

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PRISCILA SAYOKO SILVA WAKABAYASHI

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
FOTOLUMINESCENTES DERIVADOS DO BENZOTIADIAZOL COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM OPTOELETRÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Área de concentração: Tecnologia de materiais

CRICIÚMA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

W146d Wakabayashi, Priscila Sayoko Silva.

Desenvolvimento de novos materiais fotoluminescentes derivados do benzotiadiazol com potencial aplicação em optoeletrônica / Priscila Sayoko Silva Wakabayashi. - 2020.

163 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

Coorientação: Fabiano Severo Rodembusch.

1. Benzotiadiazol. 2. Fotoluminescência. 3. Carbazol. 4. Fluorescência. 5. Sonogashira. 6. Aplicação optoeletrônica. 7. Materiais optoeletrônicos. 8. Optoeletrônica. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.11295

PRISCILA SAYOKO SILVA WAKABAYASHI

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS FOTOLUMINESCENTES DERIVADOS
DO BENZOTIADIAZOL COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM OPTOELETRÔNICA**

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, 22 de setembro de 2020.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Dr. Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Dedico esta dissertação aos meus pais e a minha linda irmã, sendo eles minha base por toda a vida. Ao meu querido namorado, por seu apoio e incentivo durante esta jornada. E as minhas melhores amigas: Francieli e Silviany, por estarem presentes em minha vida desde a graduação. Meu amor por todos vocês é incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado forças e fé nessa caminhada que se iniciou na graduação e que se estende até o atual momento, pois sem Ele eu não sou nada.

Agradeço imensamente à minha família, meu namorado e minhas amigas, que sempre me incentivaram, apoiaram e torceram pelo meu sucesso. E a todos aqueles que acreditaram e estiveram ao meu lado, dando todo o suporte necessário na minha vida acadêmica.

Em especial agradeço:

Ao meu orientador Professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó, sempre presente desde minha graduação, pela oportunidade e conhecimento transmitido que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador Fabiano Severo Rodembusch, membro do grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada, pela ajuda e conhecimento transmitido que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), excepcionalmente ao Rodrigo da Costa Duarte e Rodrigo Cercená, pelo auxílio da realização do mesmo.

Ao grupo de professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pela transmissão de conhecimento que, de forma direta ou indireta, auxiliaram na construção desse trabalho e no crescimento do meu conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela infraestrutura que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os membros da equipe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento (DVEE) da CELESC Distribuição S.A pelo suporte financeiro do projeto P&D código ANEEL: N° 5697- 0717/ 2017.

Ao Programa Uniedu/Fumdes Pós-Graduação pela contribuição através da bolsa de estudo concebida no último ano do mestrado.

RESUMO

Este trabalho relata a síntese e caracterização de novos compostos fotoluminescentes com extensão da conjugação π , possuindo potencial aplicação em optoeletrônica, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Estes compostos simétricos e não-simétricos são constituídos pelo núcleo derivado da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), ligados a grupos laterais baseados em carbazol e difenilamina, via reação de acoplamento de Sonogashira, constituindo um sistema (D- π -A- π -D). Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C , Absorção no Infravermelho (FTIR) e Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS). A rota sintética planejada apresentou rendimentos de 54% a 95% para todos os compostos intermediários e finais. Os compostos finais foram caracterizados quanto as suas propriedades térmicas, fotofísicas e eletroquímicas. As propriedades térmicas foram analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), nas quais mostraram boa estabilidade térmica até 200 °C. Em solução, estes compostos absorveram na região do ultravioleta (372 a 380 nm), com absorvidade molar ($\epsilon = 1,24$ a $4,06 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), devido às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Embora apresentassem rendimentos quânticos de fluorescência em solução menor que 6%, eles demonstraram um Mecanismo de Emissão Aumentada Induzida por Agregação (AIEE). Os compostos apresentaram dupla emissão de fluorescência com bandas localizadas em torno de 419 a 470 nm e 511 a 571 nm, com seu maior deslocamento de Stokes (7097 e 9052 cm^{-1}) no estado excitado. Apresentaram energias HOMO (-5,35 a 5,62 eV), LUMO (-3,18 a 3,24 eV) e *bandgaps* (2,16 a 2,38 eV).

Palavras-chave: Benzotiadiazol. Carbazol. Fluorescência. Sonogashira. Aplicação optoeletrônica.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of new photoluminescent compounds with extension of the π conjugation, having potential application in optoelectronics, such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and biological photovoltaic films (OPVs). These symmetrical and non-symmetrical compounds are constituted by the nucleus derived from the 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) unit, linked to side groups based on carbazole and diphenylamine, via Sonogashira coupling reaction, constituting a (D- π -A- π -D) system. All synthesized compounds were characterized by ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Infrared Absorption (FTIR) and High Resolution Mass Spectrometry (HRMS). The synthetic methodology presents yields from 54% to 95% for all intermediate and desired compounds. The final compounds were characterized in terms thermal, photophysical and electrochemical properties. The thermal properties were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA), in which there is good thermal stability up to 200°C. In solution less than 6%, these compounds absorb in the ultraviolet region (372 to 380 nm), with molar absorptivity ($\epsilon = 1.24$ to $4.06 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), due to the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Although they had sufficient low fluorescence quantum in solution, they demonstrated an Aggregation-Induced Enhanced Emission (AIEE) mechanism. The compounds present fluorescence emission in the blue (419 to 470 nm) and red (511 to 571 nm) regions, associated with large Stokes shift (136 to 194 nm). Relative HOMO energies (-5.35 to 5.62 eV), LUMO (-3.18 to 3.24 eV) and *bandgaps* (2.16 to 2.38 eV).

Keywords: Benzothiadiazole. Carbazole. Fluorescence. Sonogashira. Optoelectronics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Compostos finais sintetizados (5), (6) e (8).....	37
Figura 2 – Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).....	46
Figura 3 – Estrutura química da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.....	47
Figura 4 – Estrutura química da unidade carbazol.....	49
Figura 5 – Estrutura química da unidade difenilamina.....	49
Figura 6 – Aplicações dos orgânicos conjugados, os respectivos fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações.....	53
Figura 7 - Exemplos de oligômeros conjugados, mostrando a alternância de ligações simples e duplas: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno.....	54
Figura 8 – Exemplo de molécula conjugada com estrutura do tipo D- π -A- π -D. A porção doadora é composto pelo grupo lateral derivado do carbazol, ligada pela conjugação π com a porção aceptora derivada da unidade 2,1,3-benzotiadiazol.....	56
Figura 9 – Um diagrama de <i>bandgap</i> mostrando os diferentes tamanhos de energia de <i>bandgap</i> para condutores, semicondutores e isoladores.....	57
Figura 10 – Diagrama de níveis de energia, <i>gap</i> : diferença entre os orbitais HOMO e LUMO em moléculas orgânicas, ressaltando uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	58
Figura 11 – Espectro eletromagnético amplificado entre a região do infravermelho ao ultravioleta.....	59
Figura 12 – Voltametria cíclica típica de um material para (a) redução e (b) oxidação.....	60
Figura 13 – Espectro eletromagnético.....	63
Figura 14 – Diagrama dos níveis de energia, das diferentes transições no estado excitado da molécula.....	64
Figura 15 – Representação da transferência de carga intramolecular.....	65
Figura 16 – Estrutura do sulfato de quinina.....	66
Figura 17 – Exemplos de estruturas que representam os compostos luminescentes: a) antraceno e b) fluoresceína.....	67
Figura 18 – Amostras de poliestirenos baseados em corantes acrililamida absorvendo energia e emitindo radiação luminosa (fótons), sob radiação UV.....	68
Figura 19 – Substâncias orgânicas apresentando o fenômeno de fluorescência.....	70
Figura 20 – Diagrama de Jablonski.....	71
Figura 21 – Representação esquemática dos estados fundamentais de excitação molecular.....	72

Figura 22 – Corante proposto por Machado; Stock; Reichardt, dissolvido em diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) 1-octanol, d) N, N-dimetilacetamida e e) diclorometano.	73
Figura 23 – O deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes. Em uma molécula com a) um grande deslocamento de Stokes e b) um pequeno deslocamento.	75
Figura 24 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (3).	101
Figura 25 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (3).	102
Figura 26 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (4).	103
Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (4).	104
Figura 28 – Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) do composto (5).	105
Figura 29 – Espectro de RMN de ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) do composto (5).	106
Figura 30 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (6).	107
Figura 31 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (6).	108
Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (7).	109
Figura 33 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (7).	110
Figura 34 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (8).	111
Figura 35 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (8).	112
Figura 36 – Espectro de infravermelho do composto (3).	113
Figura 37 – Espectro de infravermelho do composto (4).	114
Figura 38 – Espectro de infravermelho do composto (5).	115
Figura 39 – Espectro de infravermelho do composto (6).	116
Figura 40 – Espectro de infravermelho do composto (7).	117
Figura 41 – Espectro de infravermelho do composto (8).	118
Figura 42 – Espectros de absorção de UV-Vis, em solução, dos compostos finais (a) 5, (b) 6 e (c) 8 em diferentes solventes orgânicos [$\sim 10^{-5}$ M].	120
Figura 43 – Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário, em solução, dos compostos finais (a) 5, (b) 6 e (c) 8 em diferentes solventes orgânicos [$\sim 10^{-5}$ M].	123
Figura 44 – (a) Espectros de UV-Vis por refletância difusa (DRUV) e (b) Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos finais (5, 6 e 8) no estado sólido sob excitação de 450 nm. Fendas: 1,5 nm / 3,0 nm (Exc./Em.).	125
Figura 45 – Espectros de refletância difusa (DR) dos compostos finais (5, 6 e 8), no estado sólido.	126

Figura 46 – Espectros de emissão de fluorescência, no estado estacionário, dos compostos finais (a) 5 , (b) 6 e (c) 8 , no estado sólido em diferentes comprimentos de onda de excitação. Fendas 1,5 nm / 3,0 nm (Exc./Em.).....	127
Figura 47 – Espectros de excitação dos compostos finais (5 , 6 e 8) no estado sólido.	128
Figura 48 – (a) Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário do composto (5) (450exc 450 nm) e (b) razão I/I_0 , em que I_0 é a intensidade da fluorescência na solução DMSO de todos os compostos finais estudados em misturas DMSO/água com diferentes frações de água % (v/v).	129
Figura 49 – Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário de composto a) (6) e b) (8), em diferentes frações de água % (v/v). A linha preta é DMSO puro.	130
Figura 50 – a) Voltamogramas cíclicos dos compostos finais (5 , 6 e 8), obtidos em Bu_4NPF_6 0,01 M em CH_2Cl_2 a uma taxa de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) respectivos valores absolutos de IP eletroquímico (HOMO) e EA (LUMO).	131
Figura 51 – (a) Análise termogravimétrica (TGA) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30-950 $^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio gasoso e (b) respectivos termogramas DTG dos compostos finais (5 , 6 e 8).....	135
Figura 52 - (a) Análise termogravimétrica (TGA) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30-950 $^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio gasoso e (b) respectivos termogramas DTG dos compostos intermediários (3 e 4).	136
Figura 53 – Curvas DSC dos compostos finais (a) composto 5 , (b) composto 6 e (c) composto 8 , à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 a 200 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de gás nitrogênio.	137
Figura 54 – Primeiro celular com tela curvada do mundo, utilizando painel OLED flexível para possibilitar a curva.....	154
Figura 55 – Estrutura típica de um diodo orgânico emissor de luz (OLED), a) diagrama esquemático e (b) em vista transversal, tirada com ampliação de 100000x.....	155
Figura 56 – Processo esquemático do funcionamento de um OLED.	157
Figura 57 – Estrutura química de compostos orgânicos luminescentes que podem ser utilizados em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs): 3a) 4,7-bis((3,4 bis(octaciloxi)feniletinil) benzo[c][1,2,5]tiadiazol e 3b) 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol.....	159
Figura 58 – Estrutura típica de uma célula fotovoltaica orgânica. O filme orgânico compreende uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas.....	161

Figura 59 – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico, sob incidência de luz.	162
Figura 60 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.	163
Figura 61 – Estrutura de um OPV e as descrições das etapas de produção da corrente elétrica na célula solar.	164
Figura 62 – Filme fotovoltaico orgânico (OPV) sendo aplicado como película adesiva em um substrato de vidro.	166
Figura 63 – OPTree instalada em frente ao Museu do Amanhã.	167

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Síntese da uréia proposta por Wöhler.	44
Esquema 2 – Esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.	47
Esquema 3 – Adição lenta e rápida de bromo molecular (Br_2) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).	48
Esquema 4 – Ilustração da reação de Sonogashira.	51
Esquema 5 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos intermediários (1 ao 4).	80
Esquema 6 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos finais (5, 6 e 8).	81
Esquema 7 – Ilustra o esquema sintético utilizado para a obtenção dos compostos finais com propriedades fotoluminescentes.	90
Esquema 8 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2): a) SOCl_2 , Et_3N , CH_2Cl_2 , b) Br_2 , HBr	91
Esquema 9 – Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol (1), empregando cloreto de tionila.	92
Esquema 10 – Mecanismo de formação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2).	93
Esquema 11 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado do carbazol (3).	94
Esquema 12 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado da difenilamina (4).	95
Esquema 13 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos simétricos (5 e 6).	96
Esquema 14 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (5).	97
Esquema 15 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (6).	98
Esquema 16 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (8).	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de materiais orgânicos e seus respectivos valores médios de <i>bandgap</i>	54
Tabela 2 – Descrição das principais técnicas espectroscópicas.....	62
Tabela 3 – Fenômenos de luminescência observados e suas respectivas fontes de excitação.....	67
Tabela 4 – Dados fotofísicos (λ_{abs} , ϵ , f_e , k_e^0 e τ^0) dos compostos finais (5 , 6 e 8).....	121
Tabela 5 – Dados fotofísicos (λ_{em} , $\Delta\lambda_{\text{ST}}$, f_e , e QY) dos compostos finais (5 , 6 e 8).....	124
Tabela 6 – Propriedades eletroquímicas e as energias orbitais moleculares (E_{ox} , E_{red} , IP (HOMO), EA (LUMO), <i>Egapele</i> , <i>Egapropt</i> e λ_{onset}) dos compostos finais (5 , 6 e 8).....	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A: Aceptor de elétrons

ACQ: *Aggregation Caused Quenching* (Têmpera Causada por Agregação)

AIEE: Mecanismo de Emissão Aumentada Induzida por Agregação

BTD: 2,1,3-Benzotiadiazol

CC: Cromatografia em Coluna

CCD: Cromatografia em Camada Delgada

CV: Voltametria Cíclica

D: Doador de elétrons

DCM: Diclorometano

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

DR: Refletância Difusa

DRUV: Espectroscopia de Ultravioleta-Visível por Refletância Difusa

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG: Termogravimetria Derivada

e^- : Elétron

EA: Afinidade eletrônica

E_g : *Bandgap* (diferença de energia)

EM: Espectrometria de Massas

f_e : Força do oscilador

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HOMO: Orbital molecular ocupado de mais alta energia

HRMS: Espectroscopia de Massa de Alta Resolução

ICT: Transferência de Carga Intramolecular

IP: Potencial de ionização

IV: Infravermelho

k_e^0 : Taxa radiativa constante

LASER: Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação

LED: Diodo Emissor de Luz

LUMO: Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

MOLP: Microscópio Óptico de Luz Polarizada

NHE: *Normal Hydrogen Electrode* (Eletrodo de Hidrogênio Normal)

nm: Nanômetro
OLED: Diodo Orgânico Emissor de Luz
OPTree: Árvore Fotovoltaica Orgânica
OPV: Filme Orgânico Fotovoltaico
QY: Rendimento quântico de fluorescência
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
T_d: Temperatura máxima de degradação
T_g: Transição vítrea
TGA: Análise Termogravimétrica
THF: Tetrahidrofurano
T_{in}: Temperatura inicial de decomposição
UV: Ultravioleta
UV-Vis: Ultravioleta visível
ε: Coeficiente de extinção molar
λ_{abs}: Comprimento de onda do máximo de absorção
λ_{em}: Comprimento de onda do máximo de emissão
π* : Orbital molecular antiligante Pi
π: Orbital molecular ligante Pi
σ: Ligação Sigma
Δλ_{ST}: Deslocamento de Stokes
τ⁰: Tempo de vida de fluorescência calculado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	35
2 OBJETIVO GERAL	39
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3 REFERENCIAL TEÓRICO	41
3.1 MOTIVAÇÃO: A IMPORTÂNCIA DO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS	41
3.1.1 Materiais Optoeletrônicos.....	42
3.2 SÍNTESE ORGÂNICA	43
3.2.2 Sistema 2,1,3-benzotiadiazol (BTD)	44
3.2.3 Unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol	46
3.2.4 Unidade Carbazol	48
3.2.5 Unidade Difenilamina	49
3.2.6 Acoplamento de Sonogashira	50
3.3 MOLÉCULAS ORGÂNICAS π -CONJUGADAS	52
3.3.1 Estrutura Química das Moléculas Orgânicas π -Conjugadas	53
3.3.2 Moléculas π -Conjugadas com Potencial Aplicação em Optoeletrônica	55
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	56
3.4.1 Bandgap dos Materiais.....	56
3.4.2 Voltametria Cíclica (CV)	59
3.5 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	60
3.5 ASPECTOS GERAIS DA FOTOFÍSICA.....	62
3.5.1 Transferência de carga intramolecular	65
3.5.2 Luminescência.....	66
3.5.3 Absorção e Fotoluminescência	68
3.5.4 Fluorescência e Fosforescência.....	69
3.5.5 Solvatocromismo.....	72
3.5.6 Rendimento Quântico	73
3.5.7 Deslocamento de Stokes	74
4 MATERIAIS E MÉTODOS	77
4.1 INSTRUMENTOS	77
4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	77

4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	77
4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	77
4.1.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS).....	77
4.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	78
4.1.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível e Emissão de Fluorescência	78
4.1.7 Voltametria Cíclica (CV)	79
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS.....	79
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	80
4.3.1 Síntese do composto (1): 2,1,3-benzoatiadiazol	81
4.3.2 Síntese do composto (2): 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol	82
4.3.3 Síntese do composto (3): 9-prop-2-inil-9H-carbazol	83
4.3.4 Síntese do composto (4): difenil-prop-2-inil-amina	83
4.3.5 Síntese do composto (5): 9-(3-{7-[3-(3-Metil-2-vinil-indol-1-il)-prop-1-inil]- benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il}-prop-2-inil)-9H-carbazol.....	84
4.3.6 Síntese do composto (6): {3-[7-(3-difenil-9-amina-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol- 4-il]-prop-2-inil}-difenil-amina.....	85
4.3.7 Síntese do composto intermediário (7): 9-[3-(7-Bromo-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il)- prop-2-inil]-9H-carbazole	86
4.3.8 Síntese do composto (8): {3-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4- il]-prop-2-inil}-difenil-amina	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
5.1 FORMAÇÃO DA UNIDADE CENTRAL ACCEPTORA.....	91
5.1.1 Formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1)	91
5.1.2 Formação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2)	92
5.2 FORMAÇÃO DA UNIDADE DOADORA ALCINO TERMINAL DERIVADO DO CARBAZOL (3).....	94
5.3 FORMAÇÃO DA UNIDADE DOADORA ALCINO TERMINAL DERIVADO DA DIFENILAMINA (4)	95
5.4 ACOPLAMENTO DOS COMPOSTOS FINAIS SIMÉTRICOS	96
5.4.1 Formação do composto simétrico (5)	97
5.4.2 Formação do composto simétrico (6).....	98
5.5 ACOPLAMENTO DO COMPOSTO FINAL NÃO SIMÉTRICO	99

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	101
5.6.1 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (3)	101
5.6.2 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (4)	102
5.6.3 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (5)	104
5.6.4 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (6)	106
5.6.5 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (7)	108
5.6.6 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (8)	110
5.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	113
5.7.1 Espectro de infravermelho do composto (3)	113
5.7.2 Espectro de infravermelho do composto (4)	114
5.7.3 Espectro de infravermelho do composto (5)	115
5.7.4 Espectro de infravermelho do composto (6)	116
5.7.5 Espectro de infravermelho do composto (7)	117
5.7.6 Espectro de infravermelho do composto (8)	118
5.8 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS COMPOSTOS FINAIS.....	119
5.8.1 Propriedades Eletrônicas no Estado Sólido	124
5.9 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPOSTOS FINAIS.....	131
5.10 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS FINAIS.....	134
6 CONCLUSÃO.....	139
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
REFERÊNCIAS	143
APÊNDICE(S)	153
APÊNDICE A – Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED)	154
APÊNDICE B – Mecanismo de funcionamento do OLED.....	156
APÊNDICE C – Compostos orgânicos luminescentes usados em OLEDs.....	158
APÊNDICE D – Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	160
APÊNDICE E – Filme Fotovoltaico Orgânico (OPV).....	164

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o interesse para o desenvolvimento de novas moléculas com potencial aplicação em optoeletrônica tem sido reforçado com o avanço da tecnologia. Materiais orgânicos contendo em sua estrutura conjugação π são de grande importância tecnológica e industrial, com crescente interesse na área de eletrônica molecular, devido a propriedades intrínsecas de luminescência (foto e eletroluminescência) e de transferência de cargas (semicondutores orgânicos) que podem ser utilizadas em dispositivos optoeletrônicos (SHIROTA, 2000), como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (RICCIARDI et al., 2016) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs) (DIAS et al., 2016).

Dentre esses sistemas conjugados, a classe de materiais baseada na unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) tem recebido muita atenção nos últimos anos (NETO et al., 2013) e se mostrou promissora na aplicação optoeletrônica, devido aos seus grandes valores de coeficiente de extinção molar e boa fotoestabilidade (ANANT et al., 2011). Além disso, devido às suas excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas, como alto rendimento quântico de fluorescência, grandes deslocamentos de Stokes e transferência de carga intramolecular (ICT) durante a fotoexcitação, bem como, *bandgaps* adequadas, o BTD é utilizado na fabricação de OLEDs (EROGLU; CANSU ERGUN; ÖNAL, 2020; PAZINI et al., 2018; SAM et al., 2014; WANG et al., 2019).

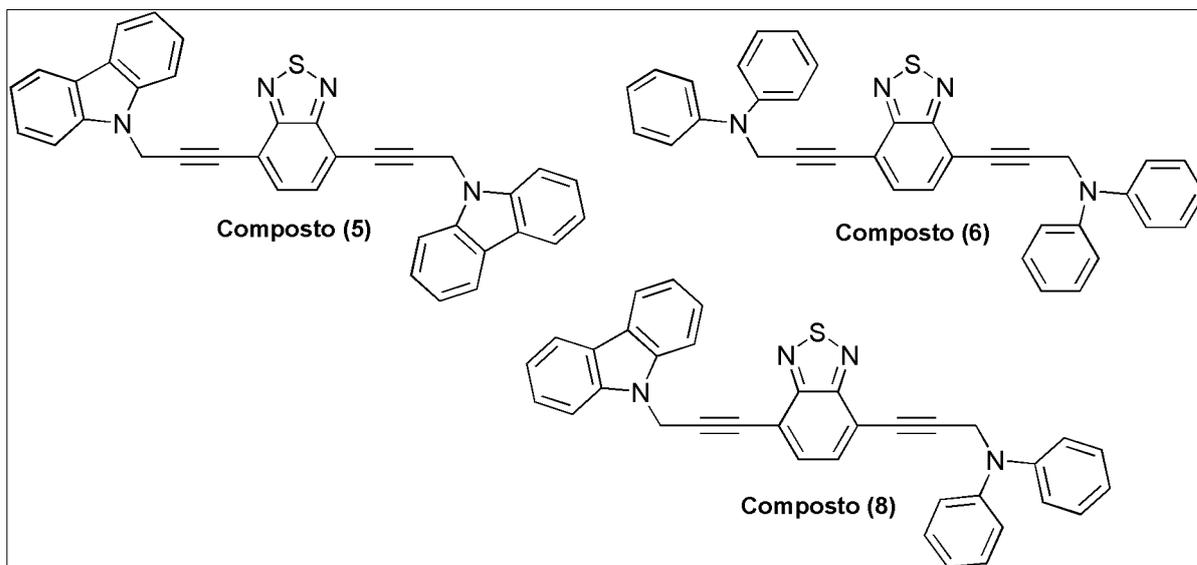
O sistema BTD é conhecido por ser excelente acceptor de elétrons, e quando ligado a grupos doadores de elétrons, forma estruturas doador-acceptor de elétrons (D- π -A- π -D) (LIU et al., 2010). Assim, os derivados de BTD são, normalmente, bons fluoróforos (DASILVEIRA NETO et al., 2005) e exibem variabilidades estruturais muito grandes, devido a um grande número de grupos laterais que podem ser adicionados a eles, por exemplo, alcóxifenil (CRIVILLERS et al., 2012), fenil tiofeno (LI et al., 2008) ou oligo (tienilenevinileno) (WANG; XIAO; PEI, 2010). Seu derivado, o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol é o intermediário mais comumente utilizado para a síntese de compostos fotoluminescentes que contêm o benzotiadiazol π -estendido (NETO et al., 2013). Alguns estudos que incorporam esta unidade ao carbazol para obter uma molécula com baixa energia de *bandgap* (E_g) foram relatados por pesquisadores como (LIU et al., 2010). Moléculas baseadas em carbazol tornaram-se de grande interesse como materiais doadores de elétrons (LI; GRIMSDALE, 2010; LV et al., 2016), possuindo uma estrutura planar rígida, que confere ao carbazol e seus derivados, uma elevada temperatura de transição vítrea (SHI et al., 2016). Devido às suas propriedades luminescentes,

assim como sua propriedade fotocondutora, o uso destes materiais em optoeletrônica se tornou bastante popular nos últimos anos (KARTHIK et al., 2016).

Neste contexto, o presente trabalho relata a síntese e caracterização de três compostos simétricos e não simétricos, constituídos por um núcleo derivado da unidade 2,1,3-benzotiadiazol, o heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, ligado a grupos doadores de elétrons (derivados do carbazol e difenilamina) pela extensão da conjugação π , constituindo um sistema (D- π -A- π -D), conforme ilustrados na Figura 1. O sistema (D- π -A- π -D) consiste em um grupo aceptor de elétrons (A), com extensão da conjugação π (π), ligado a grupos doadores de elétrons (D). O sistema π -conjugado na estrutura das moléculas proporciona maior planaridade ao sistema, o que facilita as transições de cargas intramoleculares. Para facilitar as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e a transferência de cargas intramolecular (TAMILAVAN et al., 2012) em moléculas com potencial aplicação optoeletrônica, têm se aplicado o conceito de doador-aceptor (D-A), para manipular e reduzir a energia de *bandgap*, o que possibilita o desenvolvimento de uma grande variedade de moléculas conjugadas (FRIZON et al., 2016).

O esquema sintético foi planejado realizando estudos estequiométricos em condições e proporções variantes, com o intuito de promover o maior rendimento e pureza do produto desejado. A obtenção dos compostos finais simétricos (**5** e **6**), é através do acoplamento de Sonogashira de quatro equivalentes do intermediário contendo o derivado do carbazol com um equivalente do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol; e três equivalentes do intermediário contendo o derivado da difenilamina com um equivalente do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. E a obtenção do composto final não simétrico (**8**) é através do monoacoplamento de dois equivalentes do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol com um equivalente do derivado do carbazol. Depois disso, o mesmo foi obtido pela reação de acoplamento de um equivalente do composto monoacoplado com um equivalente do derivado da difenilamina. Ao longo deste trabalho, os compostos de interesse foram sintetizados, caracterizados e denominados (**5**), (**6**) e (**8**).

Figura 1 – Compostos finais sintetizados (5), (6) e (8).



Fonte: O autor, 2020.

2 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar moléculas contendo a unidade 2,1,3-benzotiadiazol com extensão da conjugação π e investigar suas propriedades para possível aplicação em optoeletrônica, como dispositivos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades térmicas, fotofísicas e eletroquímicas dos compostos finais para aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MOTIVAÇÃO: A IMPORTÂNCIA DO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

O interesse por pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais e as tentativas de melhorar o desempenho dos dispositivos existentes tem se intensificado nos últimos anos. Exemplo disso, procura-se utilizar fontes de energia alternativas e desenvolver dispositivos e equipamentos que empreguem menor energia em seu funcionamento, e que sejam ambientalmente sustentáveis (LI; GRIMSDALE, 2010). Além disso, são consideráveis os problemas energéticos que o Brasil vem atravessando ao longo das últimas décadas. A energia solar representa uma das melhores esperanças para satisfazer as crescentes exigências de energia, minimizando a emissão de gases do efeito estufa que ameaçam provocar alterações potencialmente catastróficas no clima do mundo (LI; GRIMSDALE, 2010).

Os materiais orgânicos conjugados representam uma grande fonte de inovação (SHIRAKAWA et al., 1977), com inúmeras aplicações recentes na fabricação de novos dispositivos que possibilitam o aproveitamento da abundante energia solar existente para a geração de energia, como a fabricação de filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs), ou que exijam menor energia para o seu funcionamento, como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (STOLKA, 2002). A luz produzida a partir dos diodos emissores de luz (LEDs) e OLEDs vem se propondo como via alternativa à utilização das lâmpadas incandescentes, reduzindo drasticamente os gastos energéticos com iluminação. Nesse contexto, existe a necessidade de desenvolver metodologias viáveis para aumentar a carga de iluminação elétrica dos celulares, visores, televisores, entre outros (STOLKA, 2002).

Os OPVs compostos por camadas de materiais orgânicos possibilitam o aproveitamento da energia solar para geração de energia sustentável, absorvendo a luz e transformando-a em energia (RICCIARDI et al., 2016). O filme fotovoltaico orgânico é a terceira geração de tecnologia de células solares, sendo a fonte mais sustentável para geração de energia, permitindo a sua integração em projetos inovadores de arquitetura, construção, mobiliário urbano e mobilidade (CANESTRARO, 2010).

Outra tecnologia que vem despontando no uso de materiais orgânicos conjugados é a de circuitos flexíveis. A impressão de circuitos, sobretudo em substratos leves e flexíveis, pode ser muito útil para diversas aplicações: RFIDs (*Rádio Frequency Identification*), cartões

inteligentes, embalagens eletrônicas, mostradores luminosos, iluminação de interiores em automóveis, aviões, estações de trem, metrô, aeroportos, etc. (BRABEC et al., 2003).

O uso de materiais orgânicos processáveis, sejam pequenas moléculas ou polímeros, como materiais em dispositivos tecnológicos oferece grande potencial para reduzir seu preço e impacto ambiental (LI; GRIMSDALE, 2010). Contudo, esta preocupação se deve também, ao grande interesse por outros mercados especializados, tais como o eletrônico, optoeletrônico, fotovoltaico, aeroespacial, entre outros, os quais são setores tecnológicos promissores e há grande movimentação financeira (DE OLIVEIRA; TORRESI; CÓRDOBA DE TORRESI, 2000).

Atualmente, existem três setores que dominam o mercado eletrônico orgânico: display de OLED, células fotovoltaicas e tintas condutoras. Uma das grandes vantagens da eletrônica orgânica é relacionada às tecnologias de processamento, que são de procedimentos simples, eficientes, e de baixo custo. O aparecimento de novos materiais e de novos métodos de processamento na área de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos coloca a área de pesquisa em dispositivos orgânicos como uma das mais atraentes nos dias atuais (REBELLO, 2014).

3.1.1 Materiais Optoeletrônicos

Atualmente, o interesse para o desenvolvimento de materiais optoeletrônicos tem sido reforçado devido ao avanço da tecnologia. Os materiais optoeletrônicos envolvem o funcionamento de fenômenos ópticos e elétricos, como os dispositivos emissores e detectores de luz, dispositivos de células fotossensíveis, entre outros. Fazem parte dessa classe os diodos do tipo LED (Diodo Emissor de Luz) ou OLED (Diodo Orgânico Emissor de Luz), além dos LASERs (Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação).

Novos dispositivos optoeletrônicos vêm sendo estudados, como filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e transistores orgânicos de película fina (OTFTs). Estes dispositivos podem ser desenvolvidos pela incorporação de compostos D- π -A- π -D, particularmente para uso em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), devido à sua eletroluminescência na região do visível (FRIZON et al., 2018).

Nesse contexto, muitos compostos orgânicos π -conjugados com potenciais aplicações em optoeletrônica têm uma estrutura química D- π -A- π -D (onde D e A são grupos doadores e aceptores de elétrons, respectivamente) devido à transferência efetiva da carga produzida por essa estrutura. As vantagens dessa classe de compostos orgânicos são o aumento

da transferência de carga intramolecular (ICT) e a subsequente diminuição da energia *bandgap*, importantes para aplicações em dispositivos eletrônicos (FRIZON et al., 2018).

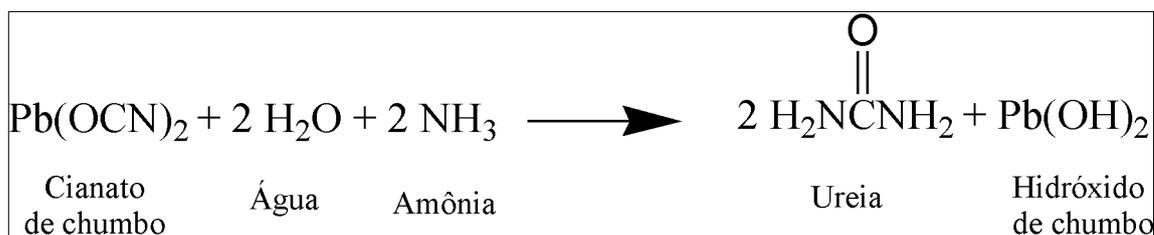
Desta forma, para que uma molécula orgânica seja capaz de compor um dispositivo optoeletrônico é necessário que ela possua algumas características peculiares. Entre essas características estão: possuir uma estrutura conjugada o suficiente para que seja capaz de promover as transições eletrônicas através da energia ofertada pelo espectro solar; estabilidade térmica suficiente para suportar o aquecimento do dispositivo; boa solubilidade em solventes orgânicos, para que possa ser aplicado em forma de filmes finos e boa planaridade para que seja facilitada a transferência de cargas intramoleculares (BRABEC et al., 2003).

Os materiais empregados para o desenvolvimento da tecnologia optoeletrônica são os mais diversos, entretanto todos mantêm algumas características comuns, como possuírem estruturas do tipo π -conjugada e apresentarem energia de *bandgap* entre (1,5 e 3,5 eV). Geralmente, para obter um diodo orgânico emissor de luz (OLED) de alto desempenho, o material emissivo deve ter caráter de transferência de carga balanceado, alto rendimento quântico de fluorescência, alta estabilidade térmica e morfologia amorfa (KARTHIK et al., 2016).

Nos apêndices, será discorrido acerca dos dispositivos optoeletrônicos interessantes a este trabalho, tais como dispositivo diodo orgânico emissor de luz (OLED), dispositivo fotovoltaico orgânico, entre eles o filme fotovoltaico orgânico (OPV).

3.2 SÍNTESE ORGÂNICA

Síntese orgânica é o campo da química orgânica que tem como objetivo a construção de moléculas orgânicas através de processos químicos. A síntese, ou a arte de fabricar as moléculas, é uma parte muito importante da química orgânica. Os compostos de carbono são chamados “orgânicos” porque se pensava, a princípio, que eles só podiam ser produzidos pelos seres vivos. Em 1828, Friedrich Wöhler mostrou que esta ideia era falsa ao converter o sal inorgânico cianato de chumbo em ureia, um produto orgânico do metabolismo de proteínas nos mamíferos, conforme apresentado no Esquema 1 (VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Esquema 1 – Síntese da uréia proposta por Wöhler.

Fonte: O autor, 2020.

A síntese orgânica é essencial para o desenvolvimento humano e de diversas áreas, como polímeros, produtos sintéticos, fármacos, tecnologia de luz, entre outros. Durante a segunda metade do século XX, estratégias sintéticas e técnicas avançaram rapidamente, e isto resultou na descoberta e caracterização de milhões de moléculas orgânicas de todos os tamanhos (CURRAN, 1998; MORRISON; BOYD, 1985). Desde então, a síntese de materiais orgânicos funcionais tem atraído um grande interesse, devido as suas aplicações tecnológicas (ANANT et al., 2011).

Simplificadamente, ela pode ser dividida em: a) *síntese orientada pela metodologia*, a qual engloba a invenção e descoberta de novas reações, reagentes e catalizadores e b) *síntese orientada para a molécula-alvo*, a qual pode ser natural ou projetada, esta última englobando toda uma gama de materiais para as mais diversas aplicações: ciência dos materiais, biologia, medicina, estudo teórico e reconhecimento molecular (CRISTIANO, 2008).

O caminho para uma síntese mais complexa inclui uma série de diferentes etapas sintéticas e, a realização de cada etapa pode representar um problema químico independente. Entretanto, em muitos casos, mais de uma rota sintética pode ser empregada para a preparação da molécula alvo e cada caminho alternativo pode incluir sequências reacionais e precursores diferentes (GITLIN; RUBINGH; LIPMAN, 2000).

3.2.2 Sistema 2,1,3-benzotiadiazol (BTD)

O sistema 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) (Figura 2) têm recebido muita atenção nos últimos anos e é um dos mais importantes núcleos utilizados na química de compostos fotoluminescentes, usados em materiais fluorescentes, reconhecimento molecular, entre outros. Eles apresentam normalmente características desejáveis para a tecnologia de emissão de luz, a saber: este sistema heterocíclico tem uma forte capacidade de remoção de elétrons, e os compostos que carregam este anel são possíveis candidatos a transportadores de elétrons

(BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012; NETO et al., 2013). Baseado nisso, tem sido amplamente utilizado por vários grupos de pesquisa na preparação de materiais para dispositivos optoeletrônicos, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores de efeito de campo orgânico (OFETs) e células fotovoltaicas (ANANT et al., 2011).

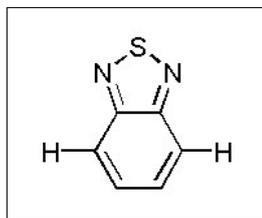
Ao mesmo tempo, devido às suas propriedades fotofísicas, os compostos baseados em BTB também foram estudados como sondas fluorescentes para bioimageamento (NETO; CARVALHO; CORREA, 2015), por exemplo, na coloração mitocondrial seletiva (NETO; CORRÊA; SILVA, 2013), detecção e quantificação seletiva de DNA de fita dupla (dsDNA) (NETO et al., 2007) e determinação da concentração de DNA (CHI; MIKHAILOVSKY; BAZAN, 2007). Além disso, aplicações como marcadores fluorescentes para divulgar a dinâmica celular e o mecanismo de ação de compostos bioativos (CRIVAT; TARASKA, 2012) e como sondas celulares na bioimagem também podem ser encontradas (DA CRUZ et al., 2014; GLATZ; LUIKEN; BONEN, 2010).

