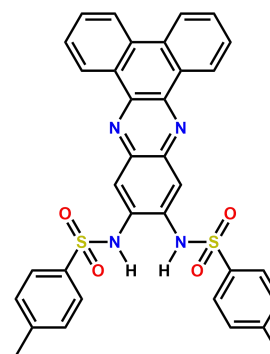


Figura 1. Estrutura molecular do FtNH.

Experimental

A síntese do composto de interesse **FtNH** (6',7'-bis(N-tosilamida)-quinoxalina-[2',3'-d]-1,10-fenantrolina) foi realizada de acordo com a literatura⁵. A estrutura molecular dele é mostrada na Figura 1.

O polimorfo **FtNH-1a** é cristalizado por resfriamento lento aliado a evaporação de solvente. Quando este material é solubilizado em dimetilsulfóxido formam-se cristais no formato de agulhas amarelas, gerando um solvato **FtNH-2**. Uma terceira fase não cristalina, denominada **FtNH-1β**, é obtido ao aplicar pressão sobre **FtNH-1a**, macerando-o. Para cada um dos solvatos e polimorfos foi feito o espectro de fluorescência, com comprimento de onda de excitação de 365 nm e para os materiais cristalinos foi

Resultados e Discussão

O espectro de emissão do **FtNH** em solução representado na figura 2, demonstra a influência da polaridade do solvente na luminescência. Solventes mais polares apresentam um deslocamento batocrômico muito alto em relação aos menos polares, característico da presença do ESIPT, pois eles estabilizam as cargas criadas quando ocorre a transferência do próton. Alguns solventes apresentam emissão característica de ambas as formas moleculares envolvidas no ESIPT, como metanol, acetato de etila e dmso. O acetato de etila, por ser menos polar favorece mais a forma diamina, enquanto o dmso, mais polar favorece mais a forma imina-amônio, enquanto o metanol favorece ambas igualmente. Solventes pouco polares como clorofórmio apresentam apenas a forma diamina e os



muito polares como dmf apenas a forma imina-amônio. Estas formas são mostradas junto aos espectros de emissão na Figura 2.

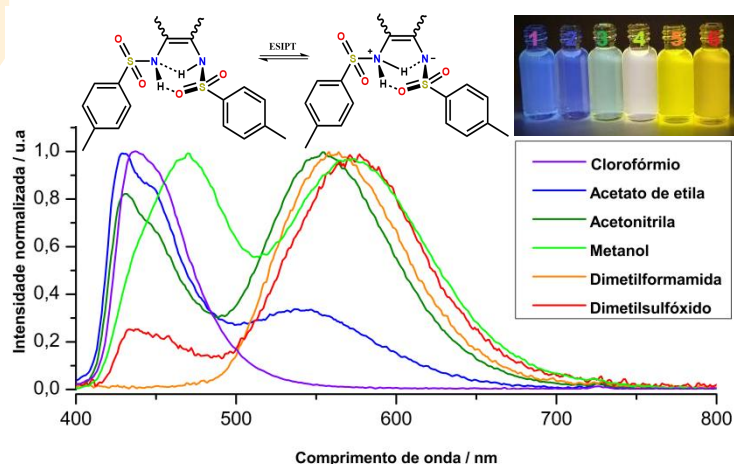


Figura 2. Espectro de emissão de **FtNH** em diferentes solventes e respectivas fotos com excitação em 365 nm.

As estruturas cristalinas de **FtNH-1 α** e **FtNH-2** estão representadas na figura 3.

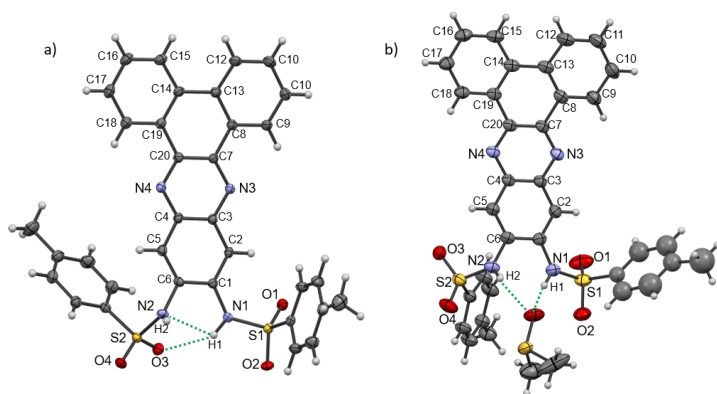


Figura 3. Estrutura cristalina de (a) **FtNH-1 α** e (b) **FtNH-2**. Elipsóides em 50% de probabilidade.