Os compostos BTB são esperados para produzir estruturas cristalinas bem ordenadas devido à sua estrutura plana rígida, e como resultado das suas propriedades altamente polarizadas, que conduzem a interações intermoleculares (BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012; NETO et al., 2013). O heterociclo possui energia de *bandgap* (E_g) relativamente baixo e elevada afinidade eletrônica, portanto, um excelente aceptor de elétrons. A capacidade do 2,1,3-benzotiadiazol em ajustar a energia de *bandgap* das moléculas é devido a sua elevada afinidade eletrônica (CRIVILLERS et al., 2012). Quando ligado a grupos doadores de elétrons, forma estruturas doador-aceptor de elétrons, o que facilita a transferência de carga intramolecular (ICT), reduzindo assim o respectivo valor de energia de *bandgap* das moléculas π -conjugadas (COLELLA et al., 2011; LIU et al., 2010).

Recentemente, os derivados desse sistema estão sendo largamente utilizados como condutores orgânicos devido à sua estrutura possuir características de ótimos receptores de elétrons e boa planaridade molecular (WESTRUP, 2014).

O 2,1,3-benzotiadiazol (BTB) é um composto bicíclico contendo um anel de 6 membros fundido a um anel de cinco membros. Este último contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1,3 e um átomo de enxofre na posição 2. A Figura 2 apresenta a estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol.

Figura 2 – Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).



Fonte: O autor, 2020.

O sistema BTD tem sido incorporado a uma série de materiais, como por exemplo, em corantes e polímeros eletroluminescentes para gerar eficientes diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), atuando como excelentes materiais absorventes na tecnologia de fotovoltaicos orgânicos (FRIZON et al., 2018). Em relação à busca de compostos fluorescentes orgânicos com potenciais aplicações em diversos campos, os derivados de 2,1,3-benzotiadiazol com conjugação estendida, geralmente apresentam fluorescência intensa. Dependendo do tipo de substituintes, os derivados do 2,1,3-benzotiadiazol apresentam emissão de fluorescência em uma ampla região do visível, incluindo vermelho, azul e verde, os três comprimentos de onda fundamentais para exibição em cores (BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012).

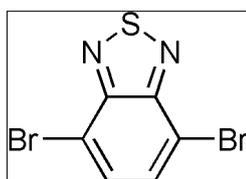
Além disso, os derivados de BTD são também encontrados em células solares, e seu papel no alinhamento do nível de energia entre a camada de transporte de buracos em células solares de perovskita foi relatado, influenciando nos processos de transferência de carga e, conseqüentemente, no desempenho fotovoltaico geral (CHOI; KO; KO, 2016; ZHOU et al., 2020). Da mesma forma, em filmes fotovoltaicos orgânicos, esse núcleo é um elemento importante para novos compostos sensibilizantes que podem modular as propriedades ópticas e eletrônicas (CASTRO et al., 2015; DU; BIEWER; STEFAN, 2016). Ainda, é relatado na literatura que quando as células solares sensibilizadas por corantes contêm a unidade BTD no anel porfirínico, a localização dos seus máximos de absorção muda notavelmente (de 400 a 500 nm e de 650 a 730 nm), levando à melhora da absorção da luz solar (KANG et al., 2018), da densidade de corrente de curto-circuito J_{sc} , da tensão de circuito aberto V_{oc} e da eficiência de conversão de energia η (JIE et al., 2020; TANG et al., 2019).

3.2.3 Unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

O 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (Figura 3) é o intermediário mais comumente utilizado para a síntese de compostos fotoluminescentes que contêm benzotiadiazol π -estendido

(NETO et al., 2013). Derivados do 2,1,3-benzotiadiazol 4,7-dissubstituídos são eficientes fluoróforos que são capazes de formar estruturas cristalinas bem ordenadas (VIEIRA et al., 2008). A Figura 3 apresenta a estrutura química da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.

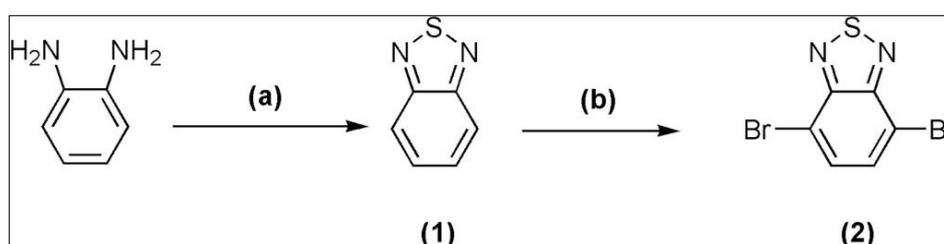
Figura 3 – Estrutura química da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: O autor, 2020.

O Esquema 2 apresenta o esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. A unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol pode ser facilmente preparada em dois passos a partir do reagente o-fenilenodiamina, também chamado de 1,2-diaminobenzeno disponível comercialmente. Na etapa (a) o-fenilenodiamina é tratado com cloreto de tionila (SOCl_2) na presença de uma base e solvente apropriado, como por exemplo trifetilfosfina e diclorometano, respectivamente, para originar o 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) (1). Na etapa (b), (1) é reagido com bromo molecular (Br_2) em ácido bromídrico (HBr), para formar o composto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) (NETO et al., 2013).

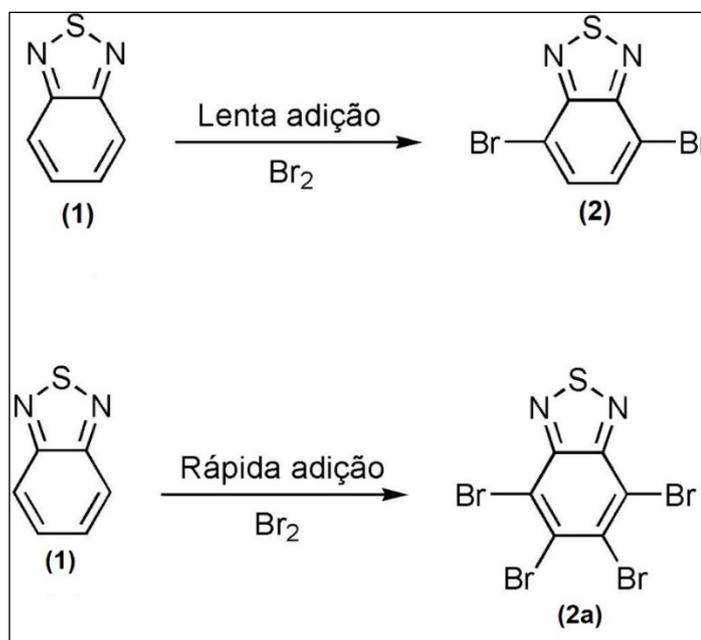
Esquema 2 – Esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: O autor, 2020.

Na etapa de bromação (Esquema 3), o bromo molecular (Br_2) deve ser adicionado muito lentamente no núcleo BTD (1) para originar o composto (2). Caso a adição de bromo molecular (Br_2) seja rápida, conduzirá ao não desejado composto tetrabromado (2a) (WESTRUP et al., 2016), conforme visualizado no Esquema 3.

Esquema 3 – Adição lenta e rápida de bromo molecular (Br_2) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).



Fonte: O autor, 2020.

Alguns estudos que incorporam a unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol ao carbazol para obter uma molécula com baixa energia de *bandgap* foram relatados por pesquisadores (LIU et al., 2010).

3.2.4 Unidade Carbazol

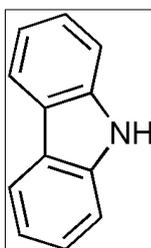
Moléculas baseadas em carbazol tornaram-se de grande interesse como materiais doadores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos e o uso destes materiais em optoeletrônica tornou-se bastante popular nos últimos anos, como em transistores (LI; GRIMSDALE, 2010; LV et al., 2016) e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (CHEN et al., 2020).

É a classe de compostos mais recentemente utilizada para camada transportadora de buracos, devido às suas propriedades luminescentes e fotocondutoras (KARTHIK et al., 2016). O carbazol (Figura 4) é um doador típico de elétrons com grande estrutura plana rígida, que confere ao carbazol e seus derivados uma alta temperatura de transição vítrea (SHI et al., 2016). Apresenta baixo potencial de ionização que, associado a compostos que se comportam como aceptores de elétrons, formam rapidamente complexos de transferência de carga (RAY; MISRA, 1997). A introdução das unidades de carbazol na cadeia lateral de moléculas orgânicas

melhora efetivamente a solubilidade em solventes orgânicos e faz com que tenha excelentes propriedades de formação de filme (CHEN et al., 2020).

Além disso, o carbazol possui alto nível de energia HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia), o que é favorável à capacidade de transporte de buracos, e oferece possibilidades eficientes de funcionalização em diferentes posições nucleares. Assim, tem sido explorado na construção de materiais transportadores de buracos, em materiais fluorescentes, entre outros (KARTHIK et al., 2016; SHI et al., 2016). Materiais moleculares doadores de elétrons transportam buracos (CRISTIANO, 2008). A Figura 4 apresenta a estrutura química da unidade carbazol.

Figura 4 – Estrutura química da unidade carbazol.

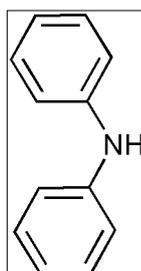


Fonte: O autor, 2020.

3.2.5 Unidade Difenilamina

Difenilamina (Figura 5) é classificada como uma amina aromática, que é um grupo de compostos orgânicos básicos derivados do amoníaco. O composto é um derivado da anilina, consistindo de uma amina ligada a dois grupos fenil (VOGT; JOHN J.GERULIS, 2012). A Figura 5 apresenta a estrutura química da unidade difenilamina.

Figura 5 – Estrutura química da unidade difenilamina.



Fonte: O autor, 2020.

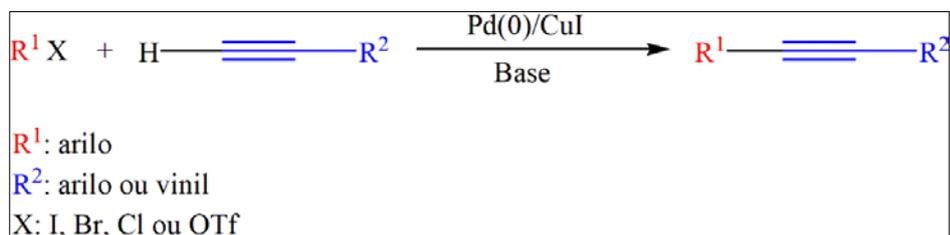
A primeira utilização da difenilamina foi na Alemanha em 1889, no uso secreto para controlar o processo de decomposição autocatalítica das pólvoras (RODRIGUES et al., 2018), porém outros países também começaram a utilizar este composto, e, por volta de 1910, tornou-se universal como estabilizador de pólvoras (ROMÃO et al., 2011). Contudo, hoje é encontrada comercialmente e é utilizada em variadas outras aplicações industriais, como antioxidante industrial, corante fixador de tinta (DRZYZGA, 2003), dispositivos eletrocromicos (ABRAHAM et al., 2015, 2017) e também é empregado na agricultura como fungicida (LI et al., 2016) e anti-helmíntico (ANDRADE et al., 2008; VOGT; JOHN J.GERULIS, 2012).

Alguns pesquisadores como (ABRAHAM et al., 2017) e outros, relataram moléculas orgânicas com design doador- π -doador (D- π -D) em que grupos difenilamina têm sido usados como porções doadoras (LI et al., 2017). Derivados da difenilamina demonstraram seu potencial em aplicações optoeletrônicas como materiais de transporte de buracos em células solares, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e dispositivos eletrocromicos (ABRAHAM et al., 2015).

3.2.6 Acoplamento de Sonogashira

A reação de acoplamento de Sonogashira foi desenvolvida por Sonogashira e Hagihara em 1975, na qual consiste na aplicação de complexos de paládio como catalisadores na reação de Stephens-Castro (SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, 1975). Ainda hoje esse método é amplamente aplicado em síntese de compostos altamente conjugados com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos. A construção destes compostos ocorre através da formação da ligação entre carbonos com hibridização sp^2 e sp , entre haletos de arila ou alquenila ou triflatos ou alcinos terminais (CHINCHILLA; NÁJERA, 2007).

O ciclo catalítico envolve basicamente uma sequência de três etapas a partir do Pd(0), o qual é reduzido *in situ*: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva (NEGISHI, 2002; SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, 1975). Os complexos de paládio são utilizados como fonte de paládio(0), para que se inicie o ciclo catalítico (NEGISHI, 2002). O Esquema 4 apresenta uma representação geral da reação de Sonogashira.

Esquema 4 – Ilustração da reação de Sonogashira.

Fonte: O autor, 2020.

A reação de acoplamento de Sonogashira é normalmente realizada utilizando-se um complexo de paládio com um ligante fosfano como catalisador, com ou sem a presença de uma quantidade catalítica de iodeto de cobre (CuI) como co-catalisador e uma base, normalmente aminas, como solvente, sob condições homogêneas (LI et al., 2009a).

Vários tipos de catalisadores de paládio podem ser empregados, tais como: Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(OAc)₂, PdCl₂(PhCN)₂, Pd₂(dba)₃, PdCl₂(PCy₃)₂, ciclos com paládio, metalodendrímeros, piridinas e pirimidinas complexadas com paládio e até mesmo nanopartículas de paládio, entre outros. Entretanto, os mais tradicionais são os derivados de fosfanos. Normalmente, sais de paládio contendo cloro, como o PdCl₂, são escolhidos para a síntese dos catalisadores porque têm melhor desempenho nas reações devido às propriedades coordenantes do cloro não serem suficientemente fortes a ponto de estabilizarem o Pd(0), fazendo com que o catalisador ativo desta espécie seja formado mais facilmente (CHINCHILLA; NÁJERA, 2007).

Apesar de ser co-catalisador deste tipo de reação, o CuI pode ter alguns efeitos colaterais na reação: é difícil de ser recuperado e ainda pode gerar produtos de homoacoplamento (Acoplamento Glaser) (LI et al., 2009a). As reações de homoacoplamento podem ter seus riscos de ocorrência diminuídos se houver controle, como o uso de uma atmosfera redutora e a adição lenta do alcino terminal (CHINCHILLA; NÁJERA, 2007). Reações sem a presença de iodeto de cobre podem ocorrer, até mesmo utilizando-se água como solvente (GUAN et al., 2007). Porém, normalmente há a necessidade que a reatividade dos haletos seja aumentada.

As bases mais utilizadas na reação podem ser aminas terciárias, outras aminas e até mesmo bases inorgânicas, sendo que devem ser empregadas em grande excesso ou inclusive como solventes, pois ajudam a promover a redução das espécies de Pd(II) a Pd(0) (CHINCHILLA; NÁJERA, 2007).

3.3 MOLÉCULAS ORGÂNICAS π -CONJUGADAS

O conceito de que polímeros apresentam somente comportamento elétrico isolante mudou em 1977, quando H. Shirakawa e seus colaboradores descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passava a conduzir eletricidade (SHIRAKAWA et al., 1977). Este trabalho rendeu o prêmio Nobel em Química em 2000 e iniciou um novo campo em pesquisas científicas: “polímeros condutores”, também chamados “metais sintéticos” (dentro da grande classe de materiais orgânicos, isto é, baseada principalmente em carbono).

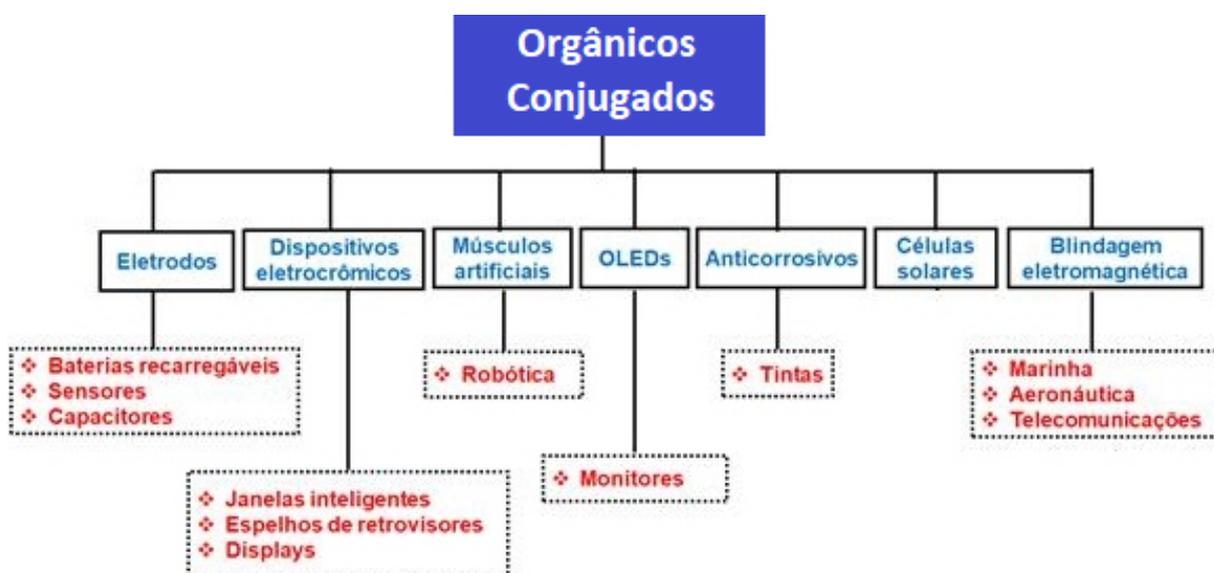
Após isso, a possibilidade de combinar as propriedades mecânicas dos polímeros com propriedades elétricas dos condutores despertou grande interesse na área científica e tecnológica. Então, deu-se início a uma ‘corrida’ para sintetizar e caracterizar novos membros desta nova classe de materiais (orgânicos conjugados), e que continua até hoje na busca de novos e melhores materiais. Deste então, o campo de pesquisa de moléculas orgânicas conjugadas tem-se expandido continuamente atraindo pesquisadores de vários ramos (PHILIPOSE et al., 2005).

As moléculas orgânicas conjugadas são sistemas π -conjugados, onde a característica principal é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia, o que gera um sistema de elétrons deslocalizado, conferindo-lhes propriedades semicondutoras (ATKINS; PAULA, 2006). Entretanto, não bastam somente as ligações simples e duplas conjugadas, para que se torne um semicondutor elétrico, deverá haver uma perturbação, tanto por meio de remoção de seus elétrons (oxidação), como por meio da inserção de elétrons (redução), fazendo com que esses materiais passem da forma isolante a semicondutora (GOMES, 2018).

Moléculas orgânicas estendidas contendo anéis aromáticos e alcinos têm sido foco de estudos nos últimos anos, tanto na área científica quanto tecnológica, porque, devido ao seu sistema altamente conjugado, elas apresentam propriedades de semicondutores orgânicos e podem atuar em dispositivos optoeletrônicos (ANANT et al., 2011; BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012), como os emissores de luz e filmes fotovoltaicos (NALWA, 2001a). Além disso, os materiais orgânicos oferecem a possibilidade de serem aplicados em dispositivos que possuem grandes áreas, processados em grande escala com metodologia simples de produção e baixo custo, podendo ser usados em sensores, transistores, entre outros dispositivos orgânicos (ATKINS; PAULA, 2006)(ATKINS; PAULA, 2006)(ATKINS; PAULA, 2006)(ATKINS; PAULA, 2006).

O uso de semicondutores orgânicos como materiais ativos em uma série de dispositivos eletrônicos comerciais já é uma realidade. Boa parte dos celulares de última geração e alguns televisores ultrafinos utilizam diversas moléculas orgânicas como materiais semicondutores responsáveis pela emissão da luz em seus displays. Porém, uma das aplicações mais promissoras destas moléculas orgânicas é a confecção de dispositivos fotovoltaicos, capazes de converter a luz solar em corrente elétrica em ampla faixa do espectro eletromagnético (BAO; LOCKLIN, 2007). Algumas aplicações dos orgânicos conjugados estão apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Aplicações dos orgânicos conjugados, os respectivos fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações.

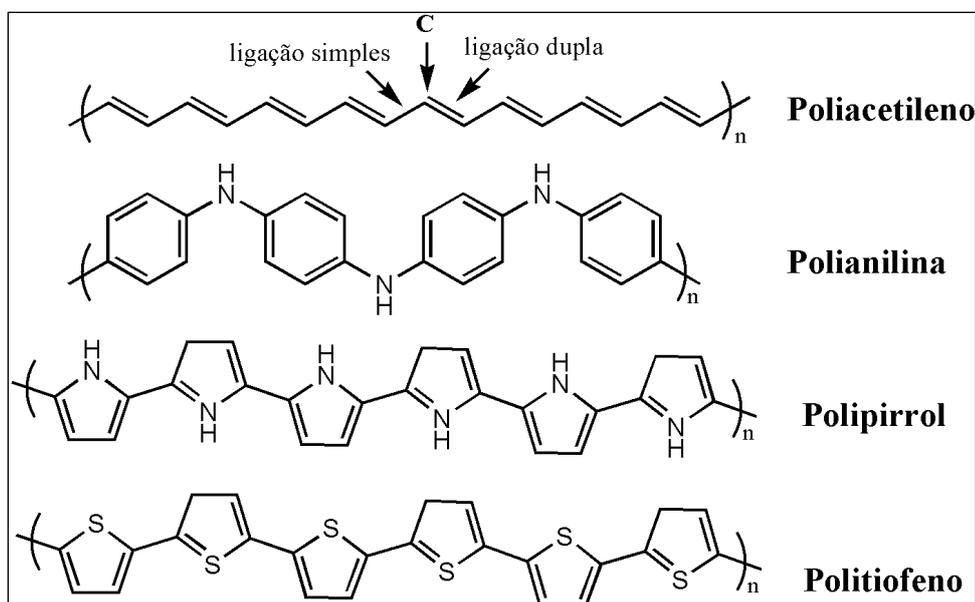


Fonte: Adaptado de Gomes, 2018.

3.3.1 Estrutura Química das Moléculas Orgânicas π -Conjugadas

Algumas moléculas conjugadas apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados conjugados aromáticos. A Figura 7 apresenta algumas das estruturas mais comuns de oligômeros conjugados. A estrutura mais simples é representada pelo poliacetileno. Outras estruturas mais complexas, nas quais há participação de heteroátomos e de anéis aromáticos também são observadas, por exemplo, na polianilina (PANI). A alternância de ligações não é tão óbvia no caso da polianilina, pois a mesma se comporta como um polímero em bloco, com a conjugação ocorrendo mediante a transferência de um próton de uma unidade benzenóide para uma unidade quinoide (SHIMANO; MACDIARMID, 2001).

Figura 7 - Exemplos de oligômeros conjugados, mostrando a alternância de ligações simples e duplas: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno.



Fonte: O autor, 2020.

O transporte de elétrons das moléculas π -conjugadas depende da diferença de energia entre seus orbitais de fronteira: orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO). Os níveis de HOMO/LUMO dessas moléculas são definidos por sua afinidade eletrônica (EA) e potencial de ionização (IP), que estão diretamente correlacionados com os potenciais de redução e oxidação eletroquímicos ou com a energia do início dos espectros de absorção no estado sólido (NETO et al., 2013).

A diferença de energia entre o HOMO e LUMO das moléculas π -conjugadas é considerada como a energia de *bandgap* (E_g) do material ou energia da descontinuidade. Na maioria dos materiais orgânicos, esta diferença é em torno de 1,5 eV e 3,5 eV e assim, são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos (SALVATIERRA, 2014).

Com o aumento da conjugação, também ocorre o aumento do número de orbitais HOMO e LUMO, e conseqüentemente diminuição da energia de *bandgap* (E_g) (ATKINS; PAULA, 2006). A Tabela 1 apresenta uma lista dos valores médios de *bandgap* encontrados em alguns materiais orgânicos mais comuns.

Tabela 1 – Exemplos de materiais orgânicos e seus respectivos valores médios de *bandgap*.

Materiais Orgânicos	Bandgap (eV)
Poliacetileno	1,5

Politiofeno	2,0
Poli-parafenilenovinileno	2,5
Poli-fenilenos	3,0
Polipirrol	3,1
Polianilina	3,2

Fonte: Shimano; Macdiarmid, 2001.

3.3.2 Moléculas π -Conjugadas com Potencial Aplicação em Optoeletrônica

Na construção das moléculas π -conjugadas com potencial aplicação em optoeletrônica, têm-se aplicado o conceito de estrutura doador-acceptor de elétrons (FRIZON et al., 2018). As moléculas π -conjugadas com grupos doadores (D) e grupos aceptores (A) de elétrons com a seguinte configuração (D- π -A- π -D) podem ser classificadas como sistemas quadrupolares (D'AVINO; TEREZIANI; PAINELLI, 2006; HAHN; KIM; CHO, 2002).

Essas moléculas possuem propriedades importantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (FRIZON et al., 2018), amplificar respostas para aplicação de sensores, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (LI et al., 2009b). As vantagens dessa classe de compostos orgânicos são facilitar as transições eletrônicas, aumento da transferência de carga intramolecular (ICT) e a subsequente manipular e reduzir sua energia de *bandgap* (LEE et al., 2011).

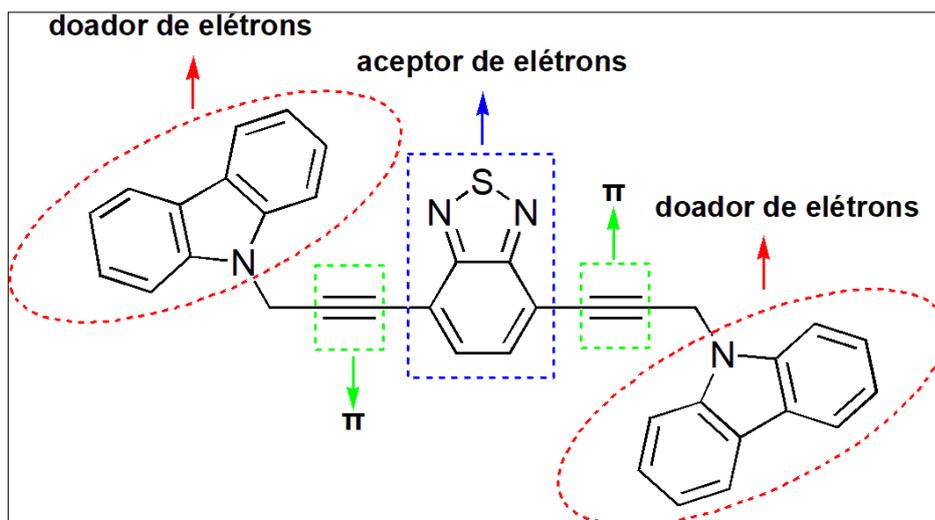
Para a obtenção da porção doadora, grupos laterais π -conjugados ricos em elétrons podem ser usados; uma vez que esses grupos fornecem a planaridade exigida pelo sistema D- π -A- π -D para favorecer o mecanismo de ICT. Além disso, estes são facilmente excitados na região UV-Vis (FRIZON et al., 2018), possibilitando o desenvolvimento de uma grande variedade de moléculas conjugadas (LEE et al., 2011).

Vários grupos heterocíclicos compostos de átomos de S, N e O, podem ser usados como unidades que aceitam elétrons na construção de moléculas do tipo D- π -A- π -D (FRIZON et al., 2018), na qual, a classe de materiais baseada na unidade 2,1,3-benzotiadiazol se mostrou promissora (ANANT et al., 2011). Materiais orgânicos conjugados baseados na unidade 2,1,3-benzotiadiazol têm sido utilizados como materiais ativos em dispositivos optoeletrônicos, tais como, OLEDs, transistores de efeito de campo, e células fotovoltaicas (ANANT et al., 2011).

A Figura 8 apresenta um exemplo de molécula conjugada com estrutura D- π -A- π -D, onde (D) é grupo doador de elétrons e (A) é o grupo acceptor de elétrons. A porção doadora

é composta pelo grupo lateral derivado do carbazol, ligada pela conjugação π com a porção aceptora derivada da unidade 2,1,3-benzotiadiazol.

Figura 8 – Exemplo de molécula conjugada com estrutura do tipo D- π -A- π -D. A porção doadora é composta pelo grupo lateral derivado do carbazol, ligada pela conjugação π com a porção aceptora derivada da unidade 2,1,3-benzotiadiazol.



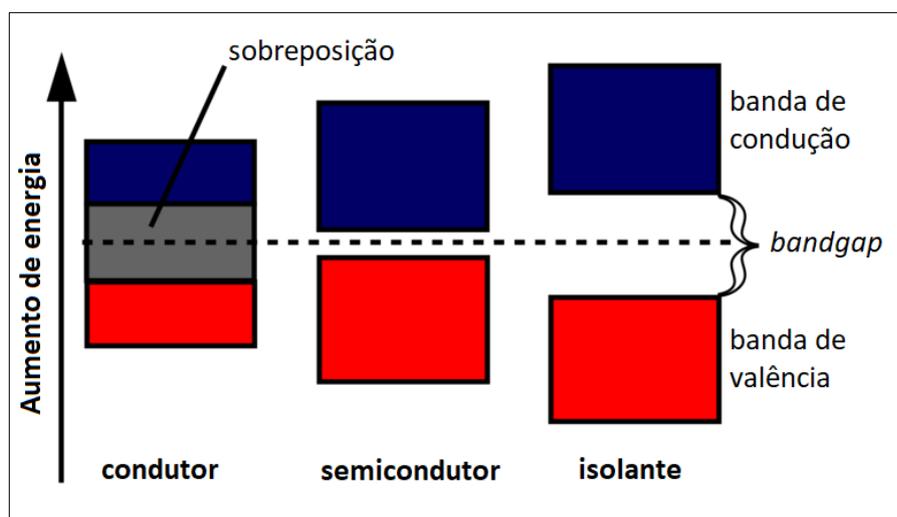
Fonte: O autor, 2020.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.4.1 Bandgap dos Materiais

Todo sólido tem sua própria estrutura característica de banda proibida, em inglês *bandgap* (QUIRINO, 2007). O tamanho e a existência desta diferença energética permitem visualizar a diferença entre condutores, semicondutores e isolantes (KITTEL, 2005). Essas distâncias podem ser vistas em diagramas conhecidos como diagramas de banda, mostrados na Figura 9.

Figura 9 – Um diagrama de *bandgap* mostrando os diferentes tamanhos de energia de *bandgap* para condutores, semicondutores e isoladores.



Fonte: Adaptado de Streetman; Banerjee, 2006.

A Figura 9 ilustra a diferença no tamanho da energia de *bandgap* para condutores, semicondutores e isolantes. O tamanho desse intervalo de banda fornece aos materiais algumas de suas propriedades distintas. Nos isolantes, os elétrons na banda de valência são separados por uma grande folga da banda de condução. Isso significa que existe uma grande lacuna "proibida" nas energias, impedindo que os elétrons da banda de valência pulem para a banda de condução e participem da condução. Isso fornece uma explicação de por que os isolantes não conduzem bem a eletricidade (KITTEL, 2005).

Nos condutores, a banda de valência se sobrepõe à banda de condução. Essa sobreposição faz com que os elétrons da valência sejam essencialmente livres para se mover para a banda de condução e participar da condução. Como não há sobreposição total, apenas uma fração dos elétrons de valência pode se mover através do material, mas isso ainda é suficiente para tornarem-se condutores (KITTEL, 2005).

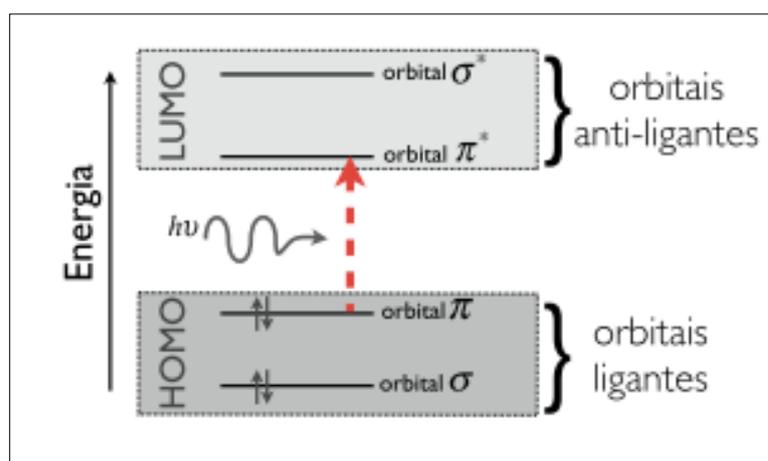
Nos semicondutores, a diferença é pequena o suficiente para que possa ser suprida por algum tipo de excitação - talvez do sol no caso de células fotovoltaicas. A diferença é essencialmente de algum tamanho "intermediário", o de um condutor ou isolante. Neste modelo, um número finito de elétrons é capaz de alcançar a banda de condução e conduzir pequenas quantidades de eletricidade. A excitação desse elétron também permite que processos de condução adicionais ocorram como resultado do buraco de elétrons deixado para trás. Um elétron de um átomo próximo pode ocupar esse espaço, criando uma reação em cadeia de buracos e movimento de elétrons que cria corrente. Uma pequena quantidade de material

dopante pode aumentar drasticamente a condutividade desse material (STREETMAN; BANERJEE, 2006).

Nos materiais semicondutores à temperatura de zero Kelvin (zero absoluto), todos elétrons encontram-se na banda de valência. Neste estado o semicondutor tem características de um isolante elétrico. À medida que sua temperatura aumenta, os elétrons absorvem energia (*bandgap*) passando para a banda de condução. À medida que a temperatura do semicondutor aumenta, o número de elétrons que passam para a banda de condução também aumenta, passando o semicondutor a conduzir mais eletricidade, caso seja exposto a uma diferença de potencial. A energia de *bandgap* dos semicondutores tende a diminuir com o aumento da temperatura. Quando a temperatura aumenta, a amplitude das vibrações atômicas aumenta, levando a um maior espaçamento interatômico. A interação entre os fônons da rede e os elétrons e buracos livres também afetará a diferença de banda em menor extensão (ÜNLÜ, 1992).

Por outro lado, nos materiais orgânicos - que é o foco deste trabalho - a diferença de energia entre os orbitais de fronteira é medida pela diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, que serve como medida da excitação da molécula (Figura 10). Esse *gap* ocorre devido à instabilidade de Peierls, ou seja, as ligações C-C são mais longas que as ligações C=C (CASTRO, 2007). Esta diferença de energias permite a ocorrência de transições eletrônicas entre os níveis. A Figura 10 ilustra o diagrama de níveis de energia: diferença entre os orbitais HOMO e LUMO em moléculas orgânicas, ressaltando uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 10 – Diagrama de níveis de energia, *gap*: diferença entre os orbitais HOMO e LUMO em moléculas orgânicas, ressaltando uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

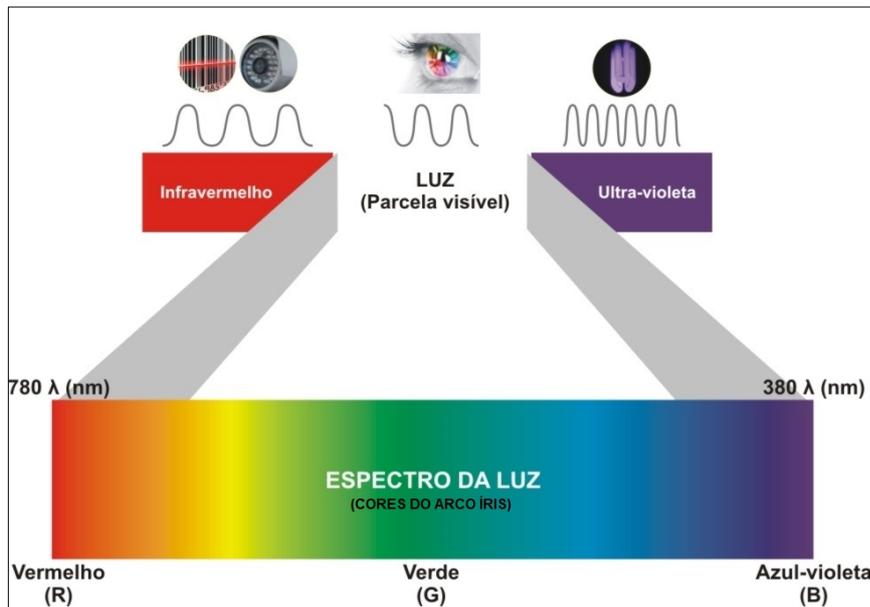


Fonte: Castro, 2007.

Quanto menor for o *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada. Semelhante aos orbitais atômicos, os orbitais moleculares são determinantes das propriedades químicas dos semicondutores orgânicos (LUNA, 2009). Os materiais orgânicos apresentam energias de *bandgap* da ordem de 1,5 a 4,0 eV (CASTRO, 2007; LUNA, 2009), enquanto outros autores consideram a faixa de energia menor, entre 1,5 a 3,0 eV (SALVATIERRA, 2014; SCHARBER et al., 2006). Essa variação concede-lhes o caráter semicondutor, e é muito maior que a energia relacionada à excitação térmica.

Os diodos emissores de luz (LEDs) e diodos a laser geralmente emitem fótons com energia próxima e um pouco maior do que a energia de *bandgap* do material semicondutor do qual eles são feitos. Portanto, à medida que a energia de *bandgap* aumenta, a cor do LED ou do laser muda de infravermelho (IV) (Figura 11) para vermelho, passando pelo visível até chegar no ultravioleta (UV), conforme ilustrado da Figura 11 (WATANABE; TANIGUCHI; KANDA, 2004).

Figura 11 – Espectro eletromagnético amplificado entre a região do infravermelho ao ultravioleta.



Fonte: O autor, 2020.

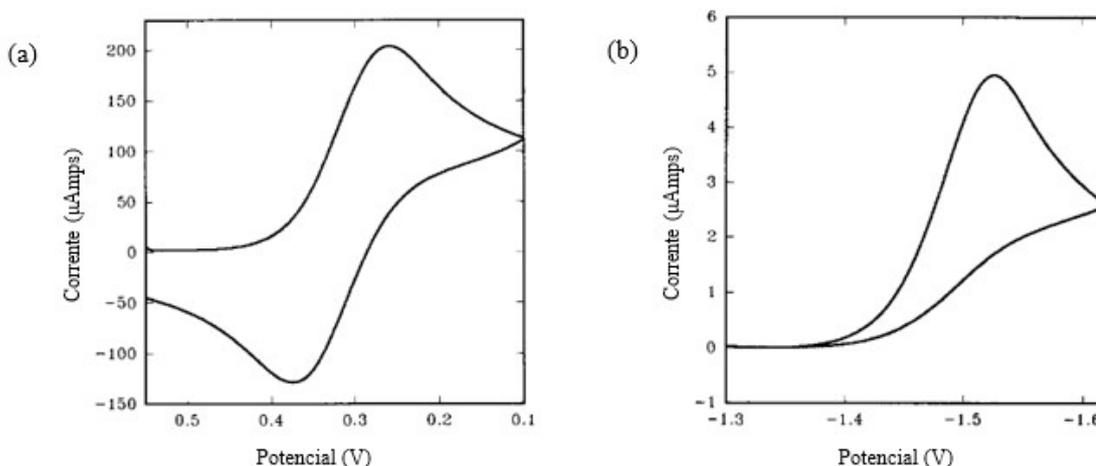
3.4.2 Voltametria Cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica (CV) é um dos métodos mais utilizados para estimar as energias de HOMO e LUMO de materiais orgânicos através dos limiares de oxidação

e redução. Os valores dos parâmetros eletroquímicos de potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (AE) estão relacionados, respectivamente, com os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO. E a diferença entre o IP e EA fornece o valor de *bandgap* eletroquímico, que pode ser comparado ao *bandgap* óptico, que está associado às transições eletrônicas dos materiais orgânicos π conjugados (CHANG; CHOW, 2009; CRANO; GUGLIELMETTI, 2002; VIEIRA et al., 2008).

A técnica de voltametria cíclica consiste na imersão de três eletrodos em uma solução condutora: o eletrodo de trabalho, de referência e o contra eletrodo. Uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo, e a corrente resultante é monitorada. No circuito elétrico formado pelos dois eletrodos não há corrente até que se atinja o potencial de ionização do material que compõe o eletrodo de trabalho. Quando se atinge o potencial de ionização, ocorre a reação de oxidação, na qual elétrons são removidos das ligações moleculares, formando íons. Na reação de redução, ocorre o processo inverso (CRANO; GUGLIELMETTI, 2002). A Figura 12 é um exemplo típico de voltametria cíclica, (a) indicando os potenciais de redução e (b) oxidação (DAVID K. GOSSER, 1993).

Figura 12 – Voltametria cíclica típica de um material para (a) redução e (b) oxidação.



Fonte: David K. Gosser, 1993.

3.5 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A ciência tem desvendado a estrutura da matéria através do uso da radiação eletromagnética em técnicas espectroscópicas (DEMTRÖDER, 2008). Essas técnicas analisam a radiação que é absorvida, emitida ou espalhada pela amostra de interesse. Os dados

espectroscópicos são geralmente representados por um espectro, que é a representação gráfica da resposta de interesse em função do comprimento de onda (PAVONI et al., 2014).

Os espectrômetros são amplamente utilizados em pesquisas físicas e diversos equipamentos comerciais estão disponíveis nos laboratórios de pesquisa e ensino. Eles podem apresentar diversos arranjos experimentais, mas em geral possuem três elementos básicos: uma fonte de radiação, um monocromador e um detector. A maior parte destes equipamentos comerciais é fechada e, a partir da colocação da amostra, fornecem diretamente o espectro desejado (PAVONI et al., 2014).

A síntese de moléculas orgânicas é uma parte muito importante da química orgânica, que, são unidades químicas fundamentais da vida, em que o principal componente é o carbono. Essas reações químicas ocorrem em ambientes industriais, nas sínteses de laboratório ou dentro dos organismos. Mas como saber qual é a estrutura detalhada das moléculas orgânicas? Como identificar novos produtos ou ter certeza de que se isolou o produto desejado de uma mistura de reação? (VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Supor que um pesquisador completou uma reação e produziu um composto não identificado. Para estudar a amostra, é preciso primeiro purificá-la – por cromatografia, destilação ou recristalização. Pode-se, então, comparar seus pontos de fusão e de ebulição e outras propriedades físicas com dados de compostos conhecidos. Mesmo quando os resultados correspondem aos valores da literatura (ou de manuais apropriados), não se consegue ter certeza razoável da identidade e da estrutura do composto. Além disso, muitas substâncias produzidas em laboratório são originais: dados sobre elas não existem. É preciso saber como determinar suas estruturas e caracterizá-las (VOLLHARDT; SCHORE, 2013). Por essas razões, a espectroscopia é uma das ferramentas principais no meio científico e tecnológico atual.

As técnicas espectroscópicas são muito utilizadas atualmente em moléculas orgânicas com objetivo de caracterizá-las. A espectroscopia requer uma quantidade pequena de amostra (ordem de miligramas ou menos), muitas são não-destrutivas, e permitem que a amostra seja utilizada para outros objetivos. Em alguns casos, o termo espectroscopia é utilizado para técnicas que não necessariamente envolvem o uso de radiação eletromagnética, como a espectroscopia acústica, de massas e de elétrons (PAVIA et al., 2008). Embora existam muitos tipos de espectroscopia, quatro são muito importantes na química orgânica: (1) a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN); (2) a espectroscopia de infravermelho (IV); (3) a espectroscopia de ultravioleta (UV) e (com base em um princípio muito diferente) (4) a espectrometria de massas (EM) (VOLLHARDT; SCHORE, 2013). As principais técnicas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Descrição das principais técnicas espectroscópicas.

Espectroscopia	Descrição
Ressonância Magnética Nuclear	Alguns núcleos respondem a campos magnéticos e absorvem energia, sendo os mais utilizados o ^1H , ^{13}C e ^{31}P .
Infravermelho	Moléculas orgânicas absorvem luz na região do infravermelho e passam a estados vibracionais excitados. A absorção de energia gera um espectro, que indica a presença de grupos específicos, como C=C, C-X (X= haleto), C=O, O-H, entre outros.
Ultravioleta-visível	A absorção de luz nesta faixa resulta na excitação eletrônica, cuja absorção indica a presença de grupos cromóforos, como anel aromático, ligações duplas conjugadas.
Espectroscopia de Massas	A incidência de um feixe de elétrons ou moléculas excitadas resulta na ionização da molécula e eventual fragmentação da molécula. Os resíduos da fragmentação são submetidos a um campo magnético, separando os fragmentos de acordo com a relação carga/massa.
Análise térmica	Observa o efeito da absorção e liberação de calor

Fonte: Pavia et al., 2008.

3.5 ASPECTOS GERAIS DA FOTOFÍSICA

As moléculas absorvem radiação em quantidades discretas de energia, e por isso se diz que a energia absorvida é quantizada, ou seja, a absorção só ocorre em determinadas frequências. A energia absorvida provoca o movimento de elétrons (ou de núcleos), num processo chamado de excitação, o movimento também é quantizado, e como as moléculas podem sofrer diferentes tipos de excitação, cada tipo de movimento ocorre em uma energia diferente (PAVIA et al., 2008; VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Em moléculas orgânicas, a radiação UV excita os elétrons da camada de valência, geralmente de um orbital molecular ligante completo a um orbital antiligante vazio, num processo cuja energia varia de 40 a 300 kcal·mol⁻¹. Já a radiação na região do IV possui maiores comprimentos de onda e, portanto, menores energias e atuam na energia de vibração de grupos de átomos, produzindo deformações e estiramentos, permitindo através da análise das bandas

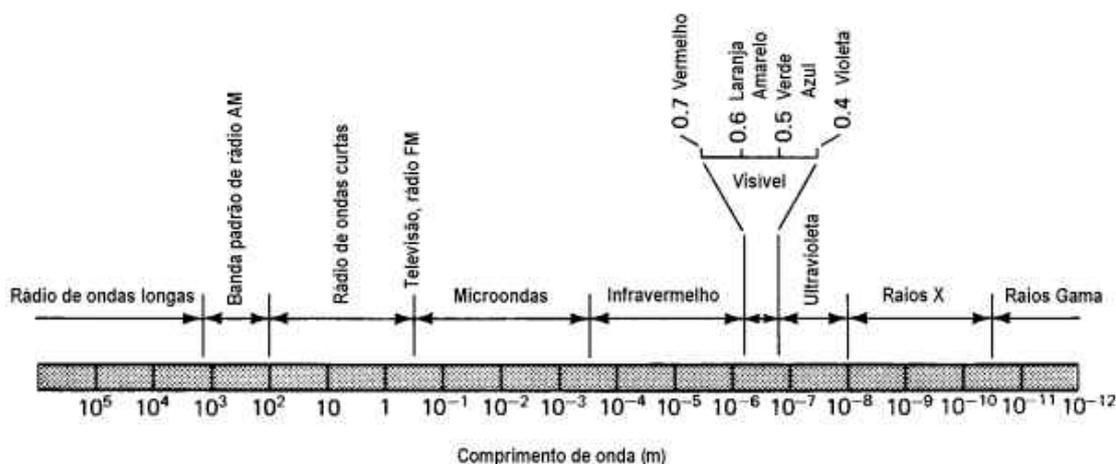
de absorção de energia identificar tipos de ligação, grupos funcionais e em alguns casos a estrutura molecular (PAVIA et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Os compostos orgânicos apresentam a propriedade de absorver energia eletromagnética na forma de luz, pois contêm elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos. Esses elétrons são aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, estão associados a mais de um átomo. Também, elétrons não-ligantes ou isolados externos de átomos, como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio, contribuem para a absorção eletromagnética (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

Em moléculas altamente conjugadas as transições eletrônicas dependem das energias quantizadas que serão absorvidas nos orbitais moleculares. A maior probabilidade de transição é a partir do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO) (CHEN et al., 2009; PAVIA et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Quando estes elétrons relaxam e voltam ao seu estado de menor energia, a energia excedente é liberada na forma de calor ou radiação eletromagnética (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

As faixas do espectro eletromagnético (Figura 13) geralmente utilizadas nos estudos de absorção e emissão em moléculas orgânicas estão nas faixas do ultravioleta próximo (185 a 380 nm) e visível (380 a 700 nm) (CHEN et al., 2009; PAVIA et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), conforme observado na Figura 13.

Figura 13 – Espectro eletromagnético.

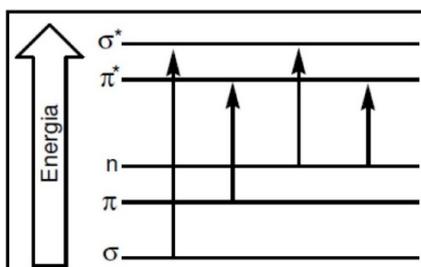


Fonte: Adaptado de Skoog; Holler; Crouch, 2006.

A absorção de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e visível em compostos orgânicos ocorre devido a grupos funcionais que contêm elétrons de valência de

baixa energia de excitação. A Figura 14 mostra as quatro transições eletrônicas mais comuns: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

Figura 14 – Diagrama dos níveis de energia, das diferentes transições no estado excitado da molécula.



Fonte: Skoog; Holler; Crouch, 2006.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ são as transições eletrônicas de maior interesse no estudo de espectroscopia de absorção em compostos orgânicos. Para ocorrência destas transições é necessário um ou mais grupos insaturados na molécula, fornecendo elétrons π . As bandas de absorção destas transições aparecem numa região de baixa energia do espectro (200-700 nm), o que facilita os procedimentos experimentais. As transições $n \rightarrow \sigma^*$ são as transições que ocorrem em compostos que contêm átomos com pares de elétrons não ligantes (como por exemplo, O, S e N) e as energias envolvidas estão em comprimentos de onda, com a maioria das bandas de absorção, aparecendo abaixo de 200 nm. Já as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorrem quando a molécula absorve energia de um elétron que se encontra num orbital ligante σ é excitado ao orbital antiligante σ^* . Nesse tipo de transição eletrônica a energia necessária é muito grande e são conseguidas apenas sob condições de ultravioleta e vácuo. Não são observadas estas transições no espectro de ultravioleta e visível (185-700 nm) (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

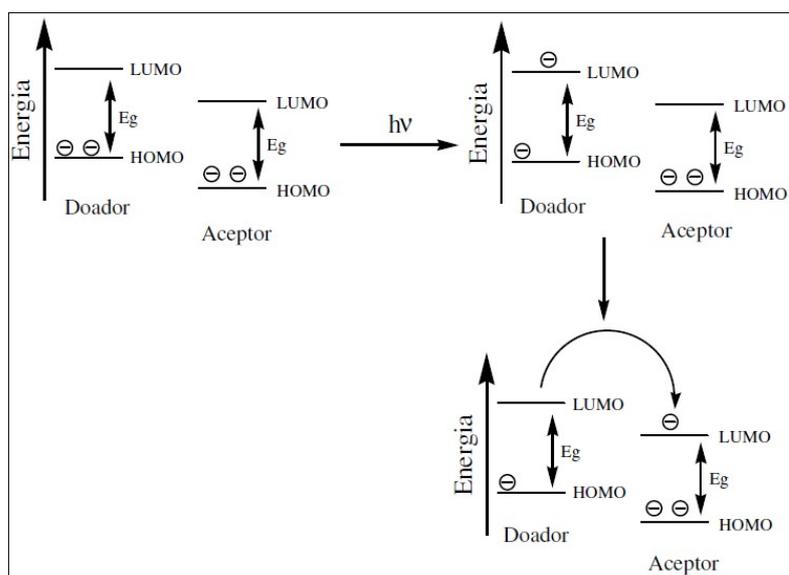
Para a construção de moléculas com aplicação em dispositivos optoeletrônicos, células solares orgânicas ou outros, a inserção de grupos insaturados e anéis aromáticos na molécula aumentam a conjugação e a probabilidade das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Com o aumento da conjugação, ocorre uma redução da energia necessária para a transição, e verifica-se a absorção em níveis menores de energia. O incremento do número de conjugações pode levar a uma absorção na região do visível. Este parâmetro é importante, pois determina a capacidade da molécula em absorver a luz numa determinada região do espectro eletromagnético (CHEN et al., 2009; HELGESEN et al., 2009; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

3.5.1 Transferência de carga intramolecular

A transferência de carga intramolecular (ICT) ocorre em moléculas que possuem grupos doadores e aceptores de elétrons ligados a um sistema π conjugado (D- π -A) (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006). Essas transições eletrônicas intramoleculares têm um papel fundamental nos processos fotofísicos destes sistemas conjugados. Assim, o interesse na obtenção de moléculas contendo diferentes porções doadoras-aceptoras em diferentes posições tem aumentado de maneira significativa. Essas moléculas têm sido largamente utilizadas em células fotovoltaicas orgânicas, sensores fluorescentes e como componentes para técnicas analíticas de alta sensibilidade (WANG; XIAO; PEI, 2010).

Para a transferência de carga intramolecular (Figura 15) em compostos com estrutura (D- π -A), os grupos doadores devem apresentar elevado potencial de ionização, enquanto que os grupos aceptores, elevada afinidade eletrônica. Neste caso, a absorção envolve a transferência dos elétrons excitados que se encontram nos orbitais LUMO dos grupos doadores para os orbitais de menor energia dos grupos aceptores, conforme visualizados na Figura 15 (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006). As absorções geradas devido às transferências de cargas intramoleculares ocorrem em comprimentos de onda maiores (região do visível) com absortividade molar (ϵ) em torno de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

Figura 15 – Representação da transferência de carga intramolecular.



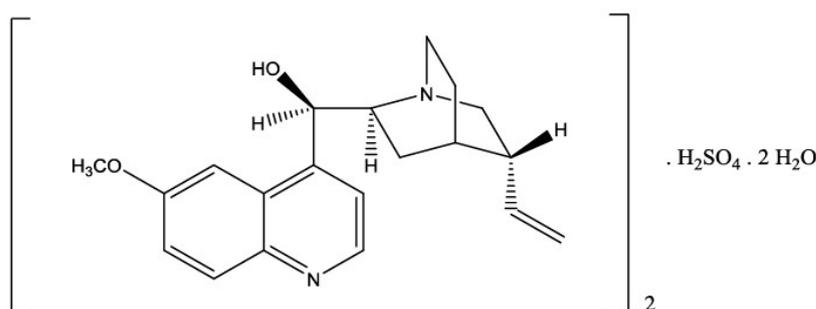
Fonte: Adaptado de Rouessac; Rouessac, 2007.

3.5.2 Luminescência

Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina (Figura 16). Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) (VALEUR, 2001).

É interessante destacar, que o primeiro fluoróforo conhecido, a quinina (Figura 16), foi a responsável pelo desenvolvimento do primeiro espectrofluorímetro que surgiu por volta de 1950, pois ainda durante a Segunda Guerra Mundial, o Departamento de Guerra estava interessado em monitorar algumas drogas antimalária, incluindo a quinina (LAKOWICZ, 2006). A Figura 16 apresenta a estrutura do sulfato de quinina.

Figura 16 – Estrutura do sulfato de quinina.



Fonte: O autor, 2020.

Compostos com propriedades luminescentes têm sido amplamente estudados. Dentre as mais conhecidas aplicações pode-se citar o seu uso na construção de OLEDs, lasers, fotocondutores e displays (NALWA, 2001b).

Luminescência é a propriedade de um material em absorver energia e emitir luz (fótons) quando submetida a algum tipo de estímulo, como luz, radiação ionizante, reação química, etc., ocorrendo a partir de estados eletronicamente excitados (LAKOWICZ, 2006).

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida. O fenômeno de luminescência pode ser apresentado por diversos tipos de compostos, mas pode-se agrupá-los em três grandes classes: compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.), organometálicos (complexos de rutênio, complexos com íons lantanídeos, complexos com agentes quelantes, etc.) e inorgânicos (íons uranil, vidros dopados com Nd, Mn, Ce, cristais de CdS, ZnSe, GaP, etc.)

(CRISTIANO, 2008). A Figura 17 apresenta estruturas amplamente conhecidas que representam os compostos luminescentes.

Figura 17 – Exemplos de estruturas que representam os compostos luminescentes: a) antraceno e b) fluoresceína.



Fonte: O autor, 2020.

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ (NALWA, 2001b). A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho (CRISTIANO, 2008). Técnicas de luminescência estão entre os métodos de detecção mais amplamente usados na vida e na ciência dos materiais, devido à sua sensibilidade, facilidade comparável de uso, instrumentação relativamente barata, entre outros (WÜRTH et al., 2013).

O tipo de luminescência gerada é dependente do tipo da fonte de excitação (Tabela 3), tais como: A irradiação do material com fótons leva à fotoluminescência. Quando a excitação é proveniente de radiações nucleares ou partículas de alta energia (α e β) tem-se a radioluminescência. O bombardeamento por um fluxo de elétrons acelerados com energia entre 100 eV e 50 keV, leva à catodoluminescência. Eletroluminescência é a luz gerada pela passagem de eletricidade em materiais não incandescentes. Quimiluminescência ocorre quando a excitação é derivada de uma reação química. Quando produzida por um organismo vivo, é chamada bioluminescência, como no caso dos vagalumes (VALEUR, 2001). A Tabela 3 apresenta os fenômenos de luminescência observados e suas respectivas fontes de excitação.

Tabela 3 – Fenômenos de luminescência observados e suas respectivas fontes de excitação.

Fenômeno	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ)

Catodoluminescência	Raios catódicos
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento a temperaturas abaixo da incandescência
Quimiluminescência	Processos químicos
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Triboluminescência	Forças eletrostáticas e de fricção
Sonoluminescência	Ultrassom

Fonte: Valeur, 2001.

3.5.3 Absorção e Fotoluminescência

A fotoluminescência é sempre precedida pela absorção de fótons que faz com que um elétron de um orbital ligante no estado fundamental seja promovido para um orbital não ligante (vazio), gerando um estado excitado. O retorno desse elétron para o estado fundamental pode ser acompanhado de emissão de luz (Figura 18), geralmente com comprimento de onda maior que o da absorção (LAKOWICZ, 2006). Como resultado, o observador observa a amostra brilhante, caso a radiação emitida esteja na região visível do espectro.

A Figura 18 ilustra exemplos de poliestirenos baseados em corantes acrililamida sendo expostos a uma fonte de luz UV, na qual a primeira amostra não apresenta fotoluminescência, e as demais amostras apresentam esta propriedade.

Figura 18 – Amostras de poliestirenos baseados em corantes acrililamida absorvendo energia e emitindo radiação luminosa (fótons), sob radiação UV.



Fonte: O autor, 2020.

Na fotoluminescência, o processo de absorção devido a transições eletrônicas ocorre quando um elétron em um estado de energia é excitado por um fóton incidente, e passa

a ocupar um estado maior de energia. No processo de absorção de luz, os elétrons são excitados e migram para os estados de energia disponíveis. O menor valor de energia para o qual ocorre absorção corresponde à energia de *bandgap* (E_g) de um material semiconductor (SHEN; A. KAHN; HILL, 2001).

Devido ao sistema π conjugado, os materiais orgânicos semicondutores geralmente apresentam forte fotoluminescência originada da foto-excitação de elétrons do nível HOMO para o nível LUMO. Os espectros de absorção e emissão apresentam características distintas na região do espectro visível, indicando que os materiais orgânicos conjugados se apresentam coloridos. E a intensidade de luz que é emitida depende da energia de *bandgap* do material, sendo que as emissões de coloração vermelha correspondem a materiais com valores baixos de energia de *bandgap*, em torno de 1,9 eV, e os materiais que emitem em regiões que tendem para o azul, possuem altos valores de *bandgap* (CANESTRARO, 2010).

A fotoluminescência é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo de decaimento (LAKOWICZ, 2006).

3.5.4 Fluorescência e Fosforescência

Materiais fluorescentes (Figura 19) absorvem energia da luz fornecida por determinada fonte e emitem radiação visível. Devido ao seu processamento ecológico, fácil e econômico e à fácil modificação para fornecer propriedades desejáveis, os compostos orgânicos fluorescentes têm aplicações importantes em diversos campos (BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012).

Na última década, pesquisas sobre design e síntese de pequenas moléculas fluorescentes orgânicas que exibem luminescência de alta eficiência no estado sólido chamaram atenção considerável devido às suas aplicações em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), sondas fluorescentes e sensores. Infelizmente, a maioria dos tradicionais materiais fluorescentes é altamente emissiva em soluções diluídas, mas mostra fraca ou mesmo nenhuma emissão nos estados de agregação ou sólido devido ao notório problema chamado de *têmpera* causada por agregação (ACQ) (SHI et al., 2016).

Alguns compostos fluorescentes orgânicos frequentemente utilizados para construir emissores eficientes são derivados da unidade 2,1,3-benzotiazol (BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012) e derivados do carbazol (SHI et al., 2016).

A Figura 19 ilustra substâncias orgânicas apresentando o fenômeno de fluorescência.

Figura 19 – Substâncias orgânicas apresentando o fenômeno de fluorescência.

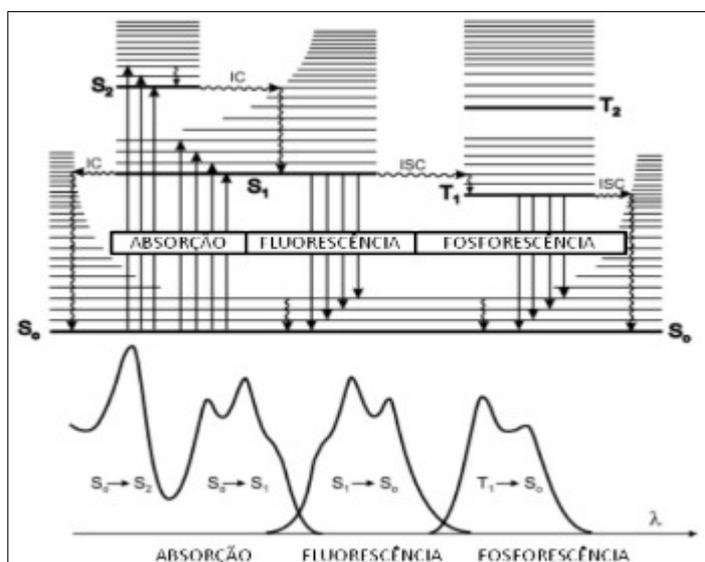


Fonte: Michael Greenwood, 2020.

A fluorescência é um fenômeno muito estudado, pois diversos processos e sistemas de interesse biológico envolvem moléculas que absorvem e emitem radiação na faixa do ultravioleta e visível do espectro. As medidas de fluorescência de macromoléculas fornecem informações sobre: conformação, sítios de ligação, interações com solventes, grau de flexibilidade, distâncias intermoleculares e coeficiente de difusão rotacional de macromoléculas (PAVONI et al., 2014). Além disso, a fluorescência por ser um método extremamente sensível, mesmo baixas concentrações de amostra podem ser estudadas, o que a torna uma técnica de grande interesse para estudos químicos e farmacêuticos (LAKOWICZ, 2006).

A fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental bastante simples (WINDISCH, 2014). A Figura 20 apresenta um Diagrama de Jablonski que inclui as transições radiativas e não radiativas.

Figura 20 – Diagrama de Jablonski.



Fonte: Valeur, 2001.

Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas está em seu nível vibracional e rotacional fundamental. Quando estas moléculas são irradiadas com fótons de frequências apropriadas, podem absorver energia e passar do estado fundamental para vários estados vibracionais do estado eletrônico excitado. Colisões com outras moléculas fazem com que a molécula excitada perca energia vibracional até alcançar o estado vibracional de menor energia dentro do estado excitado. Como esse estado é instável, as moléculas voltam imediatamente para qualquer nível vibracional do estado eletrônico fundamental emitindo um fóton neste processo, que carrega a energia fluorescente. Por existirem diversos níveis vibracionais no estado fundamental, os fótons emitidos possuem diferentes energias e conseqüentemente diferentes frequências. Analisando as intensidades emitidas nas diferentes frequências é possível se obter o espectro de emissão de fluorescência na espectroscopia de fluorescência (ATKINS; PAULA, 2010).

Em geral, o fóton de emissão fluorescente carrega menos energia que o fóton de excitação, devido às possíveis perdas de energia nas transições dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado, o que permite que os espectros de absorção e emissão sejam distinguidos (PAVONI et al., 2014).

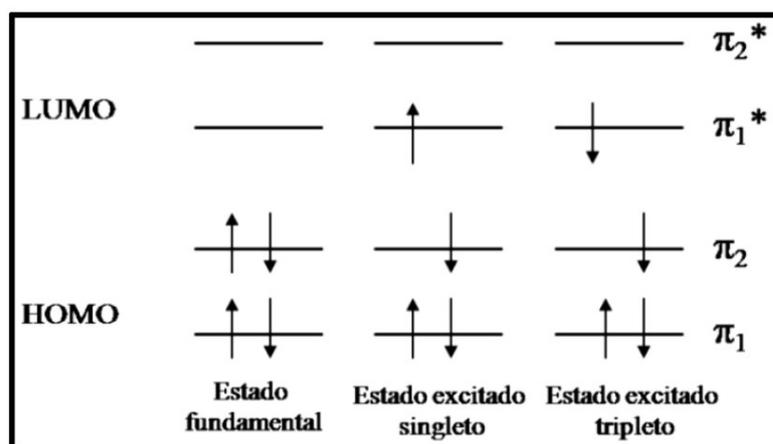
A fluorescência ocorre em um estado singlete excitado, onde o elétron do orbital excitado é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental (Figura 21). Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton (LAKOWICZ, 2006). A fluorescência normalmente

possui uma taxa de emissão de 10^8 s^{-1} , o que sugere um tempo de vida (τ) na ordem de aproximadamente 10 ns (o τ de um fluoróforo é a média do tempo entre a excitação e o retorno ao estado fundamental) (LAKOWICZ, 2006).

Já fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (Figura 21). Transições para o estado fundamental são então proibidas por spin e a taxa de emissão fosforescente é mais lenta (10^3 a 10^0 s^{-1}), fazendo com que o tempo de vida (τ) da fosforescência seja da ordem de milissegundos a segundos. Até mesmo maiores valores de tempo de vida são possíveis, como por exemplo, aqueles observados em brinquedos do tipo que “brilham no escuro.” (LAKOWICZ, 2006). São exemplos comuns de materiais fosforescentes as placas de trânsito, faixas nos uniformes de motoboys, de garis, ciclistas, etc. (BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012).

Frequentemente a fosforescência não é vista em soluções à temperatura ambiente, isto porque existem muitos processos que competem com a emissão, tais como decaimento não radiativo e processos de supressão. Deve-se ainda observar que a distinção entre fluorescência e fosforescência não é sempre clara (LAKOWICZ, 2006). A Figura 21 ilustra a representação esquemática dos estados fundamentais de excitação molecular.

Figura 21 – Representação esquemática dos estados fundamentais de excitação molecular.



Fonte: Lakowicz, 2006.

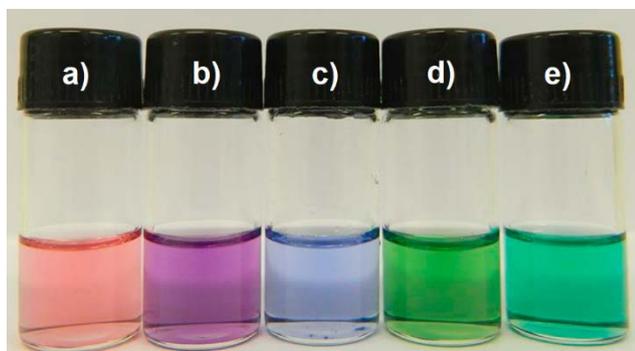
3.5.5 Solvatocromismo

Solvatocromismo (Figura 22) é o fenômeno observado quando a cor de uma substância altera quando dissolvida em diferentes solventes (MARINI et al., 2010). O termo é

atualmente utilizado para descrever uma alteração acentuada na posição (e eventualmente na intensidade e na forma) da banda de absorção na região do UV-vis, que acompanha uma mudança de polaridade do meio (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; REICHARDT, 1994).

Quando a banda espectroscópica ocorre na parte visível do espectro, o solvatocromismo é observado como uma mudança de cor. Isso é ilustrado pela substância de Machado; Stock; Reichardt, 2014 na Figura 22.

Figura 22 – Corante proposto por Machado; Stock; Reichardt, dissolvido em diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) 1-octanol, d) N, N-dimetilacetamida e e) diclorometano.



Fonte: Machado; Stock; Reichardt, 2014.

O solvatocromismo pronunciado de moléculas constituídas de grupos doadores e aceitadores conectados por ligações π conjugadas é principalmente devido a uma mudança na distribuição de carga, movendo-se do eletronicamente fundamental para o estado excitado. Tal transferência de carga é quantificado em termos de uma grande mudança no momento de dipolo nos estados excitados (MARINI et al., 2010).

Estudos demonstraram que a cor e a intensidade de emissão da radiação são fortemente afetadas pela polaridade do solvente, já que a esfera de solvatação proporcionada pelo solvente pode interferir na velocidade de formação de moléculas excitadas, o que interfere diretamente no rendimento quântico da reação (LAKOWICZ, 2006).

3.5.6 Rendimento Quântico

O rendimento quântico (Φ) é uma das propriedades fundamentais para a avaliação e desenvolvimento de materiais orgânicos como possíveis candidatos a materiais

fotoluminescentes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (LAKOWICZ, 2006; WANG et al., 2012).

Para avaliar o potencial de emissão por fluorescência é utilizado o rendimento quântico (Φ). Por definição, o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) expressa a proporção de moléculas excitadas que desativam emitindo um fóton de fluorescência (FERY-FORGUES; LAVABRE, 1999).

É possível determinar o rendimento quântico por fluorescência de uma amostra utilizando a espectroscopia de luminescência molecular em relação a um padrão de fluorescência com rendimento quântico conhecido. Este método tem sido citado em diversos trabalhos científicos devido a sua simplicidade e baixo custo (LAKOWICZ, 2006; WANG et al., 2012).

O rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos para o número de fótons absorvidos:

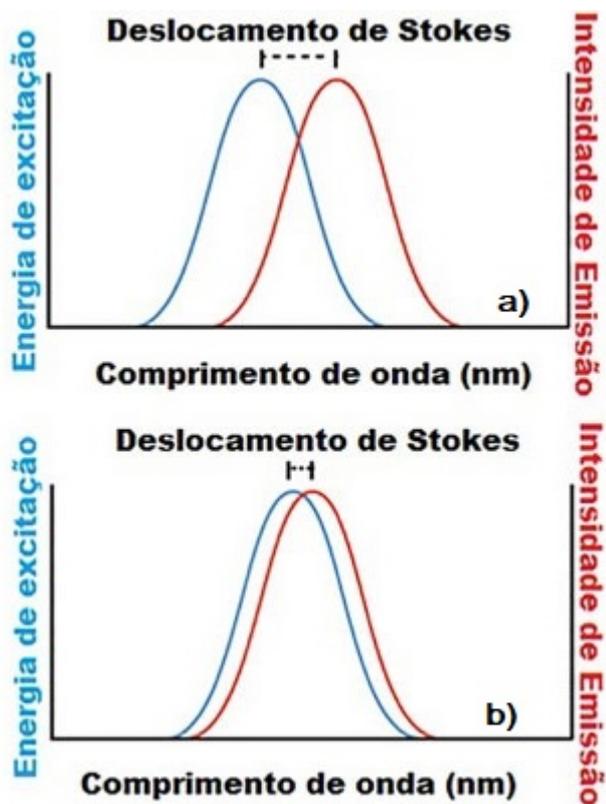
$$\Phi_F = \frac{N^\circ \text{ de fótons emitidos}}{N^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad \text{Eq. (1)}$$

3.5.7 Deslocamento de Stokes

Deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) é a diferença do comprimento de onda da luz absorvida e emitida, ou seja, é calculado pela diferença das energias de emissão e de absorção (VALEUR, 2001).

Cada molécula fluorescente possui um comprimento de onda de excitação e um comprimento de onda de emissão característico, sendo a distância entre eles chamada de deslocamento de Stokes (Figura 23). O deslocamento de Stokes é fundamental para a detecção da fluorescência, especialmente em aplicações biológicas, uma vez que moléculas com grandes deslocamentos de Stokes tem fluorescência facilmente detectável, enquanto que a fluorescência de moléculas com pequenos deslocamentos de Stokes é de difícil detecção (PAVONI et al., 2014). A Figura 23 apresenta o deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes.

Figura 23 – O deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes. Em uma molécula com a) um grande deslocamento de Stokes e b) um pequeno deslocamento.



Fonte: Atkins; Paula, 2010.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTOS

4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

As temperaturas de fusão dos compostos sólidos sintetizados foram determinadas por Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP), da marca Zeiss, modelo AX10, em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização espectroscópica foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C , executada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Os espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e de ^{13}C (100 MHz) foram obtidos em um aparelho Bruker Avance III em CDCl_3 ou $\text{DMSO-}d_6$. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano TMS (0,00 ppm), sendo as constantes de acoplamento (J) apresentadas em Hertz (Hz).

4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os compostos sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), no equipamento modelo IR Prestige-21, de marca Shimadzu, com uma resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr ($600\text{-}4,000\text{ cm}^{-1}$), do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

4.1.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS)

Os espectros de massa de alta resolução (HRMS) foram registrados em um espectrômetro da marca Micromass e modelo Q-Tof, usando ionização por electropulverização (ESI), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

4.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos compostos sintetizados foram determinadas utilizando um Analisador Termogravimétrico, da marca Shimadzu, modelo TG-50, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma atmosfera de nitrogênio. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC 3500 Sirius, da marca Netzsch, utilizando um intracooler IC40 para o resfriamento. Cerca de 7-10 mg dos compostos analisados foram colocados em recipiente adequado de alumínio e aquecidos a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 200°C , permanecendo 5 minutos nesta temperatura. Em seguida as amostras foram submetidas a um choque térmico e a dois aquecimentos realizados na faixa de $0-160^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O resfriamento da amostra entre estas varreduras foi realizado à temperatura ambiente. A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

4.1.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível e Emissão de Fluorescência

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, de modelo UV-2450 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e solventes com grau espectroscópico (Sigma-Aldrich), do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Os espectros de fluorescência no estado estacionário dos compostos finais foram obtidos com um espectrofluorômetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, com fendas de 5,0 nm cada, para excitação e emissão. Para os espectros de emissão, o comprimento de onda de absorção máxima foi empregado como radiação de excitação. O rendimento quântico de fluorescência (QY) foi determinado a 25°C , utilizando Cumarina 153, em etanol, como padrão QY, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Os espectros de ultravioleta-visível por refletância difusa (DRUV) e os espectros de absorção no UV-Vis no estado sólido foram medidos com um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2450PC, utilizando um acessório de esfera de integração ISR-2200 à temperatura ambiente e BaSO_4 como linha de base.

Os espectros de fluorescência no estado sólido foram medidos usando um espectrofluorômetro Shimadzu RF-5301 com um suporte de amostra sólido. Para estas experiências, os materiais obtidos foram tratados como pó.

4.1.7 Voltametria Cíclica (CV)

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (CV) foram realizadas em um Potenciostato/galvanostato PalmSens3 da Palm Instruments BV, do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. As medidas foram realizadas em uma solução de diclorometano contendo 0,01 M de hexafluorofosfato de tetra-n-butilamônio (TBAPF₆), como eletrólito de suporte. Antes de cada medição, as soluções foram purgadas com argônio para remover o oxigênio dissolvido. O CV foi realizado em uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, consistindo de um carbono vítreo, um fio de platina e eletrodos Ag/Ag⁺ (AgNO₃ 0,01 M em acetonitrila), como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente. Todas as medidas potenciais foram calibradas (versus NHE), utilizando um par redox de ferroceno/ferrocênio.

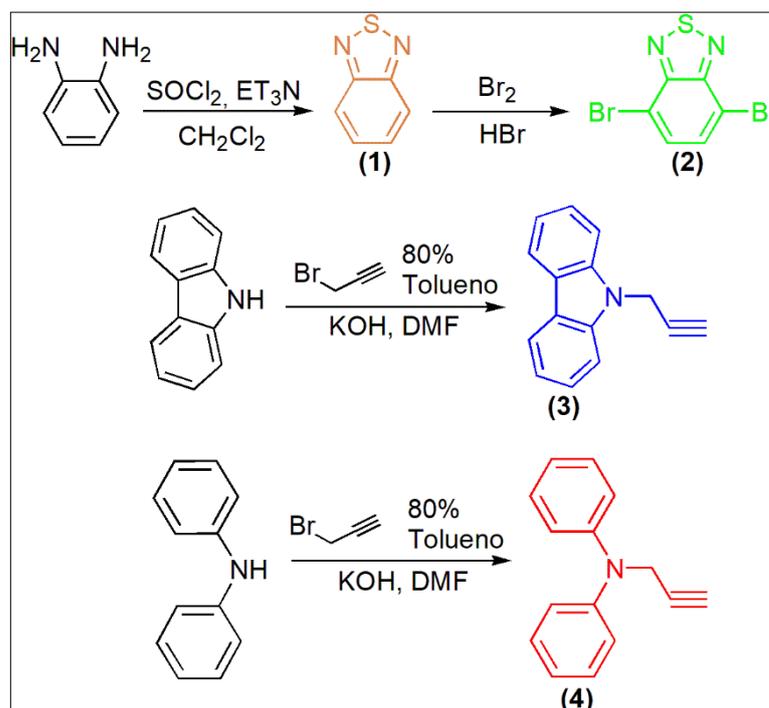
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

Todos os reagentes empregados nas sínteses são de pureza analítica e de procedência da Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA), Química Moderna e Synth. Os reagentes não necessitaram de purificação prévia, tendo pureza adequada para as sínteses e análises realizadas neste trabalho. Os solventes orgânicos de grau comercial foram secos por métodos tradicionais. As análises de cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas em placas de alumínio da Merck F254, 0,2 mm de sílica-gel. As purificações por cromatografia em coluna (CC) foram feitas com sílica gel grau técnico, tamanho de poro de 60 Å, 70-230 mesh, 63-200 µm da Aldrich. Todas as vidrarias utilizadas nas sínteses são do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental inicia-se com o planejamento da rota sintética dos compostos intermediários (**1** a **4**), utilizando a metodologia descrita por (WESTRUP et al., 2016) para (**1** e **2**) e Iqbal et al., 2017 para (**3** e **4**), podendo ser acompanhada pelo Esquema 5.

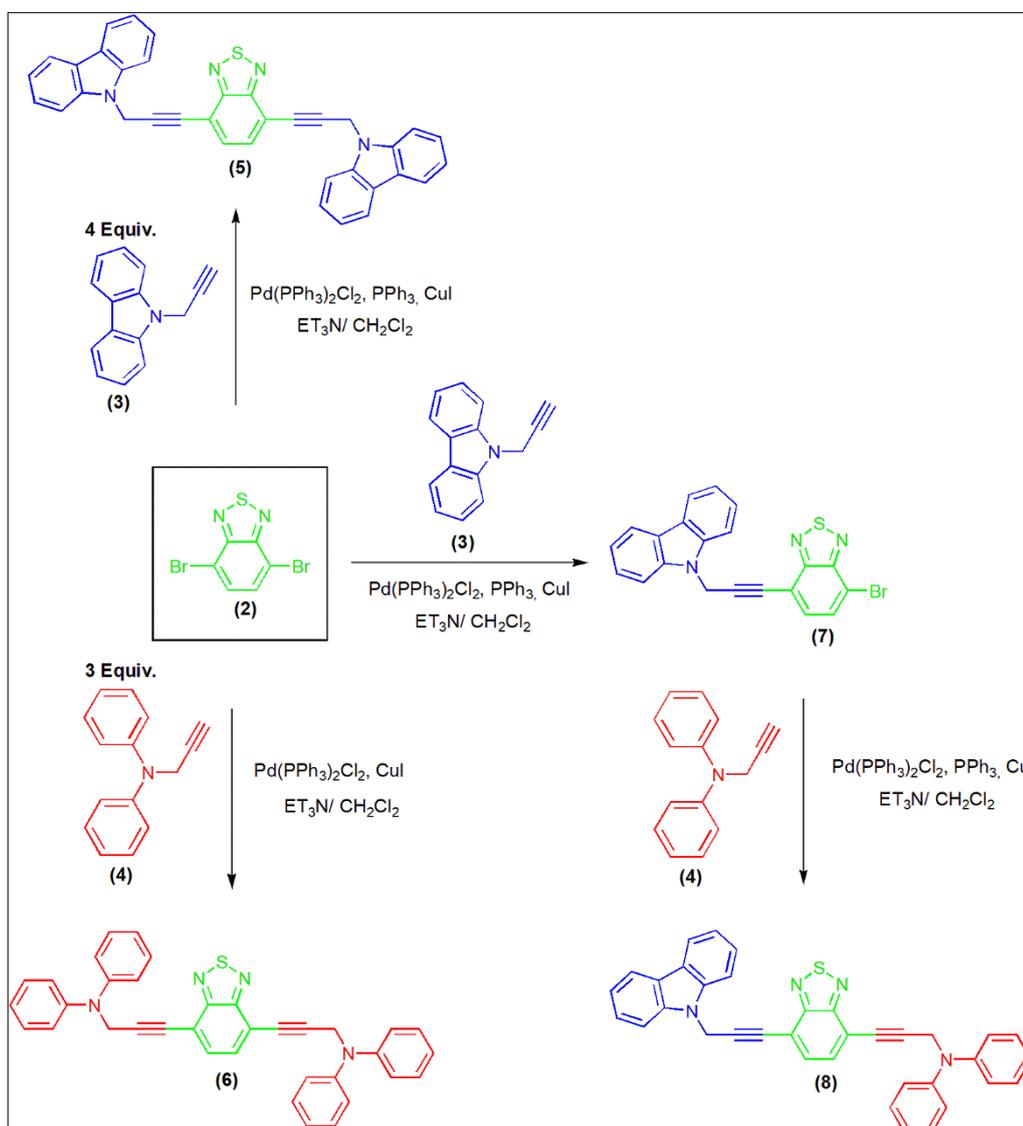
Esquema 5 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos intermediários (**1** ao **4**).



Fonte: O autor, 2020.

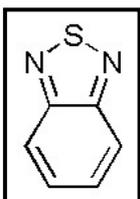
Para dar continuidade no procedimento experimental, a rota sintética dos compostos finais (**5**, **6** e **8**) foi planejada utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara, 1975, podendo ser acompanhada pelo Esquema 6.

Esquema 6 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos finais (**5**, **6** e **8**).



Fonte: O autor, 2020.

4.3.1 Síntese do composto (1): 2,1,3-benzoatidiazol



Composto (1): Em um balão de 500 mL, de duas bocas e fundo redondo, foram colocados 10,0 g (92,59 mmol) de *o*-fenilenodiamina 300 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) e 50 mL de trietilamina (Et_3N). A mistura foi agitada até completa dissolução da diamina e 13,5 mL (186,0 mmol) de cloreto de tionila foram adicionados gota a gota por um período de 2 h. Após completa adição, a mistura foi mantida sob refluxo por aproximadamente 4 horas e acompanhada por CCD usando uma mistura de acetato de etila e tolueno na proporção (5:1 v/v) como eluente. Após o refluxo, a mistura foi

resfriada à temperatura ambiente e concentrada em rota evaporador. Ao sólido resultante, foram adicionados 350 mL de água e HCl concentrado até atingir o pH 2. O composto foi purificado através de destilação por arraste a vapor. O destilado foi extraído com clorofórmio (4 x 50 mL), seco com sulfato de sódio anidro e filtrado em papel filtro. O solvente foi evaporado à pressão reduzida em um rotaevaporador, fornecendo 10,9 g do composto puro em forma de óleo que lentamente solidificou.

O composto 2,1,3-benzoatiadiazol (**1**) foi cedido por Westrup, 2014, que faz parte do mesmo grupo de pesquisa deste trabalho.

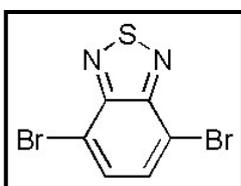
(Rendimento: 87%). Ponto de Fusão: 43–44 °C (WESTRUP, 2014).

IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3088, 3053, 1613 (WESTRUP, 2014).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7,97 (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 6,64 Hz); 7,56 (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 7,03 Hz) (WESTRUP, 2014).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100,6 MHz) δ (ppm): 154,7; 129,2; 121,5 (WESTRUP, 2014).

4.3.2 Síntese do composto (2): 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol



Composto (2): Em um balão de 500 mL de duas bocas e fundo redondo, foram adicionados 10 g (73,43 mmol) de 2,1,3 – benzotiadiazol (**1**) e 150 mL de HBr (48%). Foi acoplado um condensador de refluxo em uma entrada e, na outra, um funil de adição com equalizador, o qual conteve uma solução de 35,21 g (440,5 mmol) de bromo molecular (Br_2) em 100 mL de ácido bromídrico (HBr) (48%). A temperatura da mistura foi elevada ao refluxo mantendo o funil de adição de compensação fechado. Ao atingir o refluxo, o funil foi aberto e adicionado à solução de Br_2/HBr gota a gota em um intervalo de 3 horas (reação exotérmica). Foram adicionados outros 100 mL de HBr (48%) e a reação mantida sob refluxo por aproximadamente 6 horas, sempre acompanhada por CCD usando uma mistura de tolueno e acetato de etila na proporção (5:1 v/v) como eluente. Após o período de 6 horas, o aquecimento foi desligado. Foi observada a deposição de um sólido nas paredes do balão quando ocorreu o resfriamento da solução, foi adicionado uma solução saturada de bissulfito de sódio (NaHSO_3) e agitado em temperatura ambiente até o consumo total do excesso de Br_2 . A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com uma mistura de acetona e éter etílico, e, na sequência, seco a vácuo por cerca de 24 horas, fornecendo 18,2 g do composto puro em forma de sólido cor amarelo queimado.

O composto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) foi cedido por Westrup, 2014, o qual faz parte do mesmo grupo de pesquisa deste trabalho.

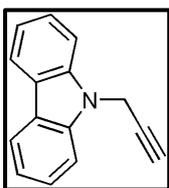
(Rendimento: 84%). Ponto de Fusão: 187–188 °C (WESTRUP, 2014).

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3078, 3045, 1634 (WESTRUP, 2014).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7,71 (s, 2H) (WESTRUP, 2014).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100,6 MHz) δ (ppm): 152,9; 132,3; 113,8 (WESTRUP, 2014).

4.3.3 Síntese do composto (3): 9-prop-2-inil-9H-carbazol



Composto (3): Em um balão de 100 mL, dissolveu-se 1 g (5,98 mmol) de carbazol em 50 mL de dimetilformamida (DMF). A solução foi resfriada e mantida a 0°C, em seguida foi adicionado 0,67 g (11,94 mmol) de hidróxido de potássio (KOH), e então, lentamente adicionado 1,03 mL (11,94 mmol) de brometo de propargila em solução 80% tolueno e a mistura reacional foi agitada durante 24 horas à temperatura ambiente. A conclusão da reação foi avaliada por análise CCD em uma mistura de hexano/acetato de etila na proporção (4:1 v/v). Após o tempo necessário para a conclusão da reação, a mistura bruta foi dissolvida em 50 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) e lavada em solução básica aquosa (0,5 molar) de hidróxido de sódio (NaOH), em extração líquida-líquida (4 x 50 mL de diclorometano). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (MgSO_4), filtrada e o solvente evaporado no rotaevaporador. O produto bruto foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando 2% de acetato de etila em hexano como eluente para proporcionar 1,170 g do produto (3) desejado, em forma de sólido branco brilhante; na lâmpada UV é roxo fluorescente.

(Rendimento: 95%). Ponto de Fusão: 123–124 °C.

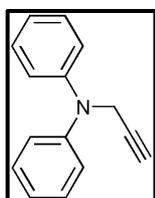
FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3263, 3040, 2928, 2848, 2117, 1454.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 8,15 (2H, d, $J = 8.0$ Hz); 7,53 (4H, m); 7,32 (2H, m); 5,06 (2H, d, $J = 4.0$ Hz); 2,29 (1H, t, $J = 4.0$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) ppm: 139,9; 125,9; 123,3; 120,4; 119,6; 108,9; 77,2; 72,2; 32,3.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 206.0983. Fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 206.0970.

4.3.4 Síntese do composto (4): difenil-prop-2-inil-amina



Composto (4): Em um balão de 100 mL, dissolveu-se 1 g (5,90 mmol) de difenilamina em 50 mL de dimetilformamida (DMF). A solução foi resfriada e mantida a 0°C, em seguida foi adicionado 0,66 g (11,76 mmol) de hidróxido de potássio (KOH). Posteriormente, foi adicionado lentamente 1,02 mL (11,77 mmol)

de brometo de propargila em solução 80% tolueno e a mistura reacional foi agitada durante 24 horas à temperatura ambiente. A conclusão da reação foi avaliada por análise CCD em hexano. Após o tempo necessário para a conclusão da reação, a mistura bruta foi dissolvida em 50 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) e lavada com mínima quantidade possível em solução básica aquosa (0,5 molar) de hidróxido de sódio (NaOH), em extração líquida-líquida (4 x 50 mL de diclorometano), A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (MgSO_4), filtrada e o solvente evaporado no rotaevaporador. O produto bruto foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente para proporcionar 0,660 g do produto (**4**) desejado em forma de óleo translúcido de cor amarelado queimado.

(Rendimento: 54%). Ponto de Fusão: não possui, pois é óleo em temperatura ambiente.

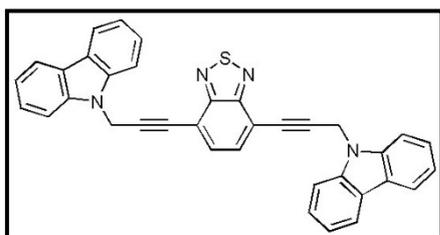
FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3293, 3035, 2927, 2855, 2112, 1603.

RMN^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 7,37 (4H, m); 7,16 (3H, m); 7,08 (3H, m); 4,47 (2H, m); 2,29 (1H, m).

RMN^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) ppm: 147,4; 129,3; 122,2; 121,3; 119,6; 79,9; 72,3; 42,1.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 208.1115. Fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 208.1126.

4.3.5 Síntese do composto (5): 9-(3-{7-[3-(3-Metil-2-vinil-indol-1-il)-prop-1-inil]-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il}-prop-2-inil)-9H-carbazol



Composto (5): Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,1 g (0,340 mmol) do composto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) e 20 mL de diclorometano anidro (CH_2Cl_2) e 5 mL de trietilamina seca

(ET_3N) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,012 g (0,017 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)dicloro ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) e 0,0045 g (0,017 mmol) de trifetilfosfina (PPh_3). A mistura foi aquecida a 55 ° C, e então adicionado 0,0013 g (0,0068 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Em seguida, foi adicionado 0,28 g (1,36 mmol) do composto 9-prop-2-inil-9H-carbazol (**3**) dissolvido em pequena quantidade de diclorometano e trietilamina. A mistura foi mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e éter etílico na proporção (8:2 v/v) como eluente. Após não haver mais reagente de partida, a reação foi resfriada a temperatura ambiente, tratada com 50 mL de uma solução saturada de NH_4Cl e extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As camadas orgânicas foram

combinadas, secas, empregando MgSO_4 , e concentradas no vácuo. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano e acetato de etila (9:1 v/v) como eluente, proporcionando 0,175 g do produto desejado em forma de sólida de cor amarela vibrante.

(Rendimento: 95%). Ponto de Fusão: 286–287 °C.

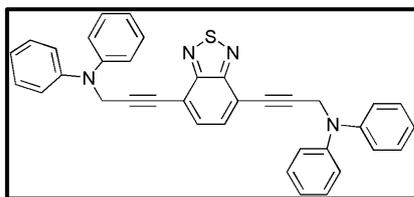
FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3056, 2915, 2852, 1452.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 8,16 (4H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,78 (4H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,63 (2H, s); 7,50 (4H, t, $J = 8,0$ Hz); 7,25 (4H, t, $J = 8,0$ Hz); 5,69 (4H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) ppm: 154,0; 140,1; 133,5; 126,4; 123,0; 120,7; 119,9; 116,2; 110,0; 93,0; 79,5; 33,4.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 543.1644. Fórmula molecular $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 543.1643.

4.3.6 Síntese do composto (6): {3-[7-(3-difenil-9-amina-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il]-prop-2-inil}-difenil-amina



Composto (6): Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,2 g (0,680 mmol) do composto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) em 30 mL de diclorometano anidro (CH_2Cl_2) e 5 mL de trietilamina seca (Et_3N) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,048 g (0,068 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)dicloro ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$). A mistura foi aquecida a 55 °C, e então adicionado 0,0026 g (0,014 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Em seguida, foi adicionado 0,423 g (2,04 mmol) do composto difenil-prop-2-inil-amina (4) dissolvido em pequena quantidade de diclorometano e trietilamina. A mistura foi mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente. Após não haver mais reagente de partida, a reação foi resfriada à temperatura ambiente, tratada com 50 mL de uma solução saturada de NH_4Cl e extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As camadas orgânicas foram combinadas, secas, empregando MgSO_4 , e concentradas no vácuo. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente, proporcionando 0,250 g do produto desejado em forma de sólida de cor amarelo vibrante.

(Rendimento: 67%). Ponto de Fusão: 145–146 °C.

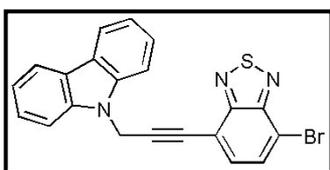
FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3046, 2922, 2848, 1591, 1485.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 7,55 (2H, s); 7,34 (8H, m); 7,20 (8H, m); 7,06 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); 4,80 (4H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 154,3; 147,5; 132,6; 129,3; 126,7; 122,3; 121,5; 116,8; 93,9; 80,2; 43,3.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 547.1949. Fórmula molecular $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 547.1956.

4.3.7 Síntese do composto intermediário (7): 9-[3-(7-Bromo-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il)-prop-2-inil]-9H-carbazole



Composto (7): Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,5 g (1,7009 mmol) do composto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) em 20 mL de diclorometano anidro (CH_2Cl_2) e 5 mL de trietilamina seca

(ET_3N) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,06 g (0,0855 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)dicloro ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) e 0,022 g (0,0839 mmol) de trietilfosfina (PPh_3). A mistura foi aquecida a 55°C , e então adicionado 0,006 g (0,0315 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Após 20 minutos, foi adicionado 0,174 g (0,8506 mmol) do composto 9-prop-2-inil-9H-carbazol (3) dissolvido em pequena quantidade de diclorometano e trietilamina. A mistura foi mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação foi resfriada à temperatura ambiente, tratada com 50 mL de uma solução saturada de NH_4Cl e extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As camadas orgânicas foram combinadas, secas, empregando MgSO_4 , e concentradas no vácuo. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano e diclorometano na proporção (9:1 v/v) como eluente, proporcionando 0,55 g do produto desejado em forma sólida de cor amarelo vibrante.

(Rendimento: 77%). Ponto de Fusão: $197\text{--}198^\circ\text{C}$.

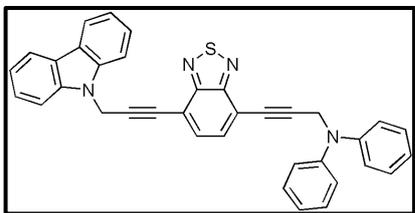
FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3049, 2922, 2845, 1596, 1475.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 8,14 (2H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,73 (1H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,64 (2H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,54 (2H, m); 7,45 (1H, d, $J = 8,0$ Hz); 7,31 (2H, m); 5,44 (2H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) ppm: 154,1; 152,9; 139,9; 133,6; 131,7; 126,0; 123,3; 120,5; 119,6; 115,5; 115,2; 108,9; 90,8; 79,2; 33,5.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 418.0001. Fórmula molecular $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrN}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 418.0014.

4.3.8 Síntese do composto (8): {3-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il]-prop-2-inil}-difenil-amina



Composto (8): Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,2 g (0,4781 mmol) do composto (7) em 30 mL de diclorometano anidro (CH_2Cl_2) e 5 mL de trietilamina seca (Et_3N) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,0170 g (0,0241 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)diclouro ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) e 0,0063 g (0,0239 mmol) de trifenilfosfina (PPh_3). A mistura foi aquecida a 55 °C, e então adicionado 0,0025 g (0,01319 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Após 20 minutos, foi adicionado 0,099 g (0,4776 mmol) do composto (4) dissolvido em pequena quantidade de diclorometano e trietilamina. A mistura foi mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação foi resfriada à temperatura ambiente, tratada com 50 mL de uma solução saturada de NH_4Cl e extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As camadas orgânicas foram combinadas, secas, empregando MgSO_4 , e concentradas no vácuo. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano e diclorometano na proporção (9:1 v/v) como eluente, proporcionando 0,160 g do produto desejado em forma sólida de cor amarela.

(Rendimento: 61%). Ponto de Fusão: 155–156 °C.

FTIR (NaCl) cm^{-1} : 3039, 2927, 2847, 1586, 1458.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) ppm: 7,21 (4H, d, $J = 8.0$ Hz); 7,19 (2H, d, $J = 8.0$ Hz); 7,15 (2H, m); 7,06 (2H, s); 6,95 (6H, m); 6,87 (4H, m); 6,68 (2H, m); 4,91 (2H, s); 4,79 (2H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) ppm: 154,3; 147,5; 139,9; 133,0; 132,6; 129,3; 126,0; 123,3; 122,3; 121,4; 120,4; 119,6; 117,2; 116,0; 108,9; 94,2; 91,2; 80,1; 79,7; 43,2; 33,5.

HRMS (ESI) encontrado: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 545.1808. Fórmula molecular $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 545.1800.

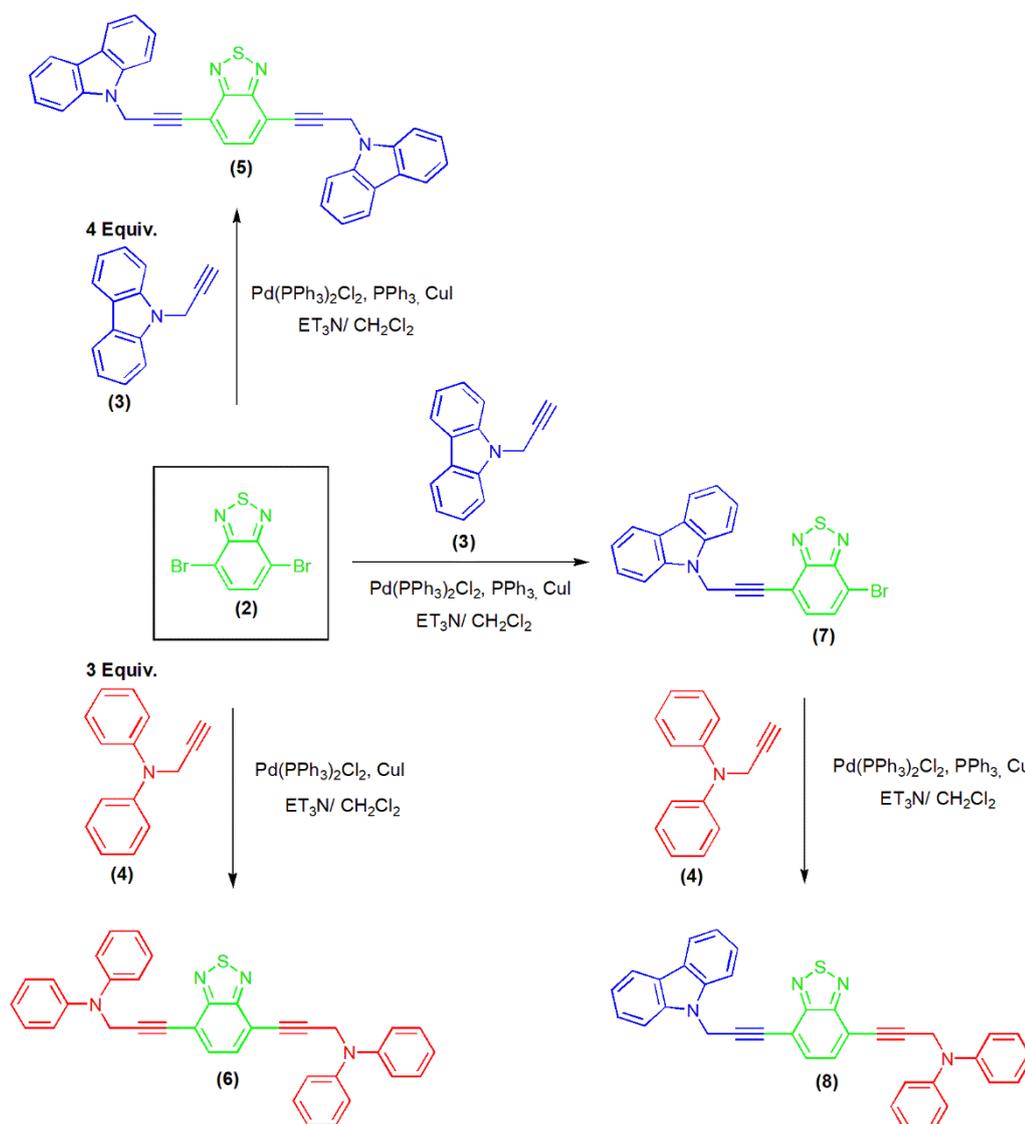
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Buscando materiais com sistema altamente conjugado que possuem propriedades de semicondutores orgânicos e que possam atuar em dispositivos optoeletrônicos, três moléculas-alvo (**5**, **6** e **8**) foram planejadas (Esquema 7) de modo a serem constituídas por um núcleo derivado da unidade 2,1,3-benzotiadiazol, o heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) ligado a grupos doadores de elétrons, tais quais: derivado do carbazol (**3**) e derivado do difenilamina (**4**), através de ligações triplas entre carbonos (extensão da conjugação π), constituindo um sistema (D- π -A- π -D). Totalizando duas moléculas simétricas (**5** e **6**), que possuem o mesmo número de cadeias dos anéis aromáticos, e uma molécula não simétrica (**8**), com número diferente de cadeias dos anéis aromáticos. A estratégia é preparar sistemas π -conjugados com alternância regular de grupos doadores ricos em elétrons e aceptores deficientes em elétrons, facilitando a transferência de carga intramolecular (ICT) e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e conseqüentemente, reduzindo o *bandgap* (TAMILAVAN et al., 2012).

A unidade aceptora de elétrons foi escolhida devido algumas de suas inerentes características, tais como: forte capacidade de remoção de elétrons, formar estruturas cristalinas bem ordenadas, ser um grupo acceptor de elétrons e seus derivados são, normalmente, bons fluoróforos. Os grupos doadores laterais π -conjugados ricos em elétrons foram escolhidos por fornecerem a planaridade exigida pelo sistema D- π -A- π -D, favorecer o mecanismo de ICT e são facilmente excitados na região UV-Vis.

Para as reações químicas do esquema sintético planejado (Esquema 7), foram realizados estudos estequiométricos em condições e proporções variantes, com o intuito de promover o maior rendimento e pureza do produto bruto desejado. O esquema sintético utilizado para a obtenção dos compostos finais simétricos com propriedades fotoluminescentes, é através do acoplamento de quatro equivalentes do alcino terminal contendo o derivado do carbazol com um equivalente do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, e três equivalentes do alcino terminal derivado da difenilamina com um equivalente do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. E a obtenção do composto final não simétrico é através do monoacoplamento de dois equivalentes do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol com um equivalente do alcino terminal derivado do carbazol. Depois disso, o mesmo foi obtido pela reação de acoplamento de um equivalente do composto monoacoplado com um equivalente do alcino terminal derivado da difenilamina. O Esquema 7 apresenta a rota sintética planejada para obtenção das moléculas-alvo (**5**, **6** e **8**).

Esquema 7 – Ilustra o esquema sintético utilizado para a obtenção dos compostos finais com propriedades fotoluminescentes.



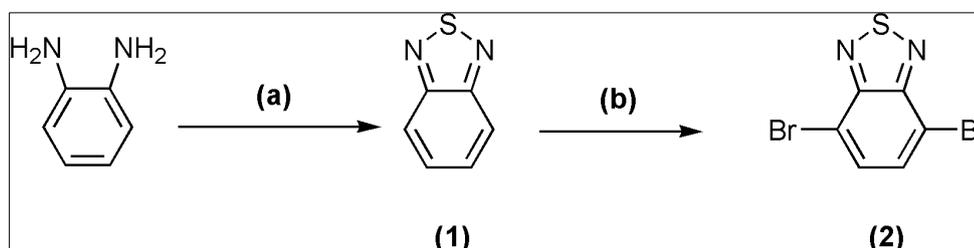
Fonte: O autor, 2020.

Uma vez completa a etapa de planejamento, a síntese foi iniciada considerando as cinco principais etapas: **a)** formação da unidade central aceptora de elétrons (heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol), **b)** formação da unidade doadora de elétrons (o alcino terminal derivado do carbazol), **c)** formação da unidade doadora de elétrons (o alcino terminal derivado da difenilamina), **d)** acoplamento dos compostos simétricos (a fim de se obter as moléculas desejadas) e **e)** acoplamento do composto não simétrico. As cinco principais etapas são descritas a seguir.

5.1 FORMAÇÃO DA UNIDADE CENTRAL ACCEPTORA

Para a formação da unidade central acceptora de elétrons (Esquema 8), é necessário dividir-se a síntese em duas etapas: a) formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) e b) formação do núcleo desejado 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**). Esses dois compostos (**1** e **2**), que são descritos a seguir, foram cedidos por Westrup, 2014 e podem ser acompanhados no Esquema 8.

Esquema 8 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**): a) SOCl_2 , Et_3N , CH_2Cl_2 , b) Br_2 , HBr .



Fonte: O autor, 2020.

5.1.1 Formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1)

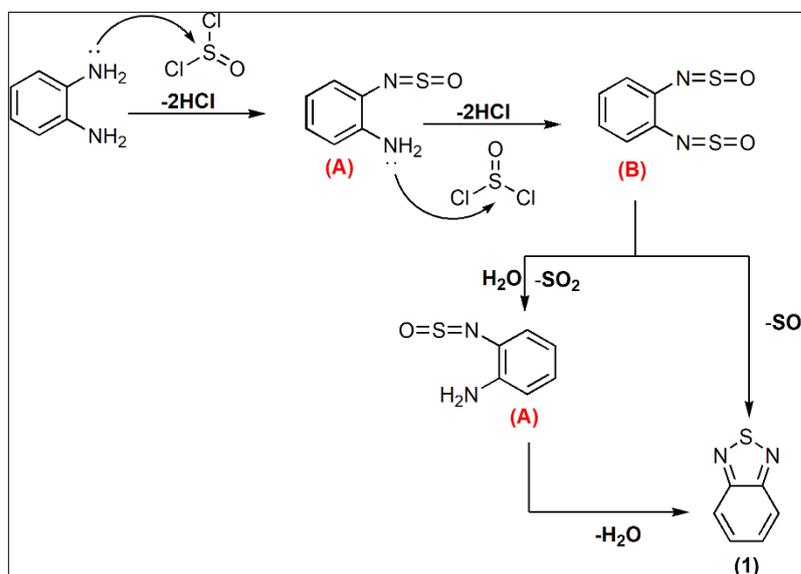
A primeira etapa (**a**) consiste na formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), partindo do reagente o-fenilenodiamina, adquirido comercialmente, que foi reagido com cloreto de tionila (SOCl_2) em presença de uma base trietilamina (Et_3N) utilizando o diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente, resultando no heterociclo (**1**). Na literatura, a síntese do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) tem rendimento de 80%, após purificação por destilação por arraste a vapor e apresenta ponto de fusão de 43-44 °C (WESTRUP et al., 2016).

O mecanismo de formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) (Esquema 9) inicia com o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio da amina sobre o átomo de enxofre deficiente de elétrons do cloreto de tionila, formando as espécies (**A**) e (**B**) (Esquema 9), com eliminação de HCl .

Na sequência, dependendo das condições experimentais, podem ocorrer duas possibilidades para a formação do 2,1,3-benzotiadiazol (**1**). Em presença de umidade ocorre a eliminação de SO_2 formando novamente a espécie (**A**) e em uma segunda etapa a eliminação de H_2O com a formação do 2,1,3-benzotiadiazol (**1**). Por outra via, sob atmosfera inerte, meio anidro e aquecimento, o composto (**B**) sofre eliminação do SO_2 e formação do 2,1,3-

benzotiadiazol (**1**). O esquema 9 apresenta a proposta de mecanismo para a formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**).

Esquema 9 – Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), empregando cloreto de tionila.



Fonte: Adaptado de (WESTRUP et al., 2016).

A unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) após sintetizada, foi caracterizada por técnicas de RMN (^1H e ^{13}C) e FTIR e os resultados estão descritos no trabalho de Westrup, 2014, que faz parte do mesmo grupo de pesquisa.

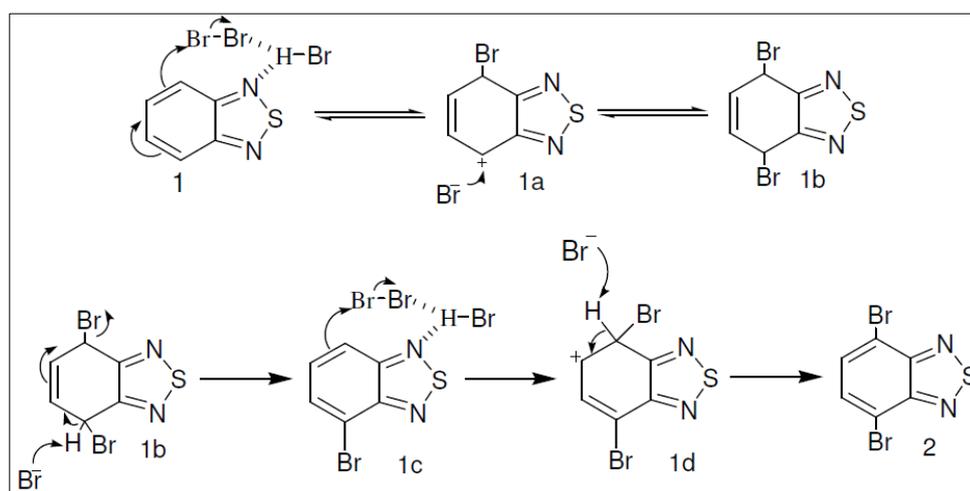
5.1.2 Formação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**)

Conforme representado no Esquema 7, na etapa seguinte (**b**), a unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) foi tratada com bromo molecular (Br_2) em presença de ácido bromídrico (HBr) concentrado. O Br_2 foi adicionado gota a gota por um período de três horas sob refluxo para a formação do núcleo desejado 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**). Quando esta reação é realizada sob condições controladas (em ácido bromídrico e com adição lenta de bromo molecular) leva à formação unicamente do composto dibromado (**2**). Na literatura, a síntese do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) tem rendimento de 80% após purificação e apresenta ponto de fusão de 187-188°C (WESTRUP et al., 2016).

O mecanismo de formação do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) (Esquema 10) inicia com uma adição eletrofílica na posição 4 do núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), com a entrada de um átomo de bromo, formando a espécie 1a (Esquema 10). O íon brometo

liberado, ou o ácido bromídrico, efetua o ataque nucleofílico na posição 7 do núcleo levando à formação do intermediário 1b. O bromo molecular precisa ser adicionado lentamente ao meio reacional, pois nesse momento, o excesso do mesmo, levaria à formação de um intermediário tetrabromado estável, a partir de uma segunda reação de adição eletrofílica à ligação dupla no sistema 1b. Após a primeira adição eletrofílica controlada, ocorre a eliminação de HBr no meio reacional, o que devolve a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado 1c. Com o aumento da concentração do sistema monobromado 2,1,3-benzotiadiazol 1c inicia-se o processo de entrada do segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo. O mecanismo proposto para a formação do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) é apresentado no Esquema 10 (WESTRUP et al., 2016).

Esquema 10 – Mecanismo de formação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**).



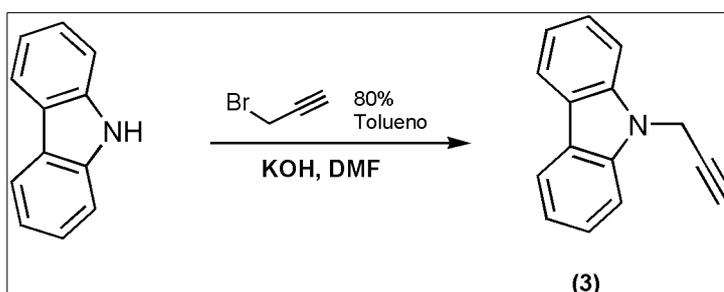
Fonte: Westrup et al., 2016.

O heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) após sintetizado, foi caracterizado por técnicas de RMN (^1H e ^{13}C) e FTIR e os resultados estão descritos no trabalho de Westrup, 2014, que faz parte do mesmo grupo de pesquisa.

5.2 FORMAÇÃO DA UNIDADE DOADORA ALCINO TERMINAL DERIVADO DO CARBAZOL (3)

A formação da unidade doadora de elétrons, o alcino terminal derivado do carbazol (3) com nome IUPAC *9-prop-2-ynil-9H-carbazol*, foi realizada utilizando a metodologia descrita por Iqbal et al., 2017 (Esquema 11). Em que se inicia partindo do reagente carbazol, adquirido comercialmente, que reage com brometo de propargila em solução 80% tolueno, em presença de uma base de hidróxido de potássio (KOH), utilizando a dimetilformamida (DMF) como solvente. Várias bases e solventes foram pesquisados para esta reação, mas os melhores resultados foram obtidos na presença de hidróxido de potássio (KOH) como base e DMF como solvente à temperatura ambiente. O Esquema 11 apresenta o esquema sintético para obtenção do alcino terminal 9-prop-2-ynil-9H-carbazol (3).

Esquema 11 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado do carbazol (3).



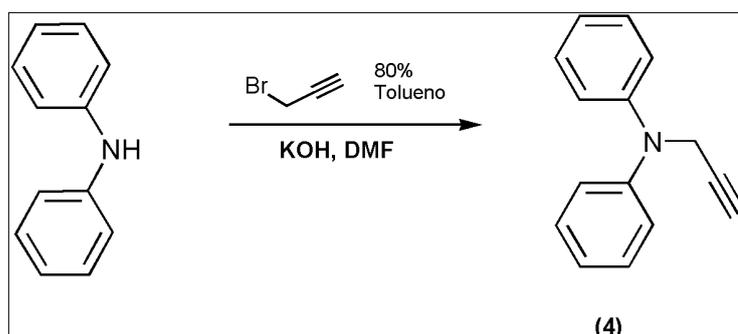
Fonte: O autor, 2020.

O alcino terminal derivado do carbazol (3) após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido com 95% de rendimento e ponto de fusão de 123-124°C. Foi caracterizado por técnicas de RMN (¹H e ¹³C) e FTIR e os resultados estão descritos no item 5.6 deste trabalho.

5.3 FORMAÇÃO DA UNIDADE DOADORA ALCINO TERMINAL DERIVADO DA DIFENILAMINA (4)

A formação da unidade doadora de elétrons, o alcino terminal derivado da difenilamina (4) com nome IUPAC *difenil-prop-2-inil-amina*, foi realizada utilizando a metodologia descrita por Iqbal et al., 2017 (Esquema 12). Em que se inicia partindo do reagente difenilamina, adquirido comercialmente, que reage com brometo de propargila em solução 80% tolueno, em presença de uma base de hidróxido de potássio (KOH), utilizando a dimetilformamida (DMF) como solvente. Várias bases e solventes foram pesquisados para esta reação, mas os melhores resultados foram obtidos na presença de KOH como base e DMF como solvente à temperatura ambiente. O Esquema 12 apresenta o esquema sintético para obtenção do alcino terminal difenil-prop-2-inil-amina (4).

Esquema 12 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado da difenilamina (4).



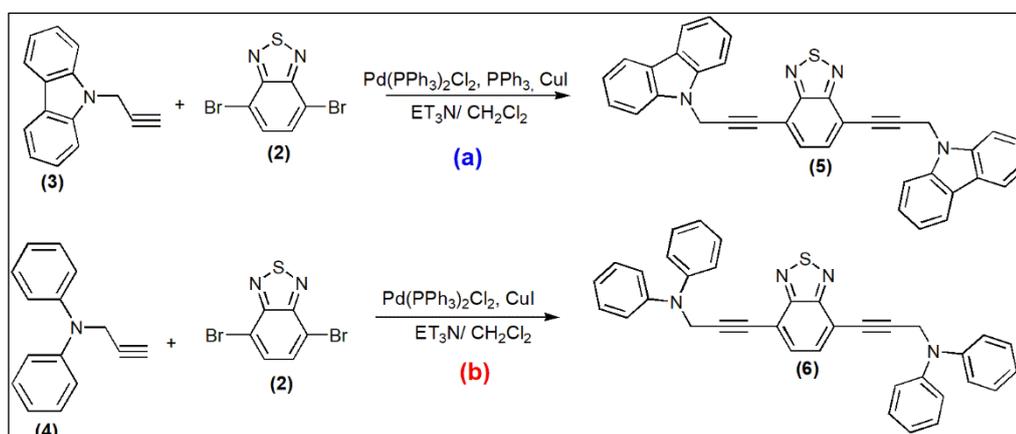
Fonte: O autor, 2020.

O alcino terminal derivado da difenilamina (4) após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido com 54% de rendimento e caracterizado por técnicas de RMN (¹H e ¹³C) e FTIR e os resultados estão descritos no item 5.6 deste trabalho.

5.4 ACOPLAMENTO DOS COMPOSTOS FINAIS SIMÉTRICOS

A formação dos compostos simétricos (Esquema 13) foi dividida em duas etapas: **a)** acoplamento do composto **(5)** e **b)** acoplamento do composto **(6)**, utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara, sendo este tipo de acoplamento conhecido como reação de Sonogashira (DASILVEIRA NETO et al., 2005; SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, 1975). O Esquema 13 apresenta o esquema sintético de obtenção dos compostos simétricos.

Esquema 13 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos compostos simétricos **(5 e 6)**.



Fonte: O autor, 2020.

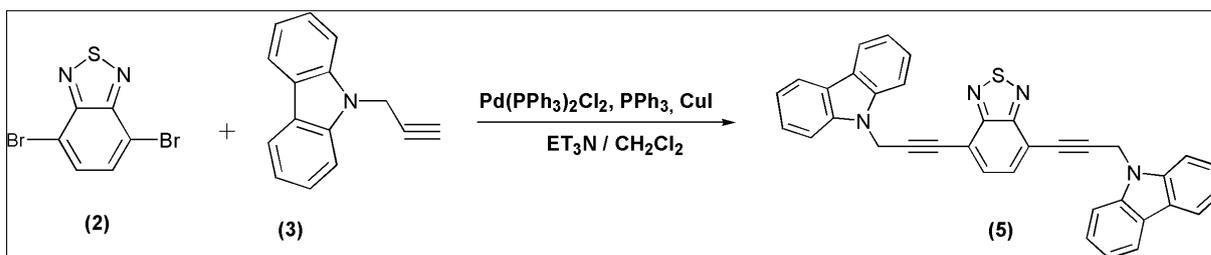
A reação de acoplamento de Sonogashira se mostrou um método muito eficaz empregado para formar a ligação carbono-carbono (sp_2 e sp) entre o derivado do BTB e os alcinos terminais derivados do carbazol e difenilamina. A vantagem da utilização do método de Sonogashira para preparação desta molécula está no fato de apresentar bom rendimento. As condições experimentais também são mais suaves devido ao fato de minimizar o efeito de solubilidade do iodeto de cobre em solventes orgânicos, problemas estes encontrados tanto nas reações de acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz, quanto nas reações de acoplamento de Egliton e de Glaser (NEGISHI, 2002; SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, 1975).

5.4.1 Formação do composto simétrico (5)

A reação de obtenção do composto simétrico (5) (Esquema 14), com nome IUPAC: *9-(3-{7-[3-(3-Metil-2-vinil-indol-1-il)-prop-1-inil]-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il}-prop-2-inil)-9H-carbazole*, foi realizada a partir do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) com o alcino terminal derivado do carbazol (3), utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara.

Para a formação do composto (5), utilizou-se catalisador de paládio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ em conjunto com iodeto de cobre (CuI), trietilamina (Et_3N) como base e diclorometano (DCM) como solvente sob refluxo. E, a fim de melhorar as condições de reação, acrescentou-se no meio reacional trifetilfosfina, amplamente utilizada em síntese orgânica para doação de elétrons. O Esquema 14 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (5).

Esquema 14 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (5).



Fonte: O autor, 2020.

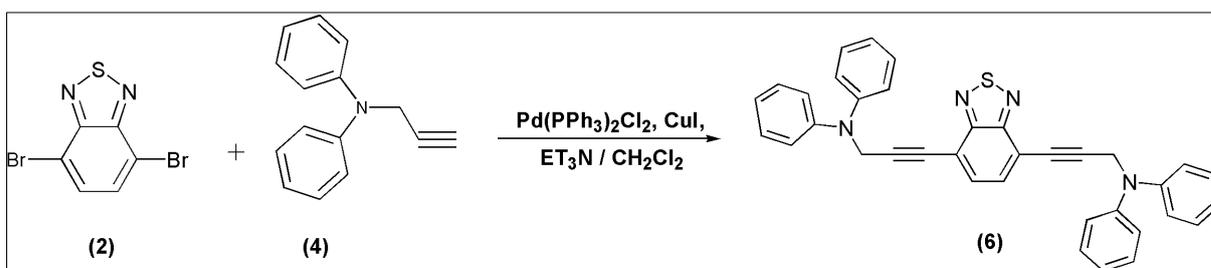
Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (5) com 95% de rendimento e ponto de fusão de 286-287°C. O composto final foi caracterizado por técnicas de RMN (^1H e ^{13}C), FTIR, CV, Espectroscopia no UV-Vis e de Fluorescência, e os resultados estão descritos no item 5.6 deste trabalho.

5.4.2 Formação do composto simétrico (6)

A reação de obtenção do composto simétrico (6) (Esquema 15), com nome IUPAC: {3-[7-(3-difenil-9-amina-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il]-prop-2-inil}-difenil-amina, foi realizada a partir do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) com o alcino terminal derivado da difenilamina (4), utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara.

Para a formação do composto (6), utilizou-se catalisador de paládio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ em conjunto com iodeto de cobre (CuI), trietilamina (Et_3N) como base e diclorometano (DCM) como solvente sob refluxo. O Esquema 15 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (6).

Esquema 15 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (6).



Fonte: O autor, 2020.

Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (6) com 67% de rendimento e ponto de fusão de 145-146°C. O composto final foi caracterizado por técnicas de RMN (^1H e ^{13}C), FTIR, CV, Espectroscopia no UV-Vis e de Fluorescência, e os resultados estão descritos no item 5.6 deste trabalho.

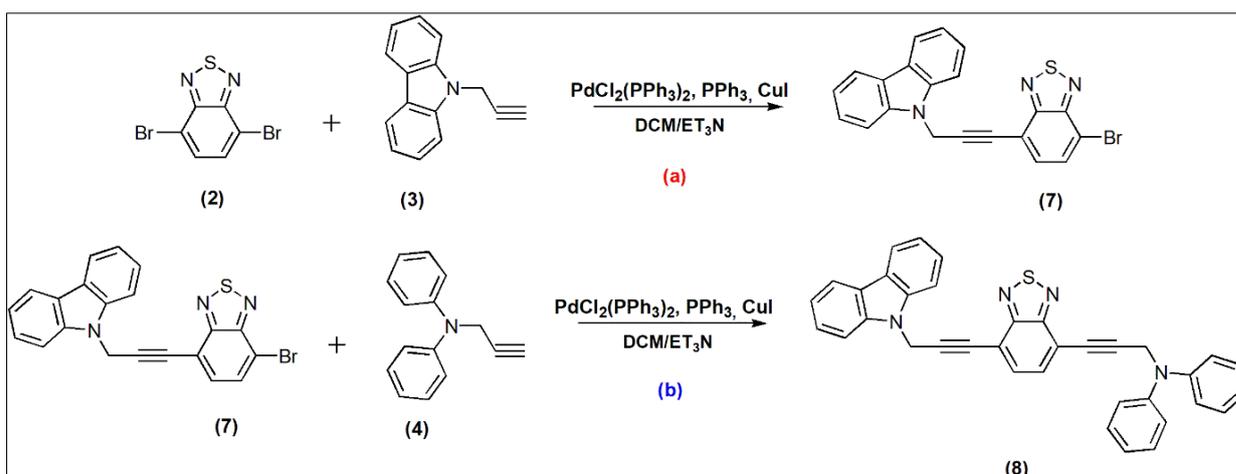
5.5 ACOPLAMENTO DO COMPOSTO FINAL NÃO SIMÉTRICO

Para a formação do composto não simétrico **(8)** (Esquema 16) foi necessário dividir-se a síntese em duas etapas: **a)** monoacoplamento formando o composto **(7)** e **b)** acoplamento do composto final desejado. Ambas etapas utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara, 1975.

Na etapa **a)**, o composto **(7)** foi previamente preparado pelo monoacoplamento de Sonogashira de dois equivalentes do núcleo 4,7-dibromo- 2,1,3-benzotiadiazol **(2)** com um equivalente do alcino terminal derivado do carbazol **(3)**, utilizando o catalisador de paládio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ em conjunto com o CuI , base de Et_3N e solvente DCM sob refluxo e ambiente inerte. A fim de melhorar as condições de reação, acrescentou-se no meio reacional trifetilfosfina, esta utilizada amplamente em síntese orgânica para doação de elétrons. O intermediário **(7)** foi purificado por cromatografia em coluna (CC) para ser utilizado na etapa subsequente.

Posteriormente, na etapa **b)**, o composto **(8)** foi obtido com o acoplamento de Sonogashira, de um equivalente do composto **(7)** com um equivalente do alcino terminal derivado da difenilamina **(4)**, utilizando o catalisador de paládio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ em conjunto com o CuI , Et_3N como base e DCM como solvente, nas mesmas condições de reação. O Esquema 16 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto **(8)**.

Esquema 16 – Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto **(8)**.



Fonte: O autor, 2020.

Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto **(8)** com 61% de rendimento e ponto de fusão de 155-156°C. O composto final foi caracterizado por técnicas

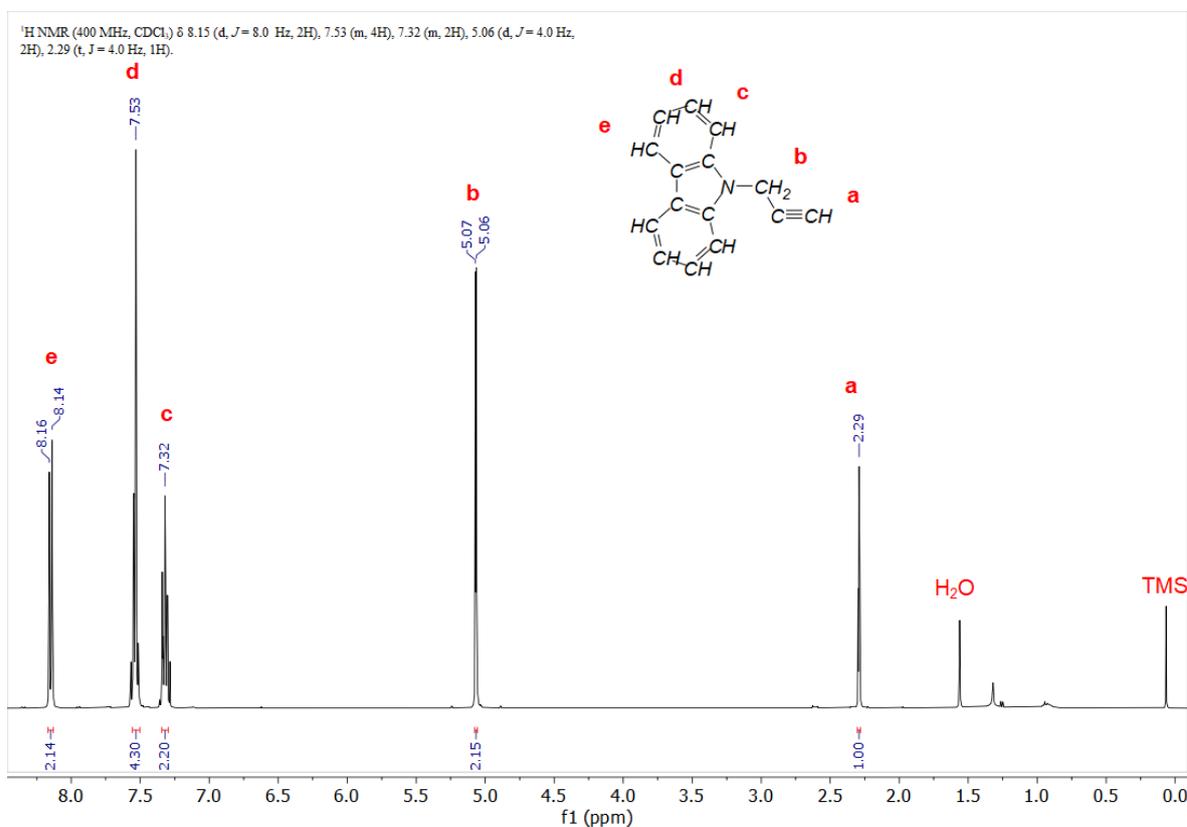
de RMN (^1H e ^{13}C), FTIR, CV, Espectroscopia no UV-Vis e de Fluorescência, e os resultados estão descritos no item 5.6 deste trabalho.

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

5.6.1 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (3)

O espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 (Figura 24) do composto (3), confirma o sucesso da reação e de sua pureza, pois são observados dois sinais de deslocamentos químicos equivalentes a hidrogênios alifáticos, em 2,29 ppm (a) (t, $J = 4,0$ Hz, 1H), referente ao hidrogênio de alcino terminal, e em 5,06 ppm (b) (d, $J = 4,0$ Hz, 2H) referente aos seus dois hidrogênios α nitrogênio. Observa-se também, outros três sinais de deslocamentos químicos (c, d, e), sendo eles dos conjuntos de hidrogênios equivalentes ao sistema aromático, em 7,32 ppm (m, 2H); 7,53 ppm (m, 4H); e 8,15 ppm (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), respectivamente. Os mesmos provenientes do reagente precursor carbazol. O espectro de RMN de ^1H do composto (3) é apresentado na Figura 24.

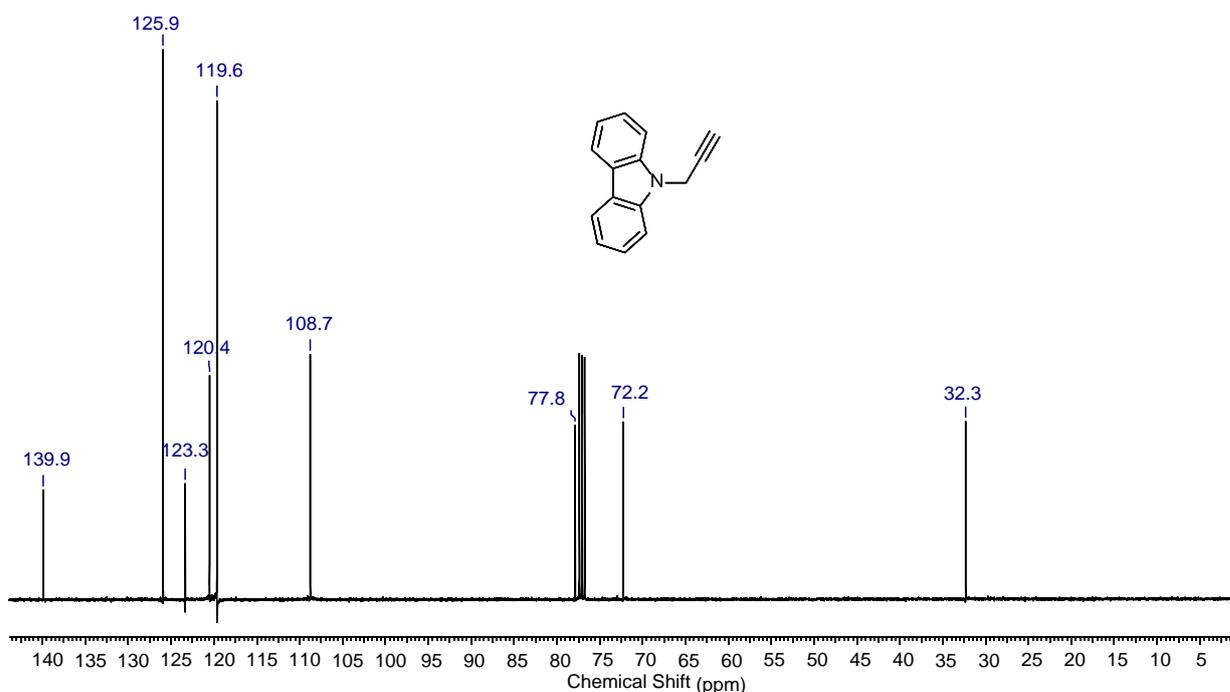
Figura 24 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (3).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 (Figura 25) do composto (**3**), são observados nove sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula. Nos quais apresentou três sinais equivalentes a carbonos alifáticos, em 72,2 ppm, referente ao carbono de alcino terminal, em 32,3 ppm, referente ao seu carbono α nitrogênio, e em 77,8 ppm, referente ao carbono de acetileno da tripla ligação. Observa-se também, outros seis sinais, sendo eles equivalentes a carbonos de sistema aromático, em 108,7 ppm; 119,6 ppm; 120,4 ppm; 123,3 ppm; 125,9 ppm e 139,9 ppm, os mesmos provenientes do reagente precursor carbazol. O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**3**) é apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (**3**).



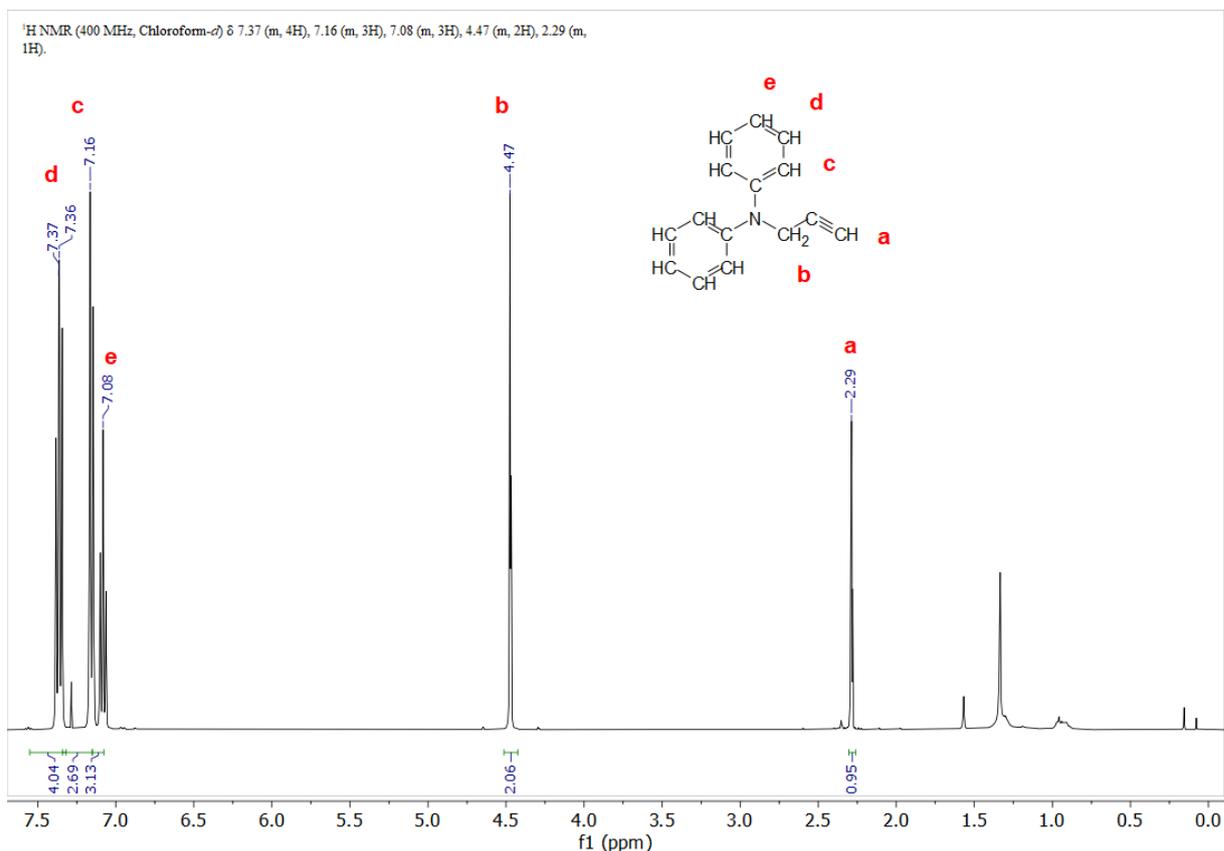
Fonte: O autor, 2020.

5.6.2 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (**4**)

O espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 (Figura 26) do composto (**4**), confirma o sucesso da reação e de sua pureza, pois são observados dois sinais de deslocamentos químicos equivalentes a hidrogênios alifáticos, em 2,29 ppm (**a**) (m, 1H), referente ao hidrogênio de alcino terminal, e em 4,47 ppm (**b**) (m, 2H), referente aos seus dois hidrogênios α nitrogênio. Observa-se também, outros três sinais de deslocamentos químicos (**c**, **d**, **e**), sendo

eles dos conjuntos de hidrogênios equivalentes ao sistema aromático, em 7,16 ppm (m, 3H), 7,37 ppm (3, 4H) e 7,08 ppm (m, 3H), e, respectivamente. Os mesmos provenientes do reagente precursor difenilamina. O espectro de RMN de ^1H do composto (**4**) é apresentado na Figura 26.

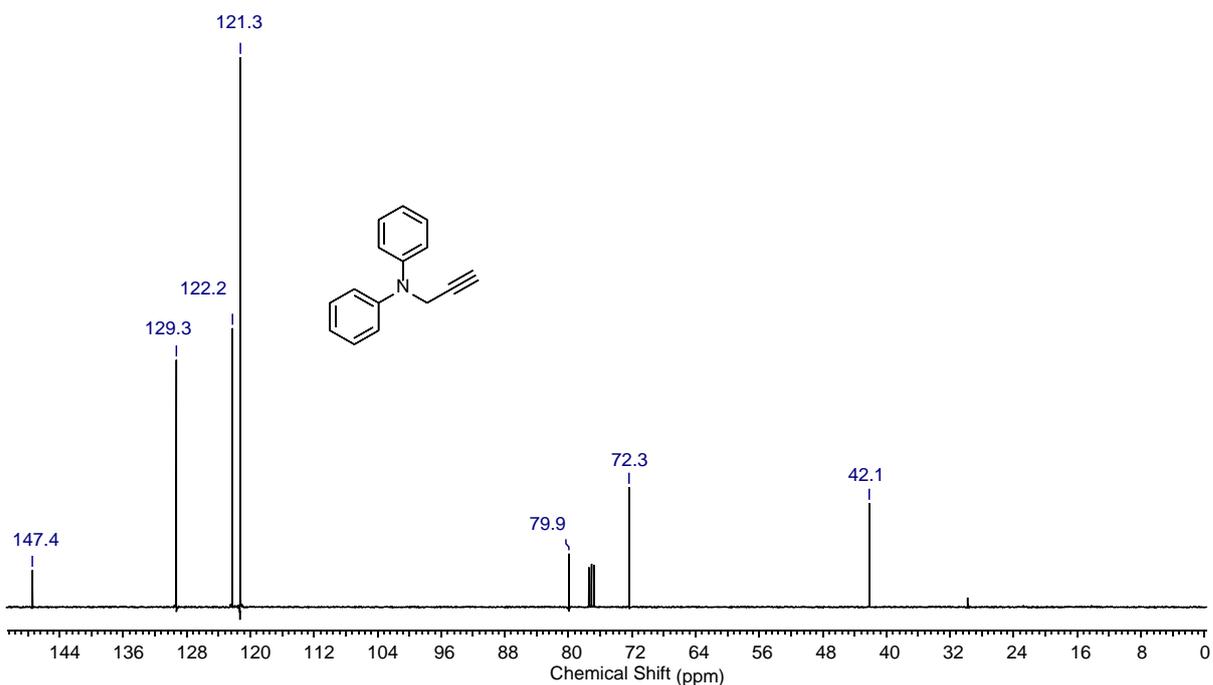
Figura 26 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (**4**).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 (Figura 27) do composto (**4**), são observados três sinais de deslocamentos químicos equivalentes a carbonos alifáticos, em 72,3 ppm, referente ao carbono de alcino terminal, em 42,1 ppm, referente ao seu carbono α nitrogênio, e em 79,9 ppm, referente ao carbono de acetileno da tripla ligação. Observa-se também, outros cinco sinais de deslocamentos químicos, em 119,6 ppm; 121,3 ppm; 122,2 ppm; 129,3 ppm e 147,4 ppm, equivalentes aos carbonos do sistema aromático, os mesmos provenientes do reagente precursor difenilamina. O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**4**) é apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (4).

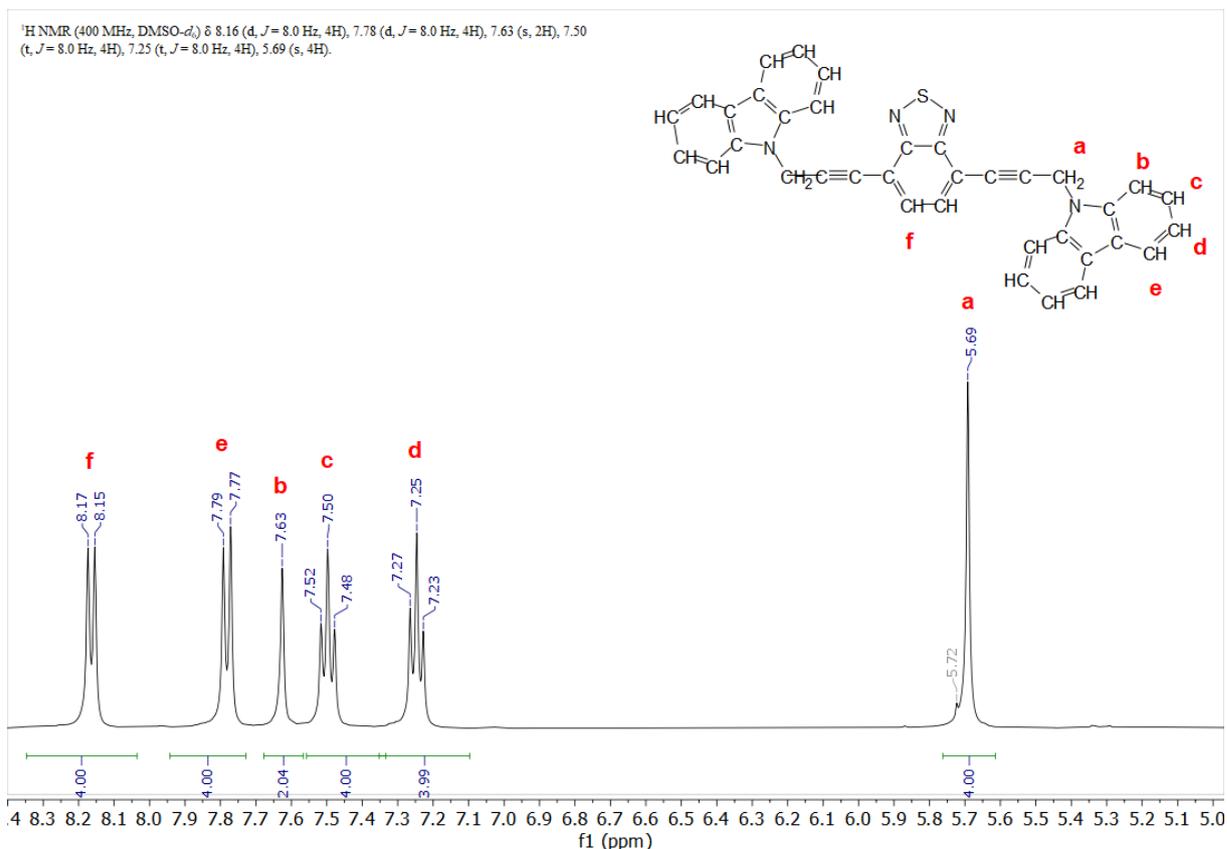


Fonte: O autor, 2020.

5.6.3 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (5)

No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em $\text{DMSO}-d_6$ (Figura 28) do composto (5), é observado um sinal de deslocamento químico pertencente aos hidrogênios alifáticos da molécula, em 5,69 ppm (a) (s, 4H). Na região dos hidrogênios aromáticos, observa-se outros cinco sinais de deslocamentos químicos (b, c, d, e, f), em 7,63 ppm (b) (s, 2H); 7,50 ppm (c) (t, $J = 8,0$ Hz, 4H); 7,25 ppm (d) (t, $J = 8,0$ Hz, 4H); 7,78 ppm (e) (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), e 8,16 ppm (f) (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), respectivamente, este último referente ao hidrogênio equivalente ao sistema aromático do reagente precursor composto (2). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do hidrogênio de alcino terminal, em 2,29 ppm, proveniente do composto (3). O espectro de RMN de ^1H do composto (5) é apresentado na Figura 28.

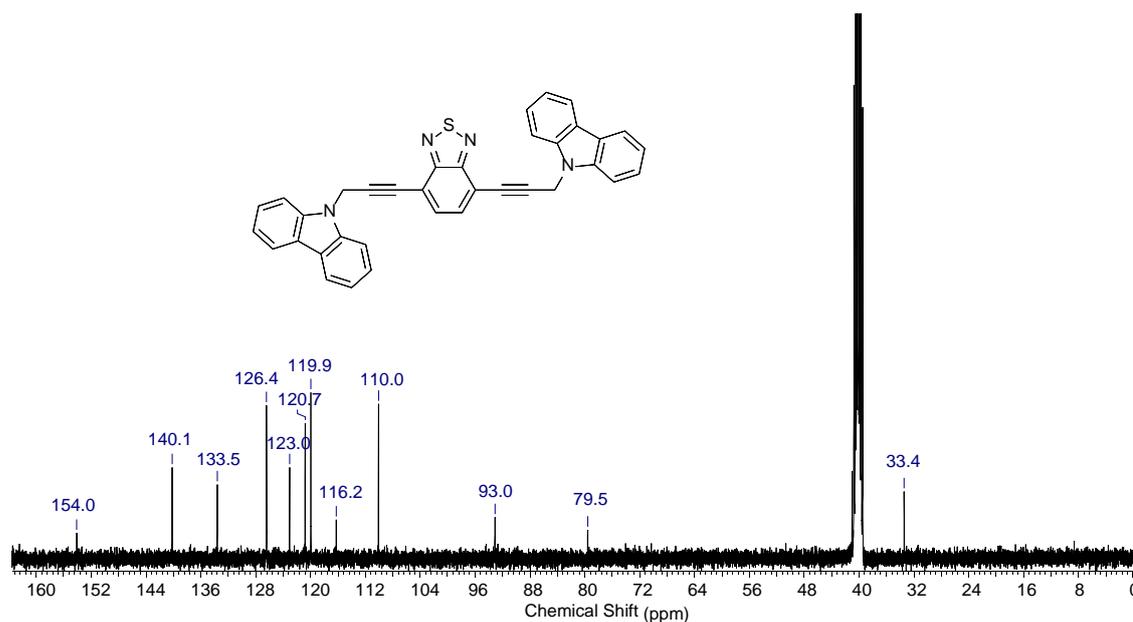
Figura 28 – Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto (**5**).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em DMSO- d_6 (Figura 29) do composto (**5**), são observados três sinais de deslocamentos químicos pertencente aos carbonos alifáticos da molécula, em 33,4 ppm, referente aos dois carbonos α nitrogênios, em 79,5 ppm e 93,0 ppm, referentes aos carbonos ligados às triplas ligações. Observa-se também outros nove sinais de deslocamentos químicos equivalentes a carbonos de sistema aromático, em 110,0 ppm; 116,2 ppm; 119,9 ppm; 120,7 ppm; 123,0 ppm; 126,4 ppm; 133,5 ppm; 140,1 ppm e 154,0 ppm, este último referente aos carbonos α nitrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (**2**). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do carbono de alcino terminal, em 72,3 ppm, proveniente do composto (**3**). O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**5**) é apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Espectro de RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto **(5)**.

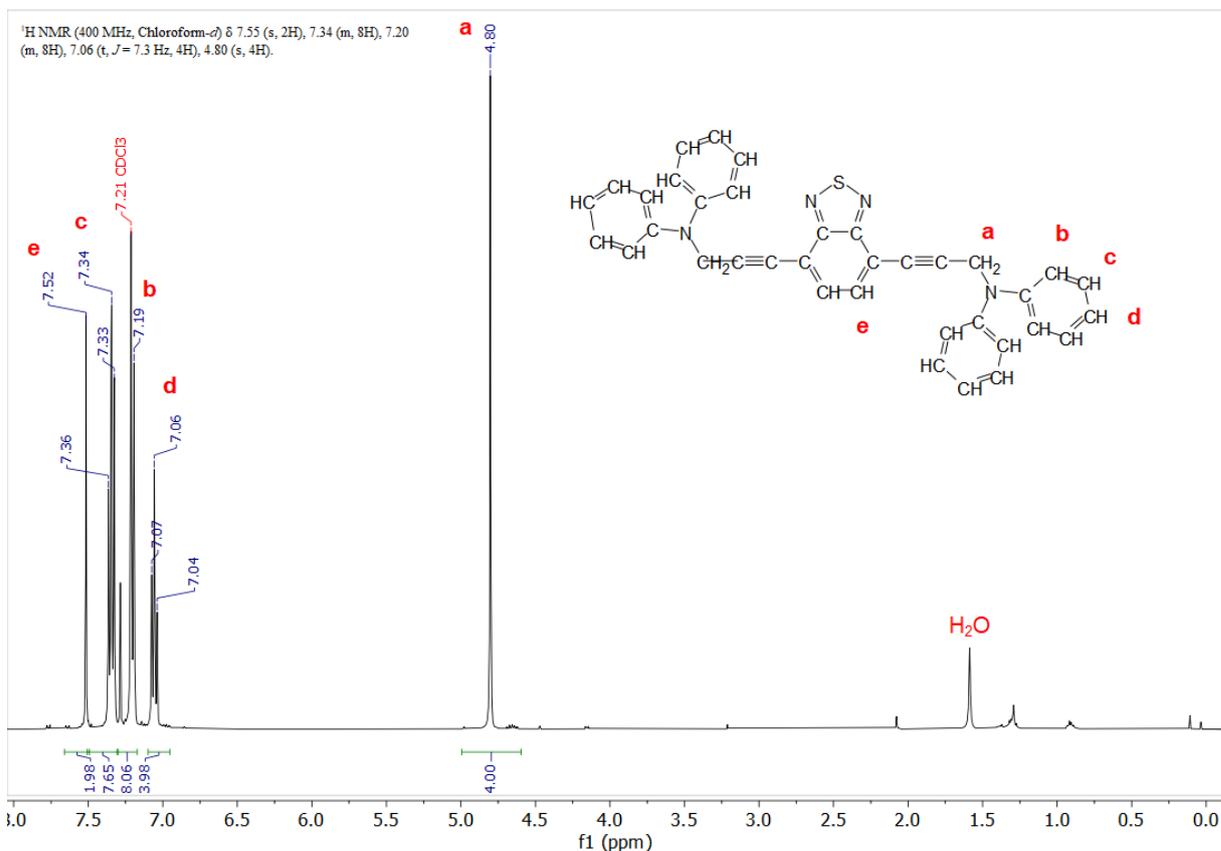


Fonte: O autor, 2020.

5.6.4 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto **(6)**

No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 (Figura 30) do composto **(6)**, é observado um sinal de deslocamento químico equivalente a hidrogênios alifáticos, em 4,80 ppm **(a)** (s, 4H). Na região dos hidrogênios aromáticos, observa-se quatro sinais de deslocamentos químicos **(b, c, d, e)**, em 7,20 ppm **(b)** (m, 8H); 7,34 ppm **(c)** (m, 8H); em 7,06 ppm **(d)** (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); e 7,55 ppm **(e)** (s, 2H), respectivamente, este último referente ao hidrogênio equivalente ao sistema aromático do reagente precursor composto **(2)**. Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do hidrogênio de alcino terminal, em 2,29 ppm, proveniente do composto **(4)**. O espectro de RMN de ^1H do composto **(6)** é apresentado na Figura 30.

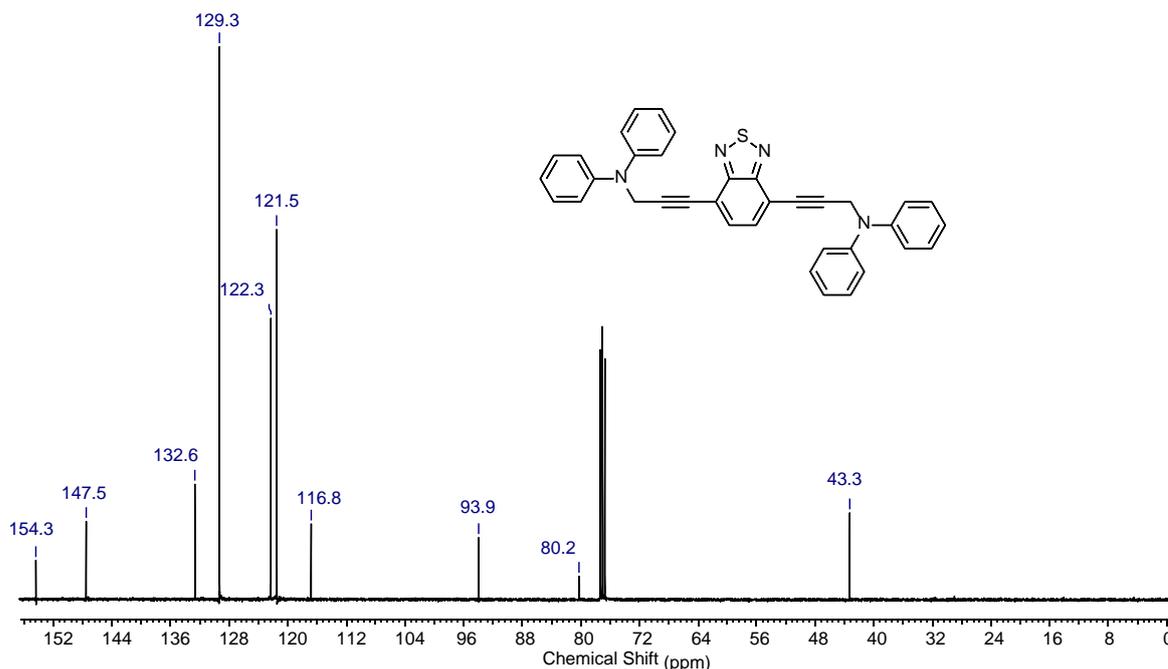
Figura 30 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (6).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 (Figura 31) do composto (6), são observados três sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula, em 43,3 ppm, referente aos dois carbonos α nitrogênicos, em 80,2 ppm e 93,9 ppm, referentes aos carbonos ligados às triplas ligações. Observa-se também outros oito sinais de deslocamentos químicos equivalentes a carbonos de sistema aromático, em 116,8 ppm; 121,5 ppm; 122,3 ppm; 126,7 ppm; 129,3 ppm; 132,6 ppm; 147,5 ppm e 154,3 ppm, este último referente aos carbonos α nitrogênicos equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (2). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do carbono de alcino terminal, em 72,3 ppm, proveniente do composto (4). O espectro de RMN de ^{13}C do composto (6) é apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (6).

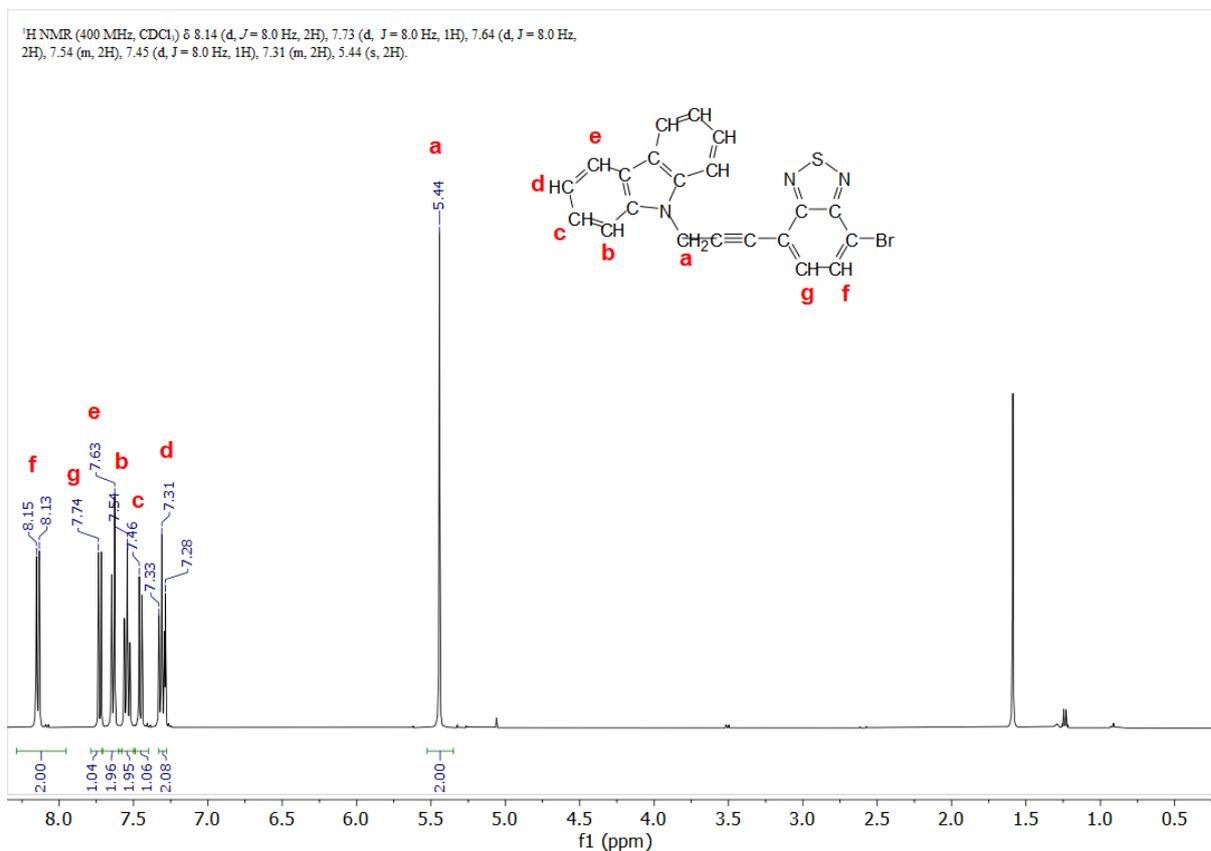


Fonte: O autor, 2020.

5.6.5 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (7)

No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 (Figura 32) do composto (7), é observado um sinal de deslocamento químico pertencente aos hidrogênios alifáticos da molécula, em 5,44 ppm (a) (s, 2H). Na região dos hidrogênios de sistema aromático, observa-se outros seis sinais de deslocamentos químicos (b, c, d, e, f, g), em 7,54 ppm (b) (m, 2H); 7,45 ppm (c) (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,31 ppm (d) (m, 2H); 7,64 ppm (e) (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 8,14 ppm (f) (d, $J = 8,0$ Hz, 2H) e 7,73 ppm (g) (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), respectivamente, este dois últimos referentes ao hidrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (2). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do hidrogênio de alcino terminal, em 2,29 ppm, proveniente do composto (3). O espectro de RMN de ^1H do composto (7) é apresentado na Figura 32.

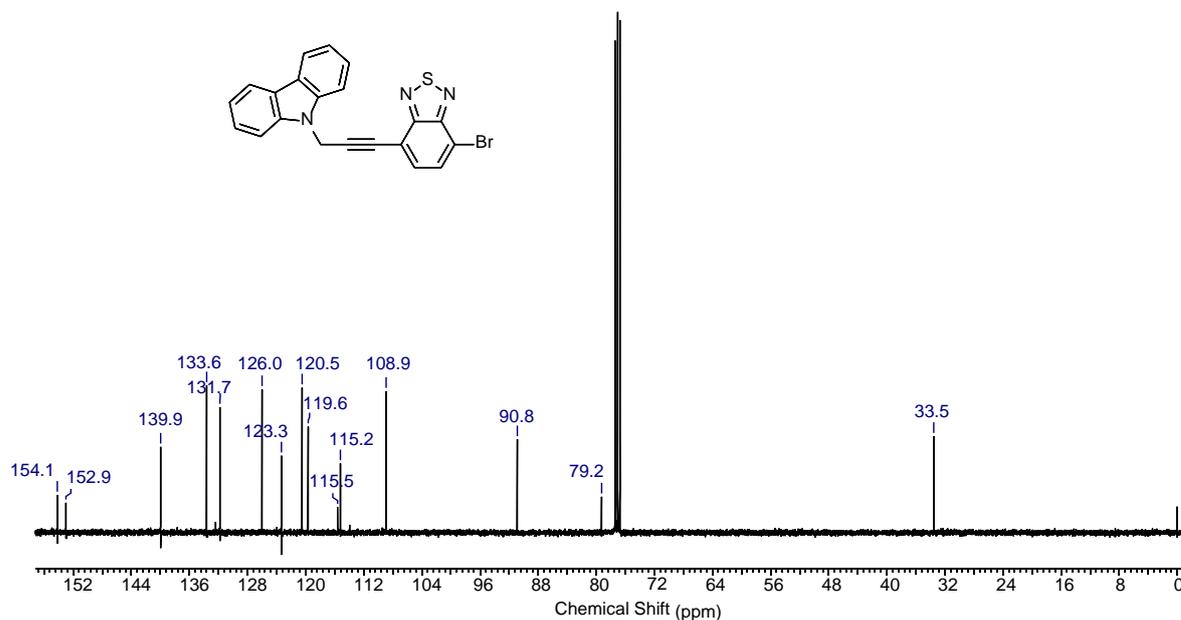
Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (**7**).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 (Figura 33) do composto (**7**), são observados três sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula, em 33,5 ppm, referente aos dois carbonos α nitrogênicos, em 79,2 ppm e 90,8 ppm, referentes aos carbonos ligados às triplas ligações. Observa-se também outros doze sinais de deslocamentos químicos, em 108,9 ppm; 115,2 ppm; 115,5 ppm; 119,6 ppm; 120,5 ppm; 123,3 ppm; 126,0 ppm; 131,7 ppm; 133,6 ppm; 139,9 ppm; 152,9 ppm e 154,1 ppm, estes dois últimos referentes aos carbonos α nitrogênicos equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (**2**). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do carbono de alcino terminal, em 72,3 ppm, proveniente do composto (**3**). O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**7**) é apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (7).

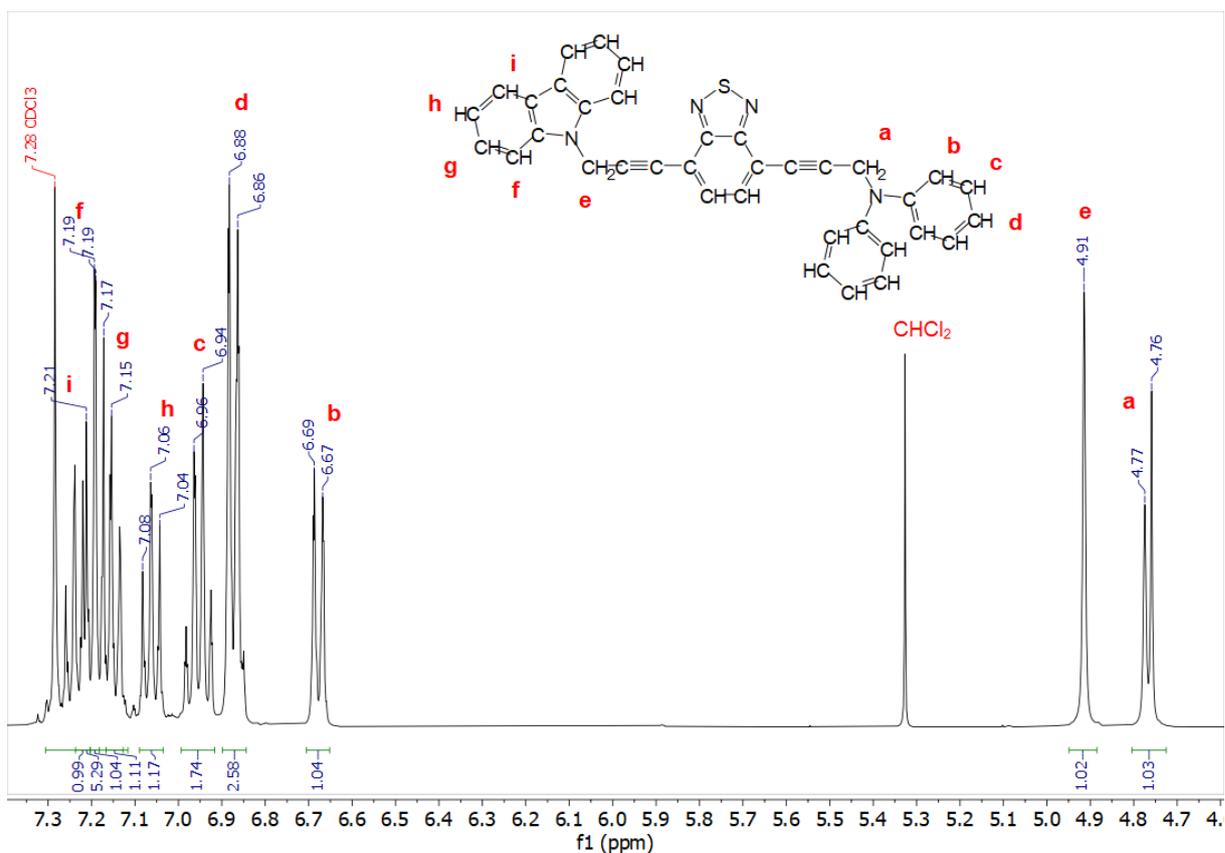


Fonte: O autor, 2020.

5.6.6 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (8)

No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 (Figura 34) do composto (8), são observados dois sinais de deslocamentos químicos equivalentes aos hidrogênios alifáticos em 4,79 ppm (a) (s, 2H); e 4,91 ppm (e) (s, 2H), referentes aos hidrogênios α nitrogênicos. Na região dos hidrogênios aromáticos, observa-se sete sinais de deslocamentos químicos (b, c, d, f, g, h, i), em 6,68 ppm (b) (m, 2H); 6,95 ppm (c) (m, 6H); 6,87 ppm (d) (m, 4H); 7,19 ppm (f) (d, $J = 8,0$ Hz, H), 7,15 ppm (g) (m, 2H); 7,06 ppm (h) (s, 2H); e 7,21 ppm (i) (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), equivalentes a hidrogênios de sistemas aromáticos. Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do hidrogênio de alcino terminal, em 2,29 ppm, proveniente do composto (4). O espectro de RMN de ^1H do composto (8) é apresentado na Figura 34.

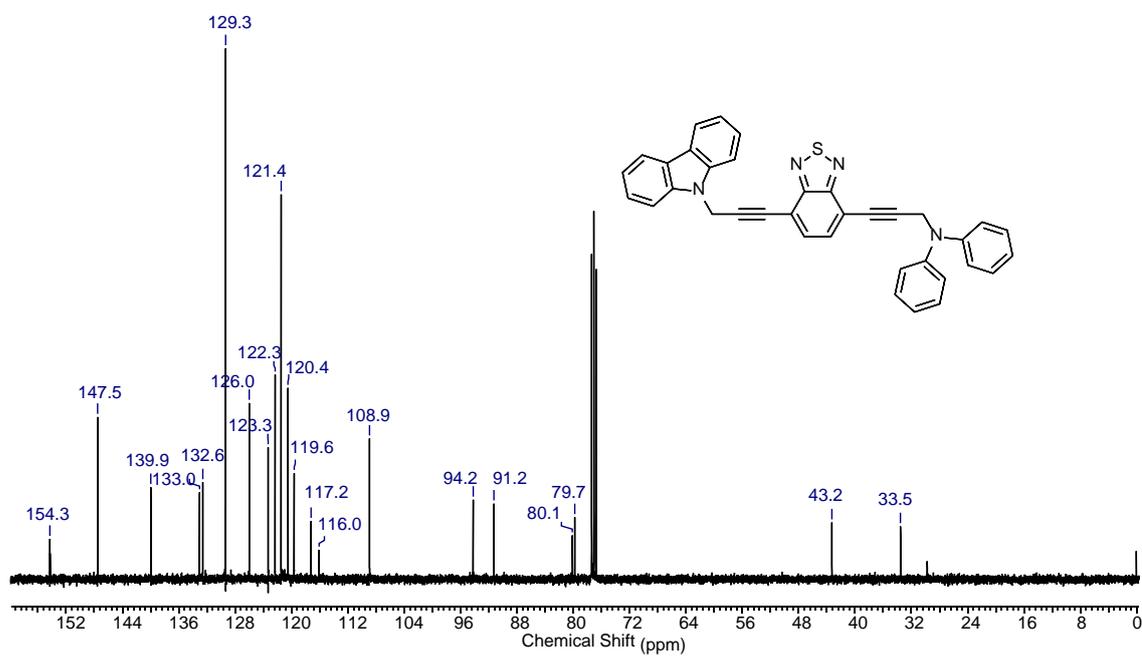
Figura 34 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (**8**).



Fonte: O autor, 2020.

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 (Figura 35) do composto (**8**), são observados três sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula, em 43,2 ppm, referente aos dois carbonos α nitrogênicos, em 80,1 ppm e 94,2 ppm, referentes aos carbonos ligados às triplas ligações. Observa-se também outros quinze sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula, em 108,9 ppm; 116,0 ppm; 117,2 ppm; 119,6 ppm; 120,4 ppm; 121,4 ppm; 122,3 ppm; 123,3 ppm; 126,00 ppm; 129,3 ppm; 132,6 ppm; 133,0 ppm; 139,9 ppm; 147,5 ppm e 154,3 ppm, este último referente aos carbonos α nitrogênicos equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (**2**). Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência dos carbonos de alcinos terminais, em 72,3 ppm, proveniente do composto (**3** e **4**). O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**8**) é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (**8**).



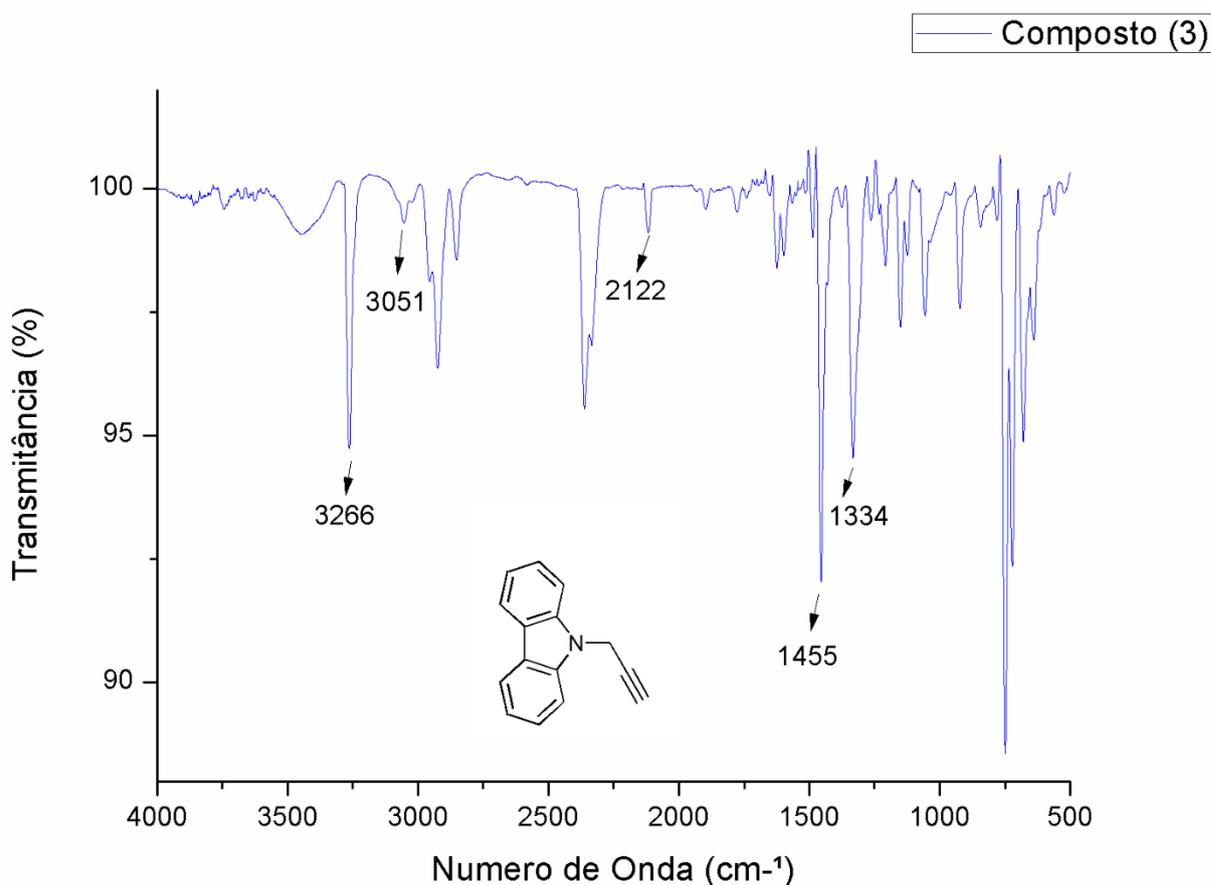
Fonte: O autor, 2020.

5.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

5.7.1 Espectro de infravermelho do composto (3)

O espectro de infravermelho do composto (3) (Figura 36) apresentou vibrações de núcleos aromáticos em aproximadamente 1455 cm^{-1} , características da ligação C=C, além de bandas de deformação axial C-H do anel aromático em 3051 cm^{-1} e C-N de aromáticos em 1334 cm^{-1} . Observa-se também, bandas típicas de hidrogênio de alcino terminal em 3266 cm^{-1} , confirmadas em 2122 cm^{-1} características da ligação C≡C. Uma outra confirmação de formação do composto (3) é o desaparecimento das bandas características da deformação axial da ligação N-H em 3416 cm^{-1} do reagente precursor carbazol. O espectro de infravermelho do composto (3) é apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Espectro de infravermelho do composto (3).

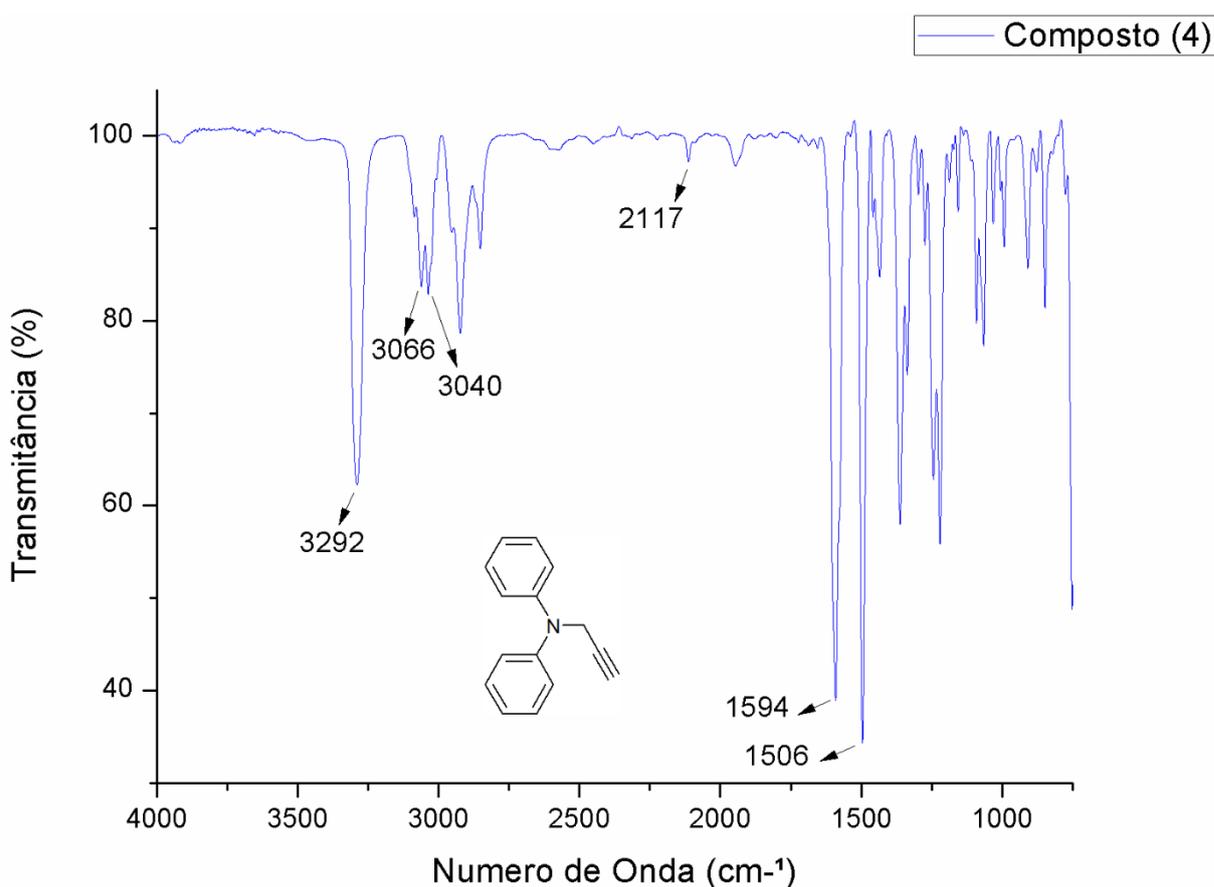


Fonte: O autor, 2020.

5.7.2 Espectro de infravermelho do composto (4)

O espectro de infravermelho do composto (4) (Figura 37) demonstrou o desaparecimento das bandas características da deformação axial da ligação N-H em 3390 cm^{-1} do reagente precursor difenilamina, confirmando o sucesso da formação do composto (4). Apresentou bandas típicas de hidrogênio de alcino terminal em 3292 cm^{-1} , confirmadas em 2117 cm^{-1} características da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$. Observa-se também, vibrações de núcleos aromáticos em aproximadamente 1594 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} , características da ligação $\text{C}=\text{C}$, além de bandas de deformação axial C-H do anel aromático em 3066 cm^{-1} e 3040 cm^{-1} . O espectro de infravermelho do composto (4) é apresentado na Figura 37.

Figura 37 – Espectro de infravermelho do composto (4).

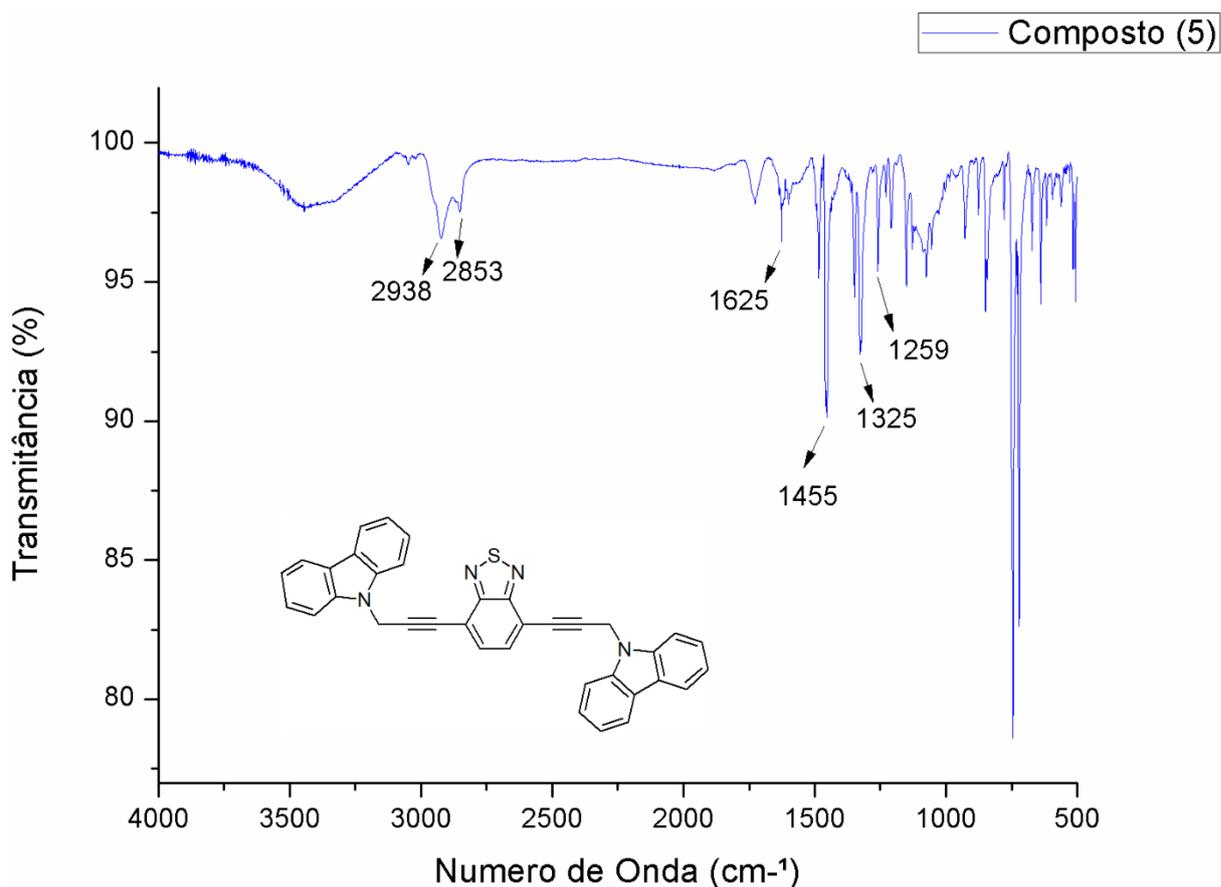


Fonte: O autor, 2020.

5.7.3 Espectro de infravermelho do composto (5)

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 38) confirma-se a formação do composto (5), pelo desaparecimento das bandas entre 2260 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} características da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, pelo fato de a molécula ser simétrica. O desaparecimento indica o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a purificação do mesmo. Além disso, o espectro apresentou vibrações de núcleos aromáticos em 1625 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} , características da ligação $\text{C}=\text{C}$, além de bandas provenientes do composto (3), como da deformação axial C-N do anel aromático em 1325 cm^{-1} e 1259 cm^{-1} e dos carbonos secundários CH_2 da cadeia alifática, em 2938 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} . O espectro de infravermelho composto (5) é apresentado na Figura 38.

Figura 38 – Espectro de infravermelho do composto (5).

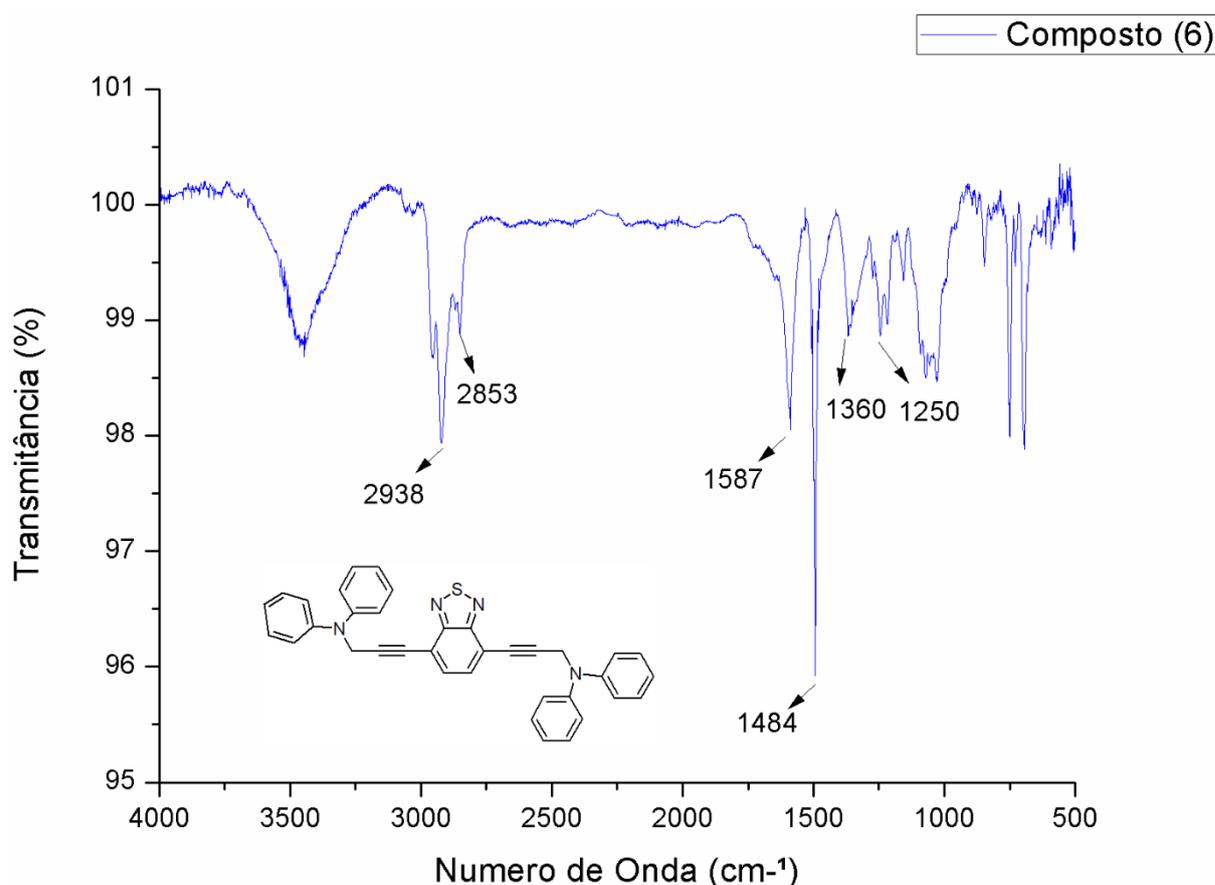


Fonte: O autor, 2020.

5.7.4 Espectro de infravermelho do composto (6)

O espectro de infravermelho do composto (6) (Figura 39) apresentou vibrações de núcleos aromáticos em 1587 cm^{-1} e 1484 cm^{-1} , características da ligação C=C. Em 2938 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} observa-se bandas de carbonos secundários CH₂ da cadeia alifática proveniente do composto (4). Confirma-se a formação do composto (6), pela ausência da banda de carbonohidrogênio de alcino terminal em 3300 cm^{-1} , juntamente com o desaparecimento das bandas entre 2260 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} características da ligação C≡C, pelo fato de a molécula ser simétrica. O desaparecimento indica o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a purificação do mesmo, assim como o aparecimento de bandas de deformação axial C-N do anel aromático e C-N de alifáticos, em 1362 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , respectivamente, provenientes dos compostos (2) e (4). O espectro de infravermelho composto (6) é apresentado na Figura 39.

Figura 39 – Espectro de infravermelho do composto (6).

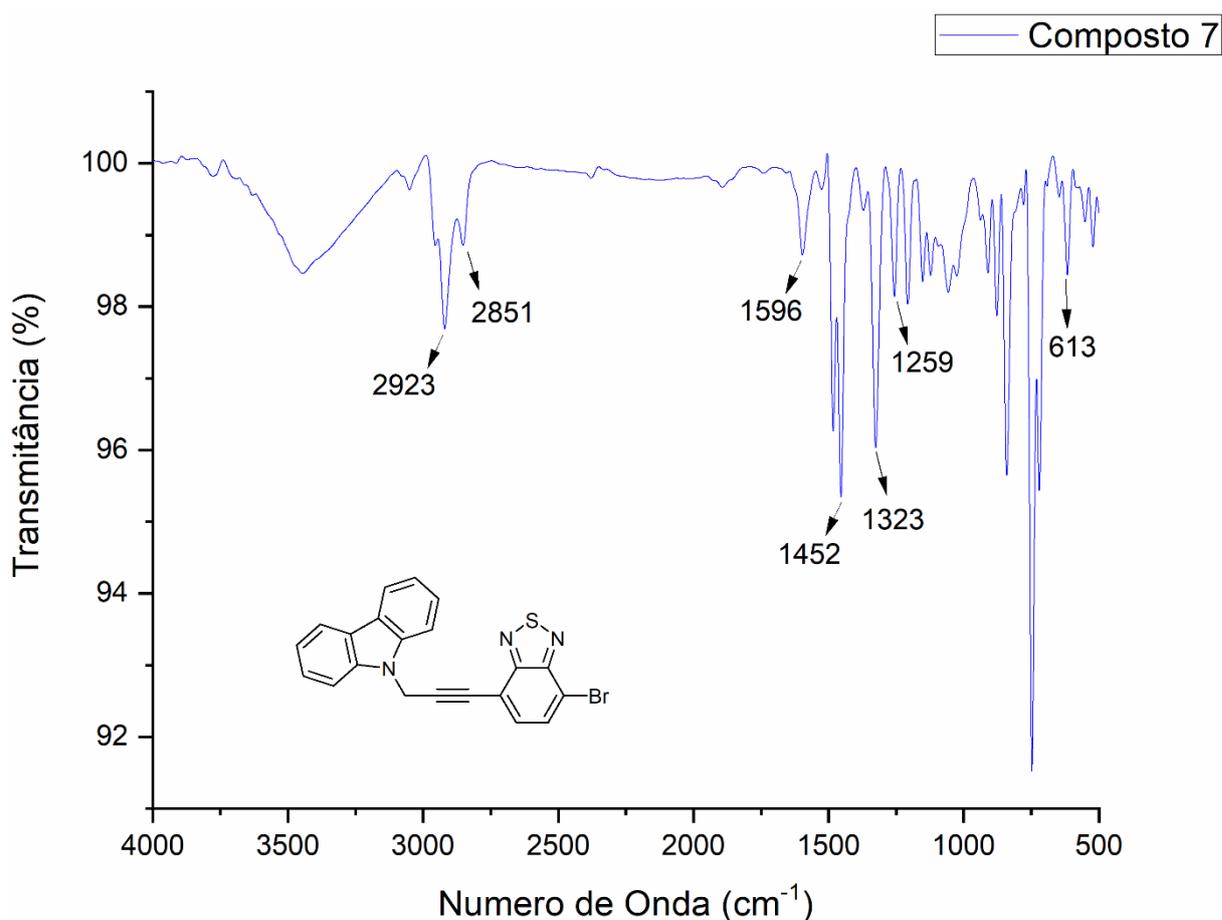


Fonte: Autor, 2020.

5.7.5 Espectro de infravermelho do composto (7)

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 40) confirma-se a formação do composto (5), pela ausência da banda de carbono-hidrogênio de alcino terminal em 3300 cm^{-1} . Além disso, o espectro apresentou vibração de carbono-halogênio em 613 cm^{-1} , referente ao bromo do acoplamento com o composto (2). Essas características indicam o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a purificação do mesmo. O espectro também mostrou vibrações de núcleos aromáticos em 1596 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} , características da ligação C=C, além de bandas provenientes do composto (3), como da deformação axial C-N do anel aromático em 1323 cm^{-1} e 1259 cm^{-1} e dos carbonos secundários CH₂ da cadeia alifática, em 2923 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} . O espectro de infravermelho composto (7) é apresentado na Figura 40.

Figura 40 – Espectro de infravermelho do composto (7).

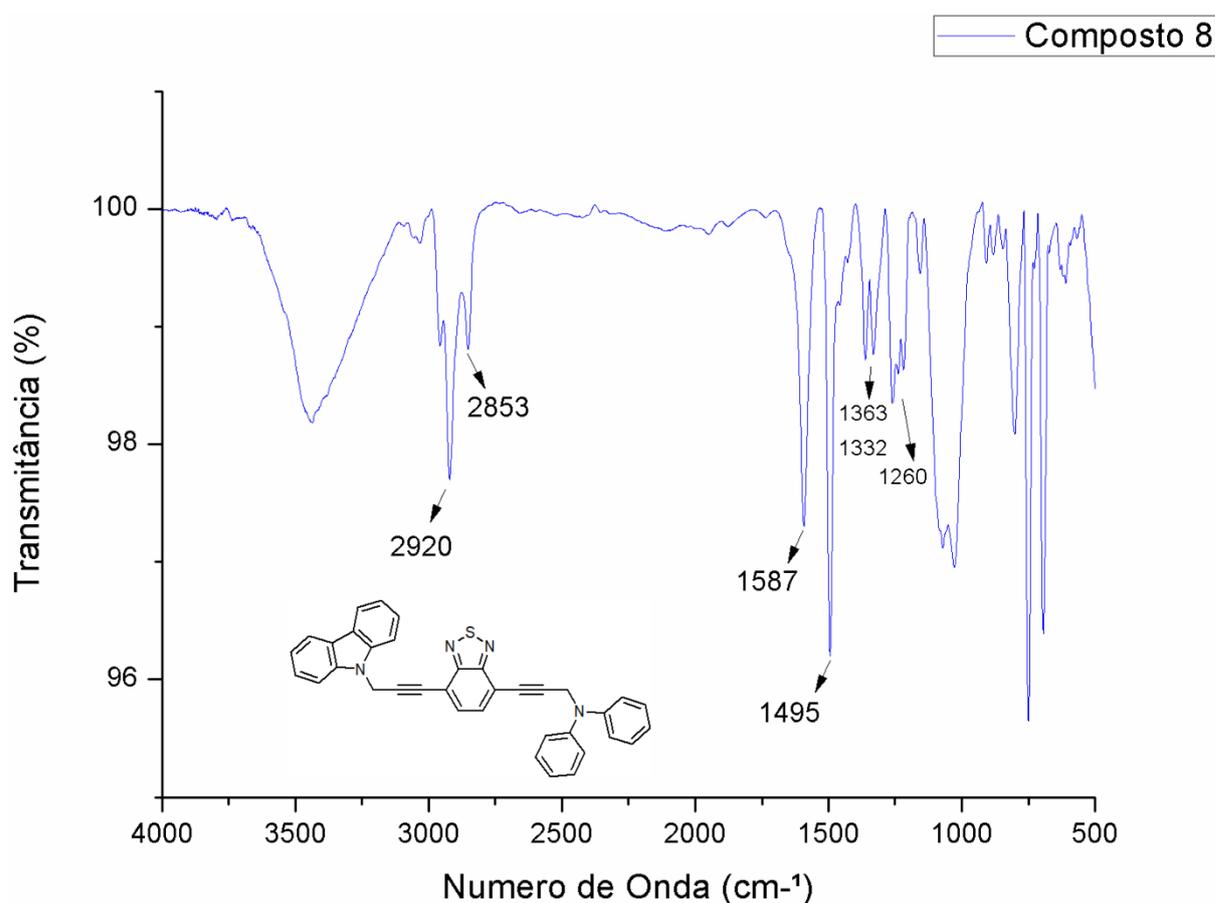


Fonte: O autor, 2020.

5.7.6 Espectro de infravermelho do composto (8)

O espectro de infravermelho do composto (8) (Figura 41) apresentou vibrações de núcleos aromáticos em 1587 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} , características da ligação C=C e bandas de carbonos secundários CH₂ da cadeia alifática em 2920 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , provenientes dos compostos (4) e (7). Em 1260 cm^{-1} , confirma-se o aparecimento de bandas características de C-N de alifáticos do reagente precursor composto (4), além de bandas de deformação axial C-N do anel aromático em 1363 cm^{-1} e 1332 cm^{-1} do reagente de partida composto (7). Confirma-se a formação do composto desejado, pela ausência da banda de carbono-hidrogênio de alcino terminal em 3300 cm^{-1} . O espectro de infravermelho composto (8) é apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Espectro de infravermelho do composto (8).



Fonte: O autor, 2020.

5.8 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS COMPOSTOS FINAIS

As espectroscopias de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em uma solução 10^{-6} M foram empregadas para investigar as propriedades fotofísicas dos compostos finais (**5**, **6** e **8**), sintetizados à base de benzotiadiazol/carbazol/difenilamina. Foram realizados testes variando solventes orgânicos, tais como: 1,4-dioxano, diclorometano, metanol, acetonitrila e dimetilsulfóxido, com o intuito de analisar as mudanças na absorção e emissão.

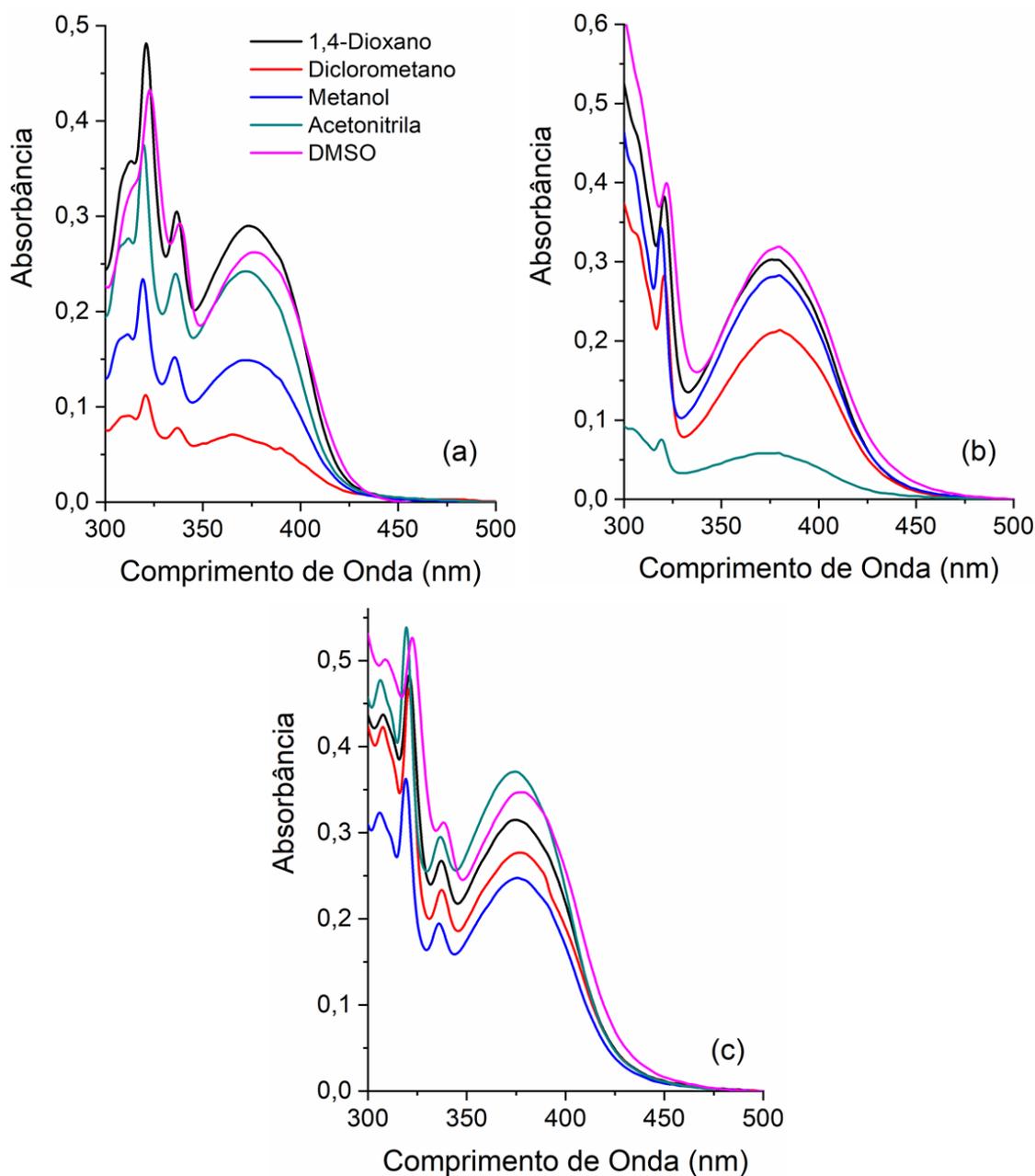
Analisando os espectros de absorção UV-Vis, em diferentes solventes orgânicos (Figura 42), foi observado que os compostos (**5**, **6** e **8**) exibiram bandas de absorção na região ultravioleta (UV), com seus máximos de absorção localizados entre 372 a 380 nm, devido à conjugação da molécula, o que facilita as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e reduz o valor da energia de *bandgap*. Os compostos apresentaram absorvidade molar (ϵ) entre 1,24 a $4,06 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, estando de acordo com as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

De acordo com a literatura, para a construção de moléculas com aplicação em dispositivos optoeletrônicos a inserção de anéis aromáticos na molécula aumenta a conjugação e a probabilidade das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas transições aparecem na região do espectro de 200-700 nm (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

As mudanças na polaridade do solvente proporcionaram um pequeno efeito solvatocrômico de 6 nm. No entanto, esse solvatocromismo não exibiu uma clara tendência de aumentar a polaridade do ambiente, indicando uma característica de transferência de carga quase ausente no estado fundamental.

A Figura 42 apresenta os espectros de absorção UV-Vis, em solução, dos compostos de interesse, em diferentes solventes orgânicos, e os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.

Figura 42 – Espectros de absorção de UV-Vis, em solução, dos compostos finais (a) **5**, (b) **6** e (c) **8** em diferentes solventes orgânicos [$\sim 10^{-5}$ M].



Fonte: O autor, 2020.

Além disso, para os compostos (**5**, **6** e **8**), as forças do oscilador (f_e) e constantes teóricas das emissões (k_e^0) foram obtidas pelas relações Strickler-Berg (Eq. 2 e 3) (STRICKLER; BERG, 1962). O k_e^0 também proporcionou a determinação do tempo de vida de fluorescência calculado (τ^0), definido como $1/k_e^0$ (VALEUR, 2001).

$$f_e \approx 4,3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$k_e^0 \approx 2,88 \times 10^{-9} \bar{\nu}_0^2 \int \epsilon d\bar{\nu} \quad \text{Eq. (3)}$$

Baseado na Eq. (2), os valores de f_e (0,22-0,75) foram determinados, e indicaram transições eletrônicas altamente prováveis. Além disso, os valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) ($\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) obtidos da lei de Beer-Lambert e k_e^0 (aproximadamente 10^8 s^{-1}) indicam a rotação e transições eletrônicas simetria-permitida que podem estar relacionadas às transições $^1\pi \rightarrow \pi^*$. O valor comparável da constante da taxa radiativa calculada, (aproximadamente 10^9 s^{-1}) também indicou que as absorções observadas preenchem o mesmo estado excitado (LAKOWICZ, 2006).

A Tabela 4 apresenta os dados fotofísicos dos compostos (**5**, **6** e **8**), onde λ_{abs} é o comprimento de onda do máximo de absorção (nm), ϵ é o coeficiente de extinção molar ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), f_e é a força calculada do oscilador, k_e^0 é a constante da taxa radiativa calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida de fluorescência calculado (ns).

Tabela 4 – Dados fotofísicos (λ_{abs} , ϵ , f_e , k_e^0 e τ^0) dos compostos finais (**5**, **6** e **8**).

Composto	Solvente	λ_{abs} (nm)	ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	f_e	k_e^0 (10^8 s^{-1})	τ^0 (ns)
5	1,4-Dioxano	374	2,39	0,42	3,02	3,31
	DCM	376	1,40	0,22	1,57	6,37
	Metanol	375	1,24	0,24	1,72	5,80
	Acetonitrila	372	2,01	0,38	2,77	3,61
	DMSO	378	2,17	0,43	2,99	3,34
6	1,4-Dioxano	377	2,51	0,54	3,79	2,64
	DCM	380	1,76	0,38	2,60	3,85
	Metanol	380	2,35	0,50	3,44	2,91
	Acetonitrila	374	2,39	0,30	2,13	4,69
	DMSO	379	2,63	0,57	3,99	2,51
8	1,4-Dioxano	376	3,44	0,66	4,64	2,16
	DCM	377	3,03	0,58	4,06	2,46
	Metanol	375	2,72	0,55	3,92	2,55
	Acetonitrila	374	4,06	0,75	5,35	1,87
	DMSO	379	3,80	0,74	5,15	1,94

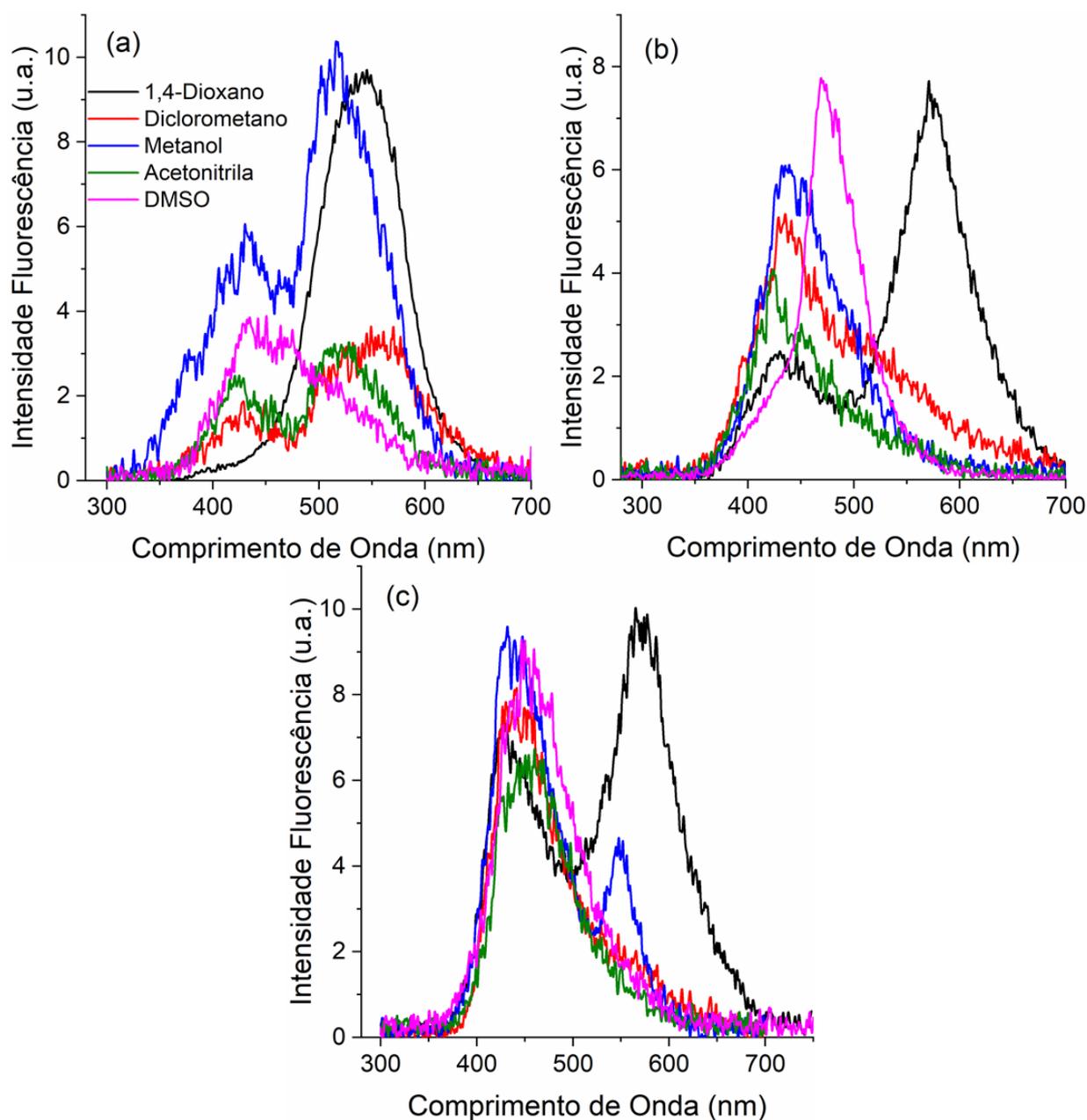
Fonte: O autor, 2020.

Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos de interesse foram adquiridos dos máximos de absorção nos comprimentos de onda de excitação. Analisando os espectros de emissão de fluorescência dos compostos (**5**, **6** e **8**) em diferentes solventes orgânicos (Figura 43), pode-se observar que os compostos exibiram dupla emissão de fluorescência, com uma faixa que se encontra deslocada na região do visível azul, localizada em torno de 419-470 nm, e outra faixa que se encontra deslocada na região do visível verde, localizada em torno de 511-571 nm. A banda deslocada para o verde possui maior deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$), entre 7097 e 9052 cm^{-1} (Tabela 5), o que indica o mecanismo de transferência de carga no estado excitado. A polaridade do solvente é vital, com relação ao comportamento radiométrico: o aumento da polaridade do solvente tende a favorecer a intensidade da banda deslocada na faixa de 419-470 nm.

De acordo com os espectros da Figura 43, também foi observado que apesar da presença da porção de carbazol nas estruturas dos compostos (**5** e **8**), nenhuma evidência de sua emissão foi observada nos comprimentos de onda de excitação (ZHANG; ZHOU; ZHANG, 2012), pois o carbazol exibe banda de absorção em torno de 295 nm (CHEN et al., 2020). A variação estrutural dos compostos sintetizados não exerceu influência significativa no comportamento do estado fundamental, conforme avaliado pelos parâmetros indicados na Tabela 5. Por outro lado, a banda com desvio azul, dos espectros de emissão, aumentou do composto simétrico (**5**) ao composto assimétrico (**8**), e o rendimento quântico de fluorescência (QY) foi maior para o composto simétrico (**5**) devido à sua maior rigidez comparada ao composto assimétrico (**8**).

A Figura 43 apresenta os espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário, em solução, dos compostos (**5**, **6** e **8**), em diferentes solventes orgânicos.

Figura 43 – Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário, em solução, dos compostos finais (a) **5**, (b) **6** e (c) **8** em diferentes solventes orgânicos [$\sim 10^{-5}$ M].



Fonte: O autor, 2020.

A Tabela 5 apresenta os dados fotofísicos dos compostos (**5**, **6** e **8**), onde λ_{em} é o comprimento de onda do máximo de emissão (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}) e QY é o rendimento quântico de fluorescência (%).

Tabela 5 – Dados fotofísicos (λ_{em} , $\Delta\lambda_{ST}$, f_e , e QY) dos compostos finais (**5**, **6** e **8**).

Composto	Solvente	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (cm ⁻¹)	λ_{em} (cm ⁻¹)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm/cm ⁻¹)	QY (%)
5	1,4-Dioxano	421	47/2985	539	165/8185	6,11
	DCM	427	51/3177	538	162/8008	2,81
	Metanol	430	55/3411	511	136/7097	4,30
	Acetonitrila	419	47/3015	516	144/7502	1,97
	DMSO	462	84/4810	-	-	4,86
6	1,4-Dioxano	427	50/3106	571	194/9012	1,66
	DCM	435	55/3327	536	156/7659	1,58
	Metanol	435	55/3327	-	-	1,48
	Acetonitrila	425	51/3209	549	175/8523	1,19
	DMSO	470	91/5109	-	-	2,09
8	1,4-Dioxano	427	51/3177	570	194/9052	3,29
	DCM	442	65/3901	560	183/8668	1,44
	Metanol	440	65/3939	550	175/8485	2,54
	Acetonitrila	450	76/4516	-	-	1,38
	DMSO	453	74/4310	-	-	2,40

Fonte: O autor, 2020.

5.8.1 Propriedades Eletrônicas no Estado Sólido

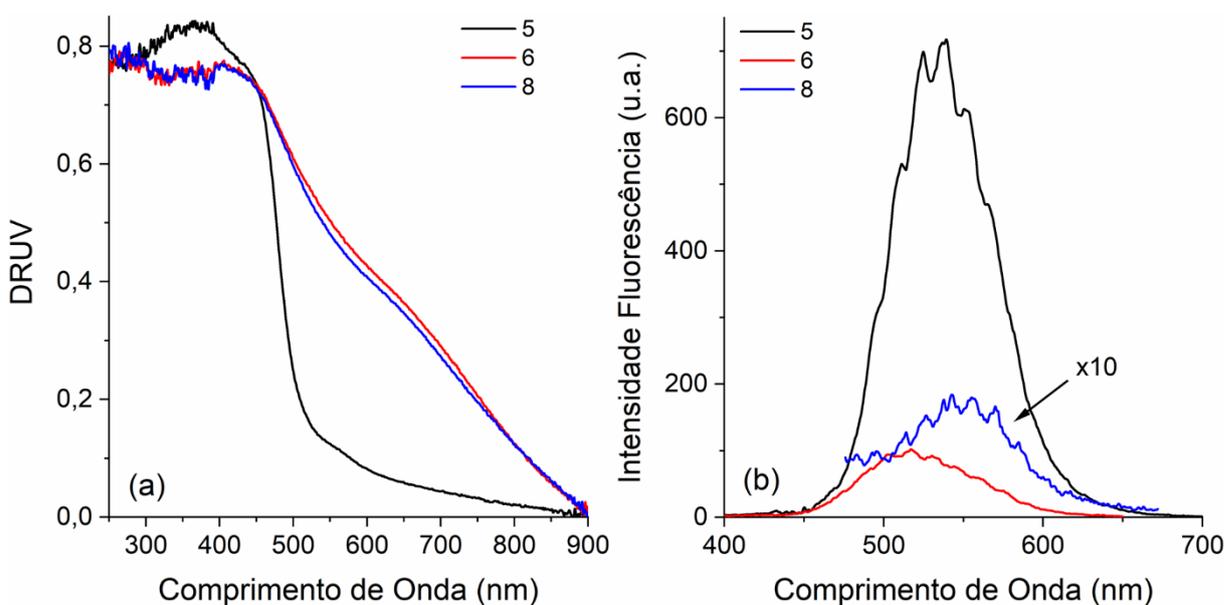
Para expandir a caracterização fotofísica dos compostos obtidos (**5**, **6** e **8**), suas propriedades eletrônicas também foram investigadas no estado sólido com base em seus espectros de UV-Vis por refletância difusa (DRUV), respectivas refletâncias difusas (DR) e emissão de fluorescência no estado estacionário.

Analisando a Figura 44, pode-se constatar que apesar do comportamento comparável observado em solução para todos os compostos finais sintetizados, o composto (**5**) apresentou a fotofísica bastante diferente no estado fundamental, comparado aos compostos (**6** e **8**). De acordo com a Figura 44a, observa-se que o composto (**5**) obteve intensidade de absorvância relativamente baixa na região do visível verde até a região do infravermelho próximo. Por outro lado, o (**5**) obteve intensa absorção a aproximadamente 425 nm no seu espectro de UV-Vis por refletância difusa (DRUV), assim como os compostos (**6** e **8**), nos quais

se observa uma forte absorção na região visível, com máximos semelhantes a aproximadamente 425 nm.

Usando os resultados do estado fundamental que podem ser acompanhados pela Figura 43, a fotofísica do estado excitado dos compostos (**5**, **6** e **8**) também foi investigada, como apresentado na Figura 44b. Com os resultados, pode-se constatar que todos os compostos estudados são fluorescentes no estado sólido. Estes compostos apresentaram uma principal emissão de fluorescência altamente estruturada com os máximos localizados a aproximadamente 550 nm, conforme visualizado na Figura 44b.

Figura 44 – (a) Espectros de UV-Vis por refletância difusa (DRUV) e (b) Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos finais (**5**, **6** e **8**) no estado sólido sob excitação de 450 nm. Fendas: 1,5 nm / 3,0 nm (Exc./Em.)



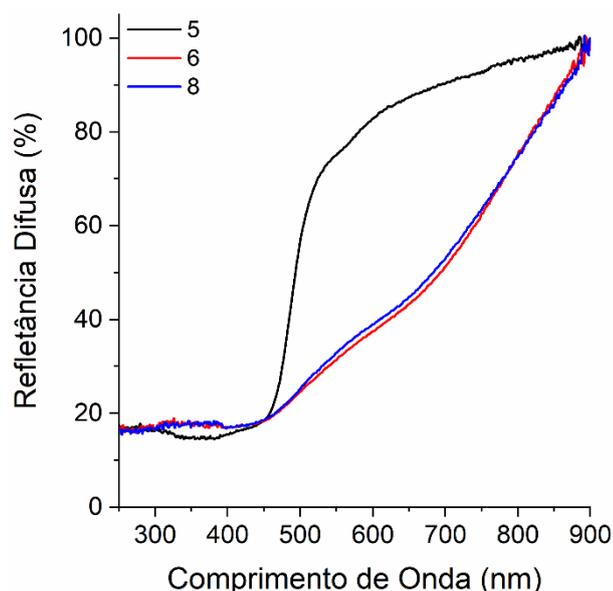
Fonte: O autor, 2020.

Analisando os espectros de emissão de fluorescência dos compostos (**5**, **6** e **8**) no estado sólido (Figura 44b), é observado que em todos os casos, os máximos de absorção mudaram para a região do visível vermelho em relação aos valores obtidos em solução (Figura 43), indicando uma forte interação entre esses compostos no estado sólido.

Da mesma forma, os compostos (**6** e **8**) apresentaram um comportamento bastante semelhante, no qual houve uma diminuição significativa na porcentagem de refletância difusa (DR) da região do infravermelho próximo (900 nm) para um DR final de aproximadamente 20% na região do visível azul (Figura 45). Já o composto (**5**) mostrou um comportamento

excepcional, pois apesar do mesmo valor final de DR, uma diminuição drástica foi observada para o DR a aproximadamente 500 nm. Os espectros de refletância difusa (DR) dos compostos finais (**5**, **6** e **8**), no estado sólido são apresentados na Figura 45.

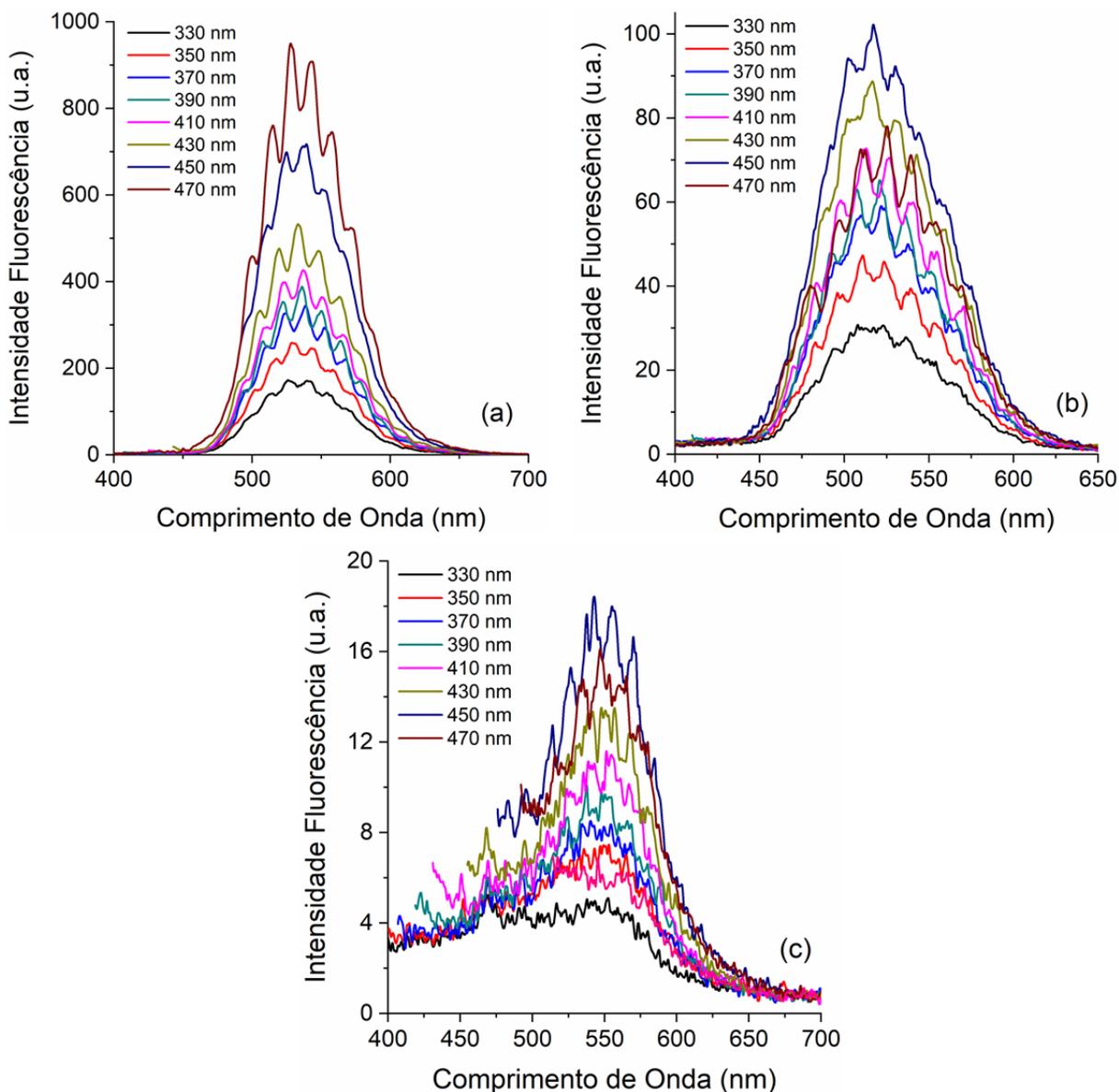
Figura 45 – Espectros de refletância difusa (DR) dos compostos finais (**5**, **6** e **8**), no estado sólido.



Fonte: O autor, 2020.

Foram estudados os compostos de interesse (**5**, **6** e **8**) em emissão de fluorescência, no estado estacionário sólido em diferentes comprimentos de onda de excitação, nos quais é possível observar qualquer alteração nos máximos de emissão, conforme visualizados na Figura 46. Analisando o espectro, pode-se constatar que os máximos de emissão dos compostos estudados estão da faixa de aproximadamente 550 nm.

Figura 46 – Espectros de emissão de fluorescência, no estado estacionário, dos compostos finais (a) **5**, (b) **6** e (c) **8**, no estado sólido em diferentes comprimentos de onda de excitação. Fendas 1,5 nm / 3,0 nm (Exc./Em.)



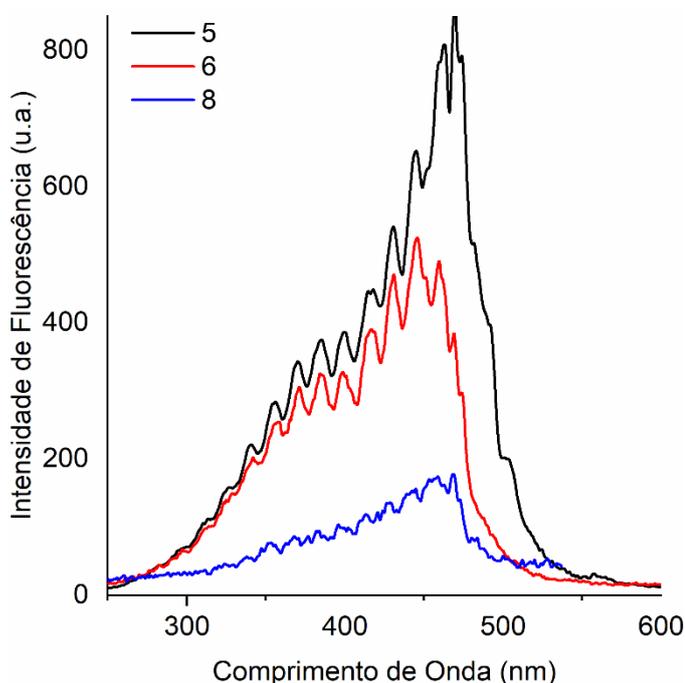
Fonte: O autor, 2020.

Para todos os compostos estudados, o espectro máximo de excitação (Figura 47) foi localizado a aproximadamente 450 nm, semelhante ao espectro DRUV. Esses resultados obtidos no estado sólido sugerem a ocorrência do fenômeno de emissão aumentada induzida por agregação (AIEE), como já observado para fluoróforos baseados em BTB (CHEN et al., 2012; LI et al., 2013; PAZINI et al., 2020). Fenômeno no qual luminóforos orgânicos (átomo ou grupo funcional de um composto químico responsável pelas suas propriedades

luminescentes) apresentam maior eficiência fotoluminescente no estado agregado do que em solução (MORRISON; BOYD, 1985).

Além disso, apesar da esperada conformação não-plana desses compostos, devido ao grupo metileno entre o núcleo do BTB e os substituintes carbazol ou difenilamina, foram observadas intensidades bastante diferentes. Assim, as intensidades observadas podem estar diretamente relacionadas à mobilidade dos substituintes, onde a porção difenilamina parece favorecer decaimentos não radiativos em maior extensão que a porção carbazol.

Figura 47 – Espectros de excitação dos compostos finais (**5**, **6** e **8**) no estado sólido.



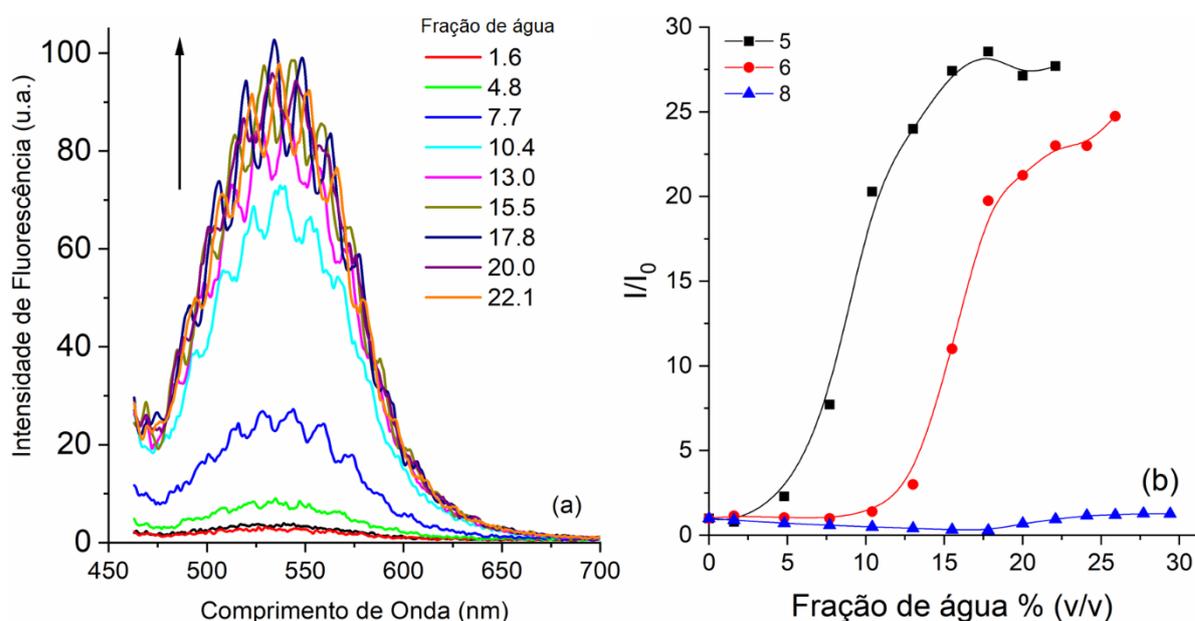
Fonte: O autor, 2020.

A investigação fotofísica revelou que os compostos finais estudados eram fracamente emissivos quando molecularmente dissolvidos, mas se tornaram altamente emissivos no estado agregado. Aproveitando esse fenômeno, as propriedades AIEE dos compostos finais foram investigadas. Alterações na intensidade de fluorescência foram estudadas em função da fração da água em uma mistura de DMSO/água com DMSO, sendo o bom solvente e a água atuando como um não solvente.

A Figura 48a apresenta os espectros de emissão de fluorescência do composto (**5**) em diferentes misturas de DMSO/água a um comprimento de onda de excitação de 450 nm. O composto (**5**) mostrou emissão muito fraca em DMSO puro. No entanto, quando o teor de água era de aproximadamente 5%, a intensidade começou a aumentar, atingindo um platô com teor

de água de aproximadamente 20%, sendo um aprimoramento significativo em comparação ao observado na solução pura de DMSO.

Figura 48 – (a) Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário do composto (5) (450exc 450 nm) e (b) razão I/I_0 , em que I_0 é a intensidade da fluorescência na solução DMSO de todos os compostos finais estudados em misturas DMSO/água com diferentes frações de água % (v/v).

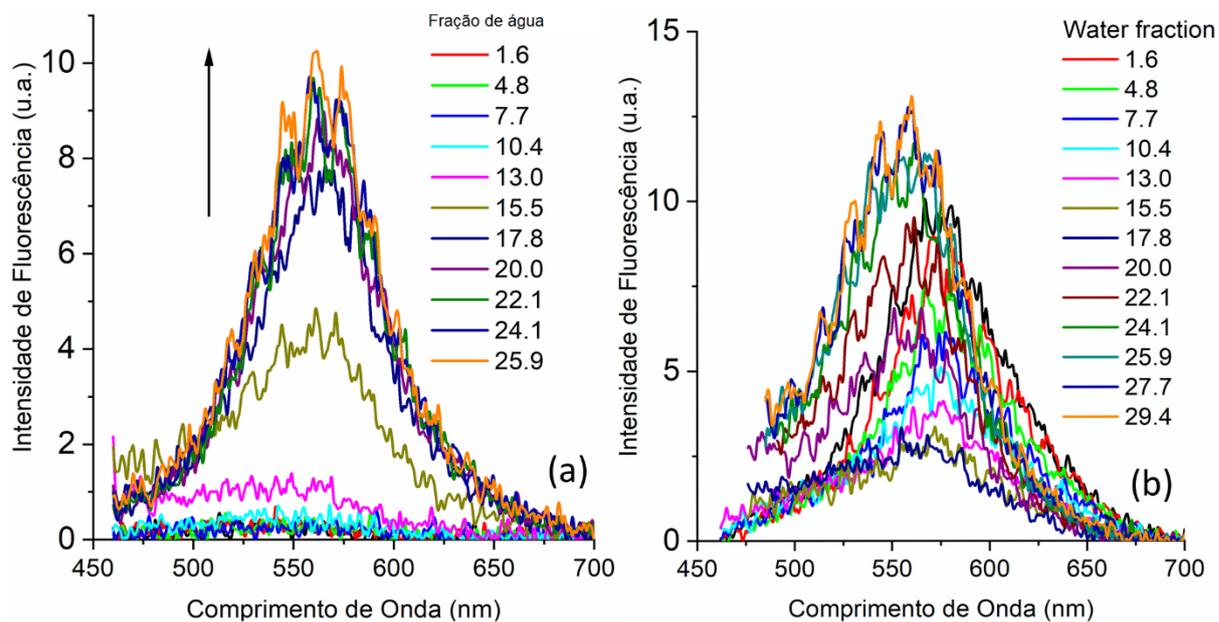


Fonte: O autor, 2020.

Os compostos (6 e 8) apresentaram resultados semelhantes, conforme apresentado na Figura 49. O gráfico de (I/I_0) contra a fração de água, em que I_0 e I são intensidades de fluorescência nas misturas DMSO e DMSO/água, respectivamente, permitindo uma melhor visualização desse fenômeno na Figura 48b. Para (5 e 6), a intensidade de fluorescência aumentou significativamente quando o teor de água atingiu o ponto crítico para a agregação ocorrer, e um máximo foi atingido quando o teor de água era aproximadamente 20%.

Em contraste, o (8) mostrou intensidade de fluorescência mais fraca que (5 e 6) nas mesmas condições experimentais, provavelmente devido ao sinal fraco de fluorescência, mesmo em seu estado sólido. No entanto, compostos semelhantes que possuem a unidade BTB, apresentam comportamento semelhante e o fenômeno AIEE não pode ser desprezado (PAZINI et al., 2020).

Figura 49 – Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário de composto a) (6) e b) (8), em diferentes frações de água % (v/v). A linha preta é DMSO puro.

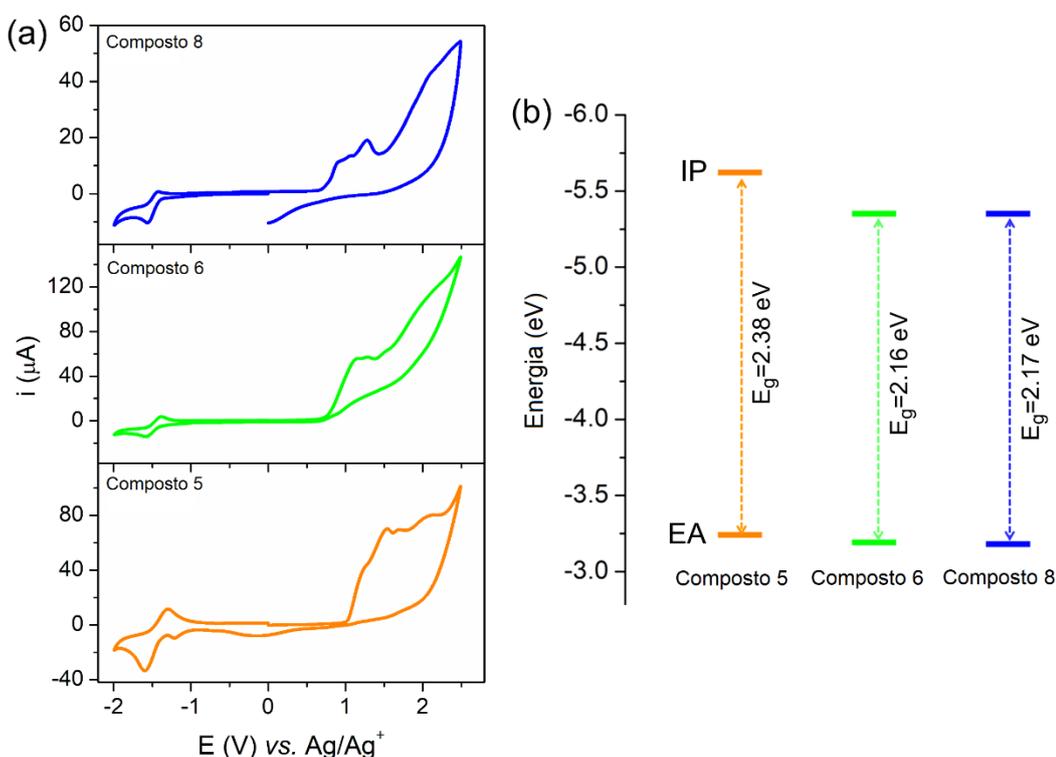


Fonte: O autor, 2020.

5.9 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPOSTOS FINAIS

Para avaliar a influência do equilíbrio doador-aceptor no comportamento redox dos compostos (**5**, **6** e **8**), foram realizados ensaios de voltametria cíclica (CV) e foram obtidos os respectivos potenciais de ionização (IP) e afinidades eletrônicas (EA). Com essa diferença, foi possível calcular a energia de *bandgap* dos compostos de interesse. Esses resultados são apresentados na Figura 50 e os dados relevantes estão resumidos na Tabela 6.

Figura 50 – a) Voltamogramas cíclicos dos compostos finais (**5**, **6** e **8**), obtidos em Bu_4NPF_6 0,01 M em CH_2Cl_2 a uma taxa de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) respectivos valores absolutos de IP eletroquímico (HOMO) e EA (LUMO).



Fonte: O autor, 2020.

De acordo com a literatura, espera-se que as unidades de carbazol e difenilamina exerçam efeitos mais perceptíveis na região anódica devido à sua natureza doadora de elétrons (nucleofílica), modulando assim a energia HOMO (KUROWSKA et al., 2017). Em potenciais mais positivos, foi observado um processo de oxidação irreversível, originário da formação de um cátion radical (KUROWSKA et al., 2017; SYLVIANI et al., 2017). Contrariamente, espera-se que a unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), devido à sua natureza de retirada de

elétrons (eletrofílica), exerça um efeito perceptível na região catódica, modulando assim a energia LUMO (LEDWON et al., 2016; SYLVIANTI et al., 2017). Em potenciais negativos aumentados, observou-se um processo de redução quase reversível, resultante da redução da unidade de BTB (DASILVEIRA NETO et al., 2005; KUROWSKA et al., 2017).

Analisando os voltamogramas cíclicos dos compostos de interesse, é notável que para o derivado simétrico de carbazol (**5**), o potencial de redução inicial foi menos negativo e seu potencial de oxidação inicial foi menos positivo, comparado aos outros compostos (**6** e **8**). Os compostos começaram a oxidar na faixa de potencial de 0,74 a 1,03 V (vs. Ag/Ag⁺). Os dados obtidos podem ser aplicados à seguinte relação empírica para estimar seus níveis de energia HOMO (SAM et al., 2014):

$$IP (HOMO) = - (E_{ox} + 4,44) \text{ eV}, \quad \text{Eq. (4)}$$

onde E_{ox} (corrigido para NHE) é o potencial de oxidação inicial. Além disso, suas reduções iniciais ocorreram na faixa de $-1,35$ a $-1,40$ V (vs. Ag/Ag⁺) e foram empregadas para estimar seus níveis de energia LUMO correspondentes, empregando a relação empírica (DASILVEIRA NETO et al., 2005):

$$EA (LUMO) = - (E_{red} + 4,44) \text{ eV}, \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, E_{red} (corrigido para NHE) é o potencial de redução inicial. Assim, foram calculadas as energias de *bandgaps* eletroquímicas (E_{gap}^{ele}), empregando a seguinte relação:

$$E_{gap}^{ele} = IP - EA \quad \text{Eq. (6)}$$

A Tabela 6 apresenta as propriedades eletroquímicas e as energias orbitais moleculares dos compostos finais sintetizados, onde E_{ox} é o potencial de oxidação inicial, E_{red} , é o potencial de redução inicial, IP (HOMO) é o potencial de ionização, EA (LUMO) é a afinidade eletrônica, E_{gap}^{ele} e E_{gap}^{opt} são as energias de *bandgaps* eletroquímicas e ópticas, respectivamente, e λ_{onset} é o comprimento de onda dos conjuntos de absorção.

Tabela 6 – Propriedades eletroquímicas e as energias orbitais moleculares (E_{ox} , E_{red} , IP (HOMO), EA (LUMO), $E_{\text{gap}}^{\text{ele}}$, $E_{\text{gap}}^{\text{opt}}$ e λ_{onset}) dos compostos finais (**5**, **6** e **8**).

Parâmetros	Compostos finais		
	5	6	8
E_{ox} (V) ^a	1,18	0,91	0,91
E_{red} (V) ^a	-1,20	-1,25	-1,26
IP (HOMO) (eV) ^b	-5,62	-5,35	-5,35
EA (LUMO) (eV) ^c	-3,24	-3,19	-3,18
$E_{\text{gap}}^{\text{ele}}$ (eV) ^d	2,38	2,16	2,17
λ_{onset}	421,6	437,2	425,8
$E_{\text{gap}}^{\text{opt}}$ (eV) ^e	2,94	2,84	2,91

^a *versus* NHE.

^b IP = - (E_{ox} + 4,44) eV.

^c EA = - (E_{red} + 4,44) eV.

^d $E_{\text{gap}}^{\text{ele}}$ = IP - EA.

^e $E_{\text{gap}}^{\text{opt}}$ = 1240/ λ_{onset}), *bandgap* óptico calculada para o bordo energético baixo do espectro de absorção.

As energias de *bandgap* dos compostos finais (**5**, **6** e **8**) correspondem para a aplicação em optoeletrônica, como em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs), pois de acordo com a literatura, devem apresentar energia de *bandgap* entre (1,5 e 3,5 eV) (KARTHIK et al., 2016). E quanto menor for a *bandgap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada (SCHARBER et al., 2006).

5.10 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS FINAIS

As curvas de análises térmicas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica dos compostos intermediários e dos produtos finais. As estabilidades térmicas dos compostos finais sintetizados foram estudadas por análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), e podem ser acompanhadas nas Figuras 51 e 53.

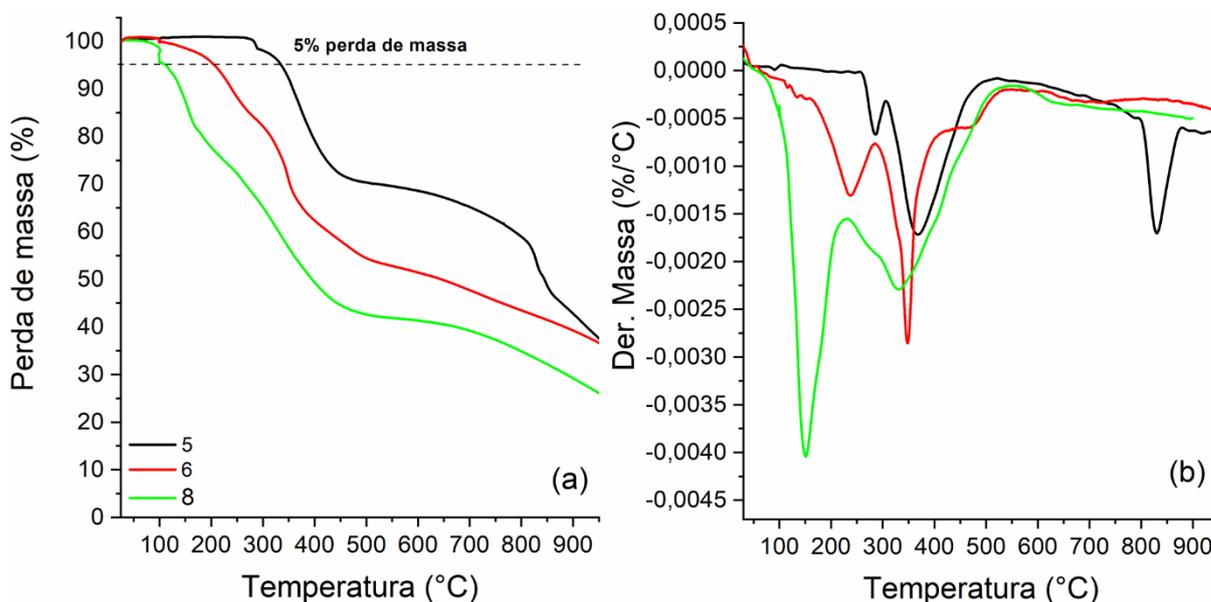
As curvas de TGA podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG, que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo ou em função da temperatura. Cada pico da derivada corresponde a uma etapa de degradação/decomposição do sistema, assim, é possível conhecer em quantas etapas de degradação ocorre o processo de decomposição do composto analisado, que por sua vez está intimamente relacionado com a composição do mesmo (CANEVAROLO JR., 2003).

Analisando a Figura 51, os termogramas TGA e DTG dos compostos (**5**, **6** e **8**), mostraram que as temperaturas de decomposição dos compostos finais estavam entre 80 e 273 °C. E as temperaturas iniciais de decomposição (T_{in}) a 5% da perda de peso foram de aproximadamente 330 °C para o composto (**5**), 200 °C para o composto (**6**) e 110 °C para o composto (**8**). O composto (**5**) apresentou temperatura inicial de decomposição mais elevada, provavelmente devido à presença das unidades de carbazol.

A partir das curvas DTG (Figura 51b), observa-se que o composto (**5**) apresentou três picos principais com temperaturas máximas de degradação (T_d) de aproximadamente 290 °C, 370 °C e 830 °C, respectivamente. E cada um dos compostos (**6** e **8**) apresentou dois picos principais com valores de T_d de 240 °C e 350 °C, e 150 °C e 320 °C, respectivamente. A porcentagem residual (%) a 950 °C foi de aproximadamente 40% para os compostos (**5** e **6**), e aproximadamente 30% para o composto (**8**), mostrando que a degradação completa não havia ocorrido.

Os compostos (**5** e **6**) exibiram boas estabilidades térmicas até 200 °C, o que é importante para sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos, como filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs) (ARRECHEA et al., 2016; VAGHASIYA et al., 2017) e no aquecimento do dispositivo diodo orgânico emissor de luz (OLED) (BRABEC et al., 2003).

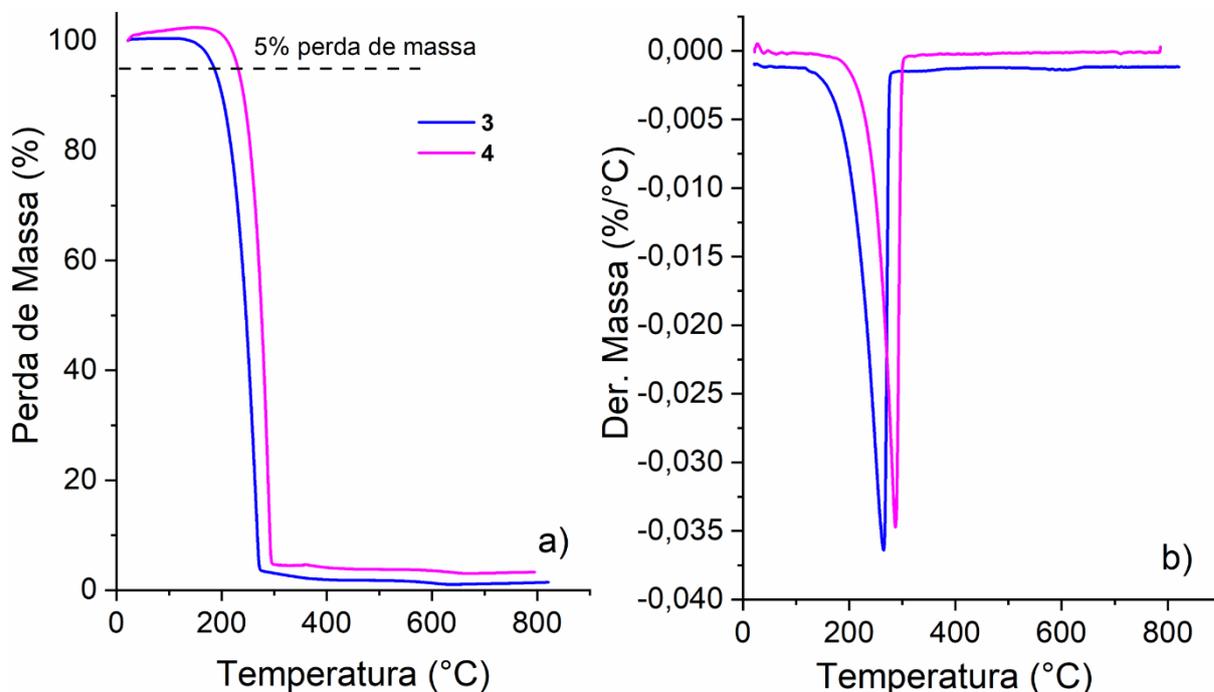
Figura 51 – (a) Análise termogravimétrica (TGA) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $30\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio gasoso e (b) respectivos termogramas DTG dos compostos finais (**5**, **6** e **8**).



Fonte: O autor, 2020.

À medida que a rota sintética se desenvolve, ocorre aumento na estabilidade térmica dos compostos. Os compostos intermediários (**3** e **4**) apresentam maior estabilidade térmica que os intermediários derivados do benzotiadiazol (BTD). As temperaturas de decomposição dos compostos intermediários (**1** a **4**) foram de aproximadamente $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para BTD (**1**), aproximadamente $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para derivado BTD (**2**), aproximadamente $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para intermediário (**3**) e aproximadamente $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ para intermediário (**4**). A Figura 52 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera de nitrogênio gasoso dos compostos (**3** e **4**) e seus respectivos termogramas DTG.

Figura 52 - (a) Análise termogravimétrica (TGA) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $30\text{-}950\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio gasoso e (b) respectivos termogramas DTG dos compostos intermediários (**3** e **4**).

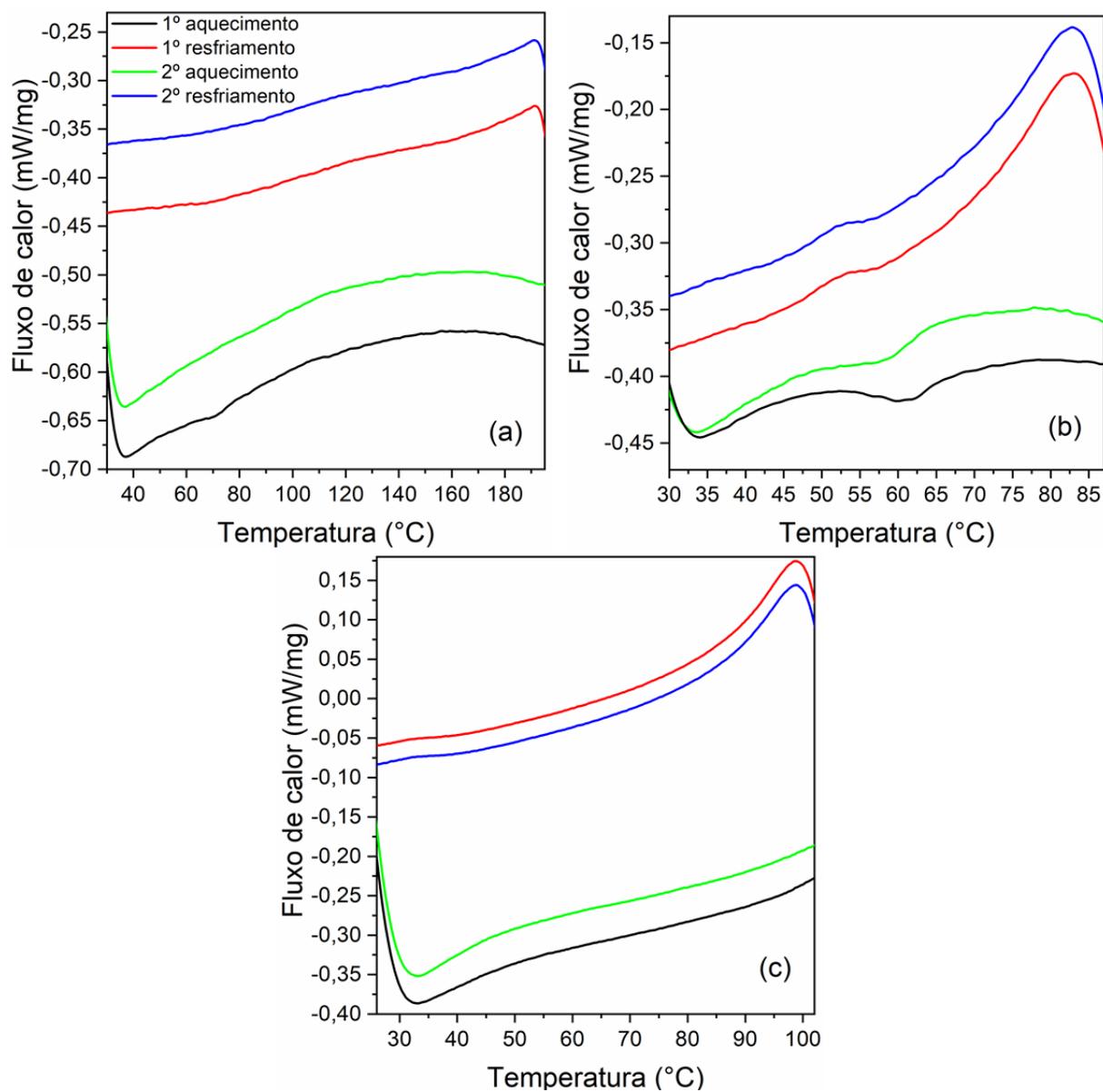


Fonte: O autor, 2020.

Os resultados da análise DSC mostraram que os compostos sintetizados (**5**, **6** e **8**) são estruturas amorfas, ou seja, não têm ordenação espacial a longa distância em termos atômicos. Característica a qual é importante para obter um diodo orgânico emissor de luz (OLED) de alto desempenho (KARTHIK et al., 2016).

Os resultados são apresentados na Figura 53, na qual pode ser observado que a temperatura de transição vítrea (T_g) para o composto (**5**) foi de aproximadamente 70°C no primeiro ciclo de aquecimento e para o composto (**6**) foi de aproximadamente 60°C durante o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento. O composto (**5**) apresentou a T_g maior, provavelmente devido à presença dos anéis aromáticos que tornam sua estrutura mais rígida. No entanto, para o composto (**8**), o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento não demonstraram nenhuma transição.

Figura 53 – Curvas DSC dos compostos finais (a) composto **5**, (b) composto **6** e (c) composto **8**, à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 a 200°C sob atmosfera de gás nitrogênio.



Fonte: O autor, 2020.

6 CONCLUSÃO

Os compostos (1) ao (8) foram sintetizados e caracterizados. A rota sintética planejada apresentou rendimentos de 54% a 95% para todos os compostos intermediários e finais. Permitindo a obtenção com sucesso de três novos compostos simétricos e não-simétricos, constituídos por um núcleo derivado da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), ligados pela extensão da conjugação π , com grupos laterais doadores de elétrons (derivados do carbazol e difenilamina), via reação de acoplamento de Sonogashira, constituindo um sistema (D- π -A- π -D).

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C , Absorção no Infravermelho (FTIR) e Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS). Os compostos finais foram caracterizados quanto as suas estruturas químicas, propriedades térmicas, fotofísicas e eletroquímicas, com o intuito de investigar a potencial aplicação em optoeletrônica, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs).

Na caracterização fotofísica, as espectroscopias de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência foram realizadas variando os solventes orgânicos com o objetivo de analisar as mudanças na absorção e emissão. Os compostos finais exibiram bandas de absorção na região ultravioleta (UV), com seus máximos de absorção localizados entre 372 a 380 nm, relacionados às transições eletrônicas de $\pi \rightarrow \pi^*$. Os compostos apresentaram absorvidade molar (ϵ) entre $1,24$ a $4,06 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, também estando de acordo com as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos de interesse, foram adquiridos dos máximos de absorção nos comprimentos de onda de excitação, os quais apresentaram dupla emissão de fluorescência, representada por uma banda deslocada em azul a aproximadamente 419-470 nm e uma banda deslocada em verde a aproximadamente 511-571 nm, com QY < 6%. O aumento de $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ entre 7097 e 9052 cm^{-1} indicou transferência de carga no estado excitado.

Para expandir a caracterização fotofísica dos compostos, suas propriedades eletrônicas também foram investigadas no estado sólido. Os espectros de UV-Vis por refletância difusa (DRUV) mostraram intensa absorção na região visível, com máximos a aproximadamente 425 nm, valor semelhante em correspondência com os espectros de excitação no estado sólido. Os espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário mostraram uma emissão altamente notável e estruturada no estado sólido, com os máximos localizados a aproximadamente 550 nm, valor semelhante em correspondência com os espectros variando

diferentes comprimentos de onda de excitação. Os espectros de refletância difusa (DR) mostraram um comportamento semelhante para os compostos (**6** e **8**), e comportamento excepcional para o composto (**5**), onde os três tiveram diminuição significativa na porcentagem de DR da região do infravermelho próximo (900 nm) para um DR final de aproximadamente 20% na região do visível azul. A investigação fotofísica revelou que os compostos finais eram fracamente emissivos quando molecularmente dissolvidos, mas se tornaram altamente emissivos no estado agregado, relacionada ao fenômeno AIEE. Esta observação estava em correspondência com os espectros de emissão de fluorescência observados usando diferentes misturas DMSO/água.

Os estudos eletroquímicos revelam que a magnitude dos potenciais de oxidação variou de 0,91 a 1,18 V vs NHE, e que os potenciais de redução variaram de -1,20 a 1,26 V vs NHE. As investigações de voltametria cíclica (CV) estimaram valores de *bandgap* entre 2,16 a 2,38 eV. Os resultados demonstraram que a modificação da unidade doadora de elétrons pode alterar significativamente os valores de HOMO, LUMO e a energia de *bandgap* das moléculas.

Os resultados térmicos indicaram que compostos simétricos (**5** e **6**) exibiram boa estabilidade térmica, com temperatura de decomposição de aproximadamente 330°C e 200°C, respectivamente. O composto assimétrico (**8**) mostrou menor estabilidade térmica, com temperatura de decomposição de aproximadamente 110°C. Os compostos simétricos (**5** e **6**), exibiram valores de temperatura de transição vítrea (T_g) de 70 °C (primeiro aquecimento) para o composto (**5**) e 60°C (primeiro e segundo aquecimento) para o composto (**6**). O composto (**8**) não revelou a temperatura de transição vítrea (T_g).

Em conclusão, os resultados obtidos demonstraram que os compostos (**5**, **6** e **8**) atenderam alguns critérios importantes para serem aplicados em dispositivos optoeletrônicos, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes fotovoltaicos orgânicos (OPVs), tais como: boa planaridade, o que facilita a transferência de carga intramolecular (ICT) e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, energia de *bandgap* de acordo; estabilidade térmica suficiente para suportar o aquecimento do dispositivo; boa solubilidade em solventes orgânicos, para que possa ser aplicado em forma de filmes finos e apresentar emissão de fluorescência.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar as propriedades térmicas dos compostos finais por Análise Termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidante.

Analisar por Microscopia de Força Atômica (AFM) os compostos finais em forma de filmes.

Testar os compostos finais na aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes orgânicos fotovoltaicos (OPVs).

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, S. et al. Cross-Linkable Fluorene-Diphenylamine Derivatives for Electrochromic Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 45, p. 25424–25433, 2015.
- ABRAHAM, S. et al. Transmissive-to-Black Electrochromic Devices Based on Cross-Linkable Tetraphenylethene-Diphenylamine Derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 23, p. 9877–9881, 2017.
- ANANT, P. et al. Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers. **Polymer**, v. 52, n. 20, p. 4442–4450, 2011.
- ANDRADE, J. et al. Tempo de vida útil de propelentes base-simples. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 569–573, 2008.
- ARRECHEA, S. et al. Charge recombination losses in thiophene-substituted porphyrin dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 147–153, 2016.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Physical Chemistry**. 1ª ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Physical Chemistry**. 9ª ed. New York: WH Freeman, 2010.
- AZRAIN, M. M. et al. Effect of high thermal stress on the organic light emitting diodes (OLEDs) performances. **Synthetic Metals**, v. 247, p. 191–201, 2019.
- BAO, Z.; LOCKLIN, J. **Organic Field-Effect Transistors**. 1ª ed. New York: CRC, 2007.
- BARFORD, W. **Electronic Properties of Conjugated Polymers**. 2ª ed. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. 2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 3, p. 600–605, 2012.
- BRABEC, C. J. et al. **Organic photovoltaics: concepts and realization**. 1ª ed. Alemanha: Springer, 2003.
- BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- CÂNDIDO, K. DE F. **Caracterização de sistemas orgânicos candidatos a fontes de energia**. Dissertação de mestrado—Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014.
- CANESTRARO, C. D. **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos**. Tese de Doutorado—Curitiba: Universidade Federal de Paraná, 2010.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª ed. São Paulo:

Artliber, 2003.

CASTRO, F. A. DE. **Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante**. Tese de doutorado—Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2007.

CASTRO, E. et al. Low-Energy-Gap Organic Based Acceptor-Donor-Acceptor π -Conjugated Small Molecules for Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2015, n. 21, p. 4629–4634, 2015.

CHANG, Y. J.; CHOW, T. J. Dye-sensitized solar cell utilizing organic dyads containing triarylene conjugates. **Tetrahedron**, v. 65, n. 24, p. 4726–4734, 2009.

CHEN, F. et al. Carbazole-modified polyphenylene ether as host materials for high efficiency phosphorescent organic light-emitting diodes. **Optical Materials**, v. 101, n. March, 2020.

CHEN, L. M. et al. Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 14–15, p. 1434–1449, 2009.

CHEN, S. et al. Controlling growth of molecular crystal aggregates for efficient optical waveguides. **Chemical Communications**, v. 48, n. 72, p. 9011–9013, 2012.

CHI, C.; MIKHAILOVSKY, A.; BAZAN, G. C. Design of cationic conjugated polyelectrolytes for DNA concentration determination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11134–11145, 2007.

CHINCHILLA, R.; NÁJERA, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 3, p. 874–922, 2007.

CHOI, H.; KO, H. M.; KO, J. Stable and efficient star-shaped hole transporting materials with EDOT moiety as side arm for perovskite solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 179–185, 2016.

COLELLA, S. et al. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene)s containing benzothiadiazole. **Polymer**, v. 52, n. 13, p. 2740–2746, 2011.

CRANO, J. C.; GUGLIELMETTI, R. J. **Organic Photochromic and Thermochromic Compounds**. 2^a ed. New York: Kluwer Academic, 2002.

CRISTIANO, R. **Materiais Moleculares Funcionais Contendo N- Heterociclos: Síntese e Estudo de suas Propriedades Ópticas e Térmicas**. Tese de Doutorado—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

CRIVAT, G.; TARASKA, J. W. Imaging proteins inside cells with fluorescent tags. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 8–16, 2012.

- CRIVILLERS, N. et al. Self-assembly and electrical properties of a novel heptameric thiophene–benzothiadiazole based architectures. **Chem. Commun.**, v. 48, p. 12162–12164, 2012.
- CSEM BRASIL. **A energia do futuro dá em árvore.** Disponível em: <<https://csembrasil.com.br/energia-do-futuro-da-em-arvore/>>. Acesso em: 8 jul. 2020.
- CSEM BRASIL. **Pesquisadores do CSEM Brasil quebram recorde de eficiência do OPV.** Disponível em: <<https://csembrasil.com.br/pesquisadores-do-csem-brasil-quebram-recorde-de-eficiencia-do-opv/>>. Acesso em: 8 jul. 2020.
- CSEM BRASIL. **CSEM Brasil P&D.** Disponível em: <<https://csembrasil.com.br/>>. Acesso em: 8 jul. 2020.
- CURRAN, D. P. Strategy-level separations in organic synthesis: From planning to practice. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 37, n. 9, p. 1174–1196, 1998.
- D'AVINO, G.; TERENCEZIANI, F.; PAINELLI, A. Aggregates of quadrupolar dyes: Giant two-photon absorption from biexciton states. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 25590–25592, 2006.
- DA CRUZ, E. H. G. et al. Design, synthesis and application of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole- triazole-linked biologically active lapachone derivatives. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 2569–2580, 2014.
- DASILVEIRA NETO, B. A. et al. Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. **Tetrahedron**, v. 61, n. 46, p. 10975–10982, 2005.
- DAVID K. GOSSER, J. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms.** 1^a ed. New York: Wiley-VCH, 1993.
- DE OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79–87, 2000.
- DEMTRÖDER, W. **Espectroscopia a Laser: vol. 1 Princípios Básicos.** 4^a ed. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- DIAS, I. F. L. et al. Development of Photovoltaic and Light Emitters Diodes Devices of Natural Dyes: new parameters of sustainability. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 2, p. 81, 2016.
- DRZYZGA, O. Diphenylamine and derivatives in the environment: A review. **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 809–818, 2003.
- DU, J.; BIEWER, M. C.; STEFAN, M. C. Benzothiadiazole building units in solution-processable small molecules for organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry A**, v.

4, n. 41, p. 15771–15787, 2016.

EROGLU, D.; CANSU ERGUN, E. G.; ÖNAL, A. M. Cross-exchange of donor units in donor-acceptor-donor type conjugated molecules: Effect of symmetrical and unsymmetrical linkage on the electrochemical and optical properties. **Tetrahedron**, v. 76, n. 19, 2020.

FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 9, p. 1260–1264, 1999.

FRIZON, T. E. A. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. **Dyes and Pigments**, v. 135, p. 26–35, 2016.

FRIZON, T. E. A. et al. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization of quinoxaline-based π -extended electroluminescent heterocycles. **Dyes and Pigments**, v. 157, n. February, p. 218–229, 2018.

GITLIN, M. C.; RUBINGH, C.; LIPMAN, A. G. Book & Media Reviews. **Journal of Pharmaceutical Care in Pain & Symptom Control**, v. 8, n. 4, p. 71–76, 2000.

GLATZ, J. F. C.; LUIKEN, J. J. F. P.; BONEN, A. Membrane fatty acid transporters as regulators of lipid metabolism: Implications for metabolic disease. **Physiological Reviews**, v. 90, n. 1, p. 367–417, 2010.

GOMES, W. M. G. S. **Revelação de impressão digital latente em superfície metálica a partir da eletrodeposição de polímeros conjugados**. Tese de Doutorado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2018.

GUAN, J. T. et al. Copper-free PdCl₂/PPh₃-catalyzed Sonogashira coupling reaction of aryl bromides with terminal alkynes in water. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 40, p. 7129–7133, 2007.

HAHN, S.; KIM, D.; CHO, M. Nonlinear Optical Properties of the Linear Quadrupolar Molecule: Structure–Function Relationship Based on a Three-State Model. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 39, p. 8221–8229, 2002.

HARRISON, M. G.; GRÜNER, J.; SPENCER, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes. v. 55, n. 12, p. 7831–7849, 1997.

HELGESEN, M. et al. Substituted 2,1,3-benzothiadiazole-and thiophene-based polymers for solar cells-introducing a new thermocleavable precursor. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 19, p. 4669–4675, 2009.

IQBAL, S. et al. New carbazole linked 1,2,3-triazoles as highly potent non-sugar α -glucosidase inhibitors. **Bioorganic Chemistry**, v. 74, p. 72–81, 2017.

- JIE, J. et al. Porphyrin sensitizers involving a fluorine-substituted benzothiadiazole as auxiliary acceptor and thiophene as π bridge for use in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Dyes and Pigments**, v. 174, n. September 2019, p. 107984, 2020.
- KACIMI, R. et al. New organic material based on benzothiadiazole for photovoltaic application solar cells. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 1188–1196, 2019.
- KANG, S. H. et al. Exploratory synthesis and photovoltaic performance comparison of D- π -A structured Zn-porphyrins for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 149, n. September 2017, p. 341–347, 2018.
- KARTHIK, D. et al. Graphical abstract SC. **Dyes and Pigments**, 2016.
- KIM, M. Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance. **ProQuest**, p. 1–115, 2009.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- KUROWSKA, A. et al. Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 44, p. 30263–30276, 2017.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a ed. Singapore: Springer, 2006.
- LEDWON, P. et al. A novel donor-acceptor carbazole and benzothiadiazole material for deep red and infrared emitting applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 11, p. 2219–2227, 2016.
- LEE, D. H. et al. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on π -extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 91, n. 2, p. 192–198, 2011.
- LI, F. et al. Synthesis, characterization, and nonlinear optical (NLO) properties of truxene-cored diphenylamine derivatives. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 20–26, 2017.
- LI, H. et al. Design, synthesis and structure-activity relationship of novel diphenylamine derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 453–461, 2016.
- LI, J.; GRIMSDALE, A. C. Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 2337–2732, 2010.
- LI, L. et al. A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 28, p. 4033–4036, 2009a.
- LI, X. et al. Synthesis and Characterization of Near-Infrared Absorbing and Fluorescent Liquid-

- Crystal Chromophores. **Organic Letters**, v. 10, p. 3785–3787, 2008.
- LI, Y. et al. Benzothiadiazoles as Efficient Fluorescent Emitters. **Physics**, n. 1, p. 2007–2010, 2009b.
- LI, Y. et al. Aggregation-induced emission on benzothiadiazole dyads with large third-order optical nonlinearity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 30, p. 12660–12666, 2013.
- LIU, Y. et al. New low bandgap molecules based on ethylene-separated benzothiadiazoles: Synthesis and bandgap comparison. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 33, p. 4462–4465, 2010.
- LUNA, J. A. G. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente**. Tese de doutorado—Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2009.
- LV, H. M. et al. A highly selective ES IPT-based fluorescent probe for cysteine sensing and its bioimaging application in living cells. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 233, p. 173–179, 2016.
- MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429–10475, 2014.
- MAJUMDAR, D.; CHAKRABORTI, R.; SRIVASTAVA, A. Indoor air quality in offices and residences in urban areas of India-Mumbai and Kolkata. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 16, p. 74–78, 2012.
- MARINI, A. et al. What is solvatochromism? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 51, p. 17128–17135, 2010.
- MARTÍNEZ, J. C. V. **Sínteses e caracterização de moléculas conjugadas para aplicação em sensores ópticos**. Dissertação de Mestrado—Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2015.
- MICHAEL GREENWOOD. **Um guia à fluorescência**. Disponível em: <[https://www.news-medical.net/life-sciences/A-Guide-to-Fluorescence-\(Portuguese\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/A-Guide-to-Fluorescence-(Portuguese).aspx)>. Acesso em: 27 jul. 2020.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 2^a ed. New York: Fondo Educativo Interamericano, 1985.
- NALWA, H. S. **Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials**. 1^a ed. Los Angeles: Academic Press, 2001a.
- NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. 1^a ed. Los Angeles: Academic Press, 2001b.
- NEGISHI, E. **Handbook of Organopalladium Chemistry Handbook of Organopalladium**

Chemistry. New York: [s.n.]. v. 2

NETO, B. A. D. et al. New sensitive fluorophores