A porção poliaromática da molécula é praticamente plana e em ressonância, enquanto que a porção das tosilas, que em solução apresenta livre rotação, cristaliza-se com ângulos diferentes a depender do solvente. Para o **FtNH-1 α** o solvente de cristalização permite a formação de ligação de hidrogênio intramolecular, o que permite que haja contribuição de ESIPT na fluorescência. Já para **FtNH-2** a presença de uma molécula de solvente na rede força as aminas a interagirem com esta molécula e possivelmente impede, ou diminui, a contribuição do ESIPT na fluorescência deste solvato. Isto é corroborado pelo fato da emissão do **FtNH-1 α** e **FtNH-2** apresentarem máximos de emissão distintos, em 465 e 480 nm, respectivamente. Já o polimorfo **FtNH-1 β** apresenta duas bandas de emissão, em 465 e 645 nm, evidenciando uma mudança brusca na estrutura deste novo polimorfo, mas que o processo de conversão não foi completa durante aplicação da pressão, sendo a primeira

emissão característica do polimorfo **FtNH-1 α** . Os espectros de fluorescência dos polimorfos e solvatos são mostrados na figura 4.

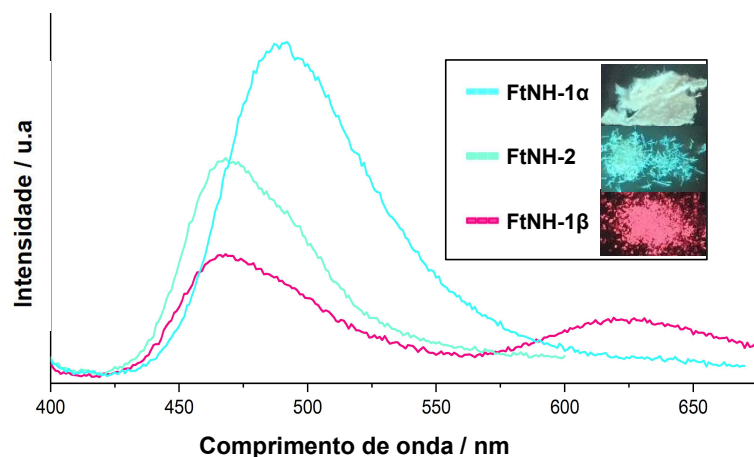


Figura 4. Espectro de emissão dos diferentes solventes e polimorfos de **FtNH** e fotografia dos sólidos sob radiação em 365 nm.

Conclusões

O deslocamento batocrômico pronunciado do **FtNH** em solução, muito dependente do solvente, reforça a possibilidade de abranger todo o espectro de luz visível controlando seu ambiente químico usando o fenômeno de ESIPT. Aliando-se à obtenção de diferentes estruturas cristalinas, a partir de um único composto orgânico, com emissões distintas, demonstram o potencial do **FtNH** para aplicação em tecnologias que usam o fenômeno de luminescência, como os dispositivos optoeletrônicos, em especial os OLEDs.

Agradecimentos

Agradecimentos aos órgãos de fomento CNPQ, FAPEMIG, CAPES, ao programa de pós-graduação em Química da UFMG, ao LabCri e ao Núcleo de Extensão do Departamento de Química.

Referências

1. N. T. Kalyani; S. J. Dhoble in *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*, N. T. Kalyani, Ed.; Woodhead Publishing, Cambridge, 2017;
2. G. Desiraju. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 1, 3–5
3. Y. Song; G. Pan; C. Zhang; C. Wang; B. Xu; W. Tian. *Mater. Chem. Front.* **2023**, 7, 5104–5119;
4. V. Padalkar; S. Seki. *ChemSocRev.* **2016**, 45, 169–202
5. T.-P. Lin; C.-Y. Wang; Y.-S. Wen; S.-S. Sun. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9201–9212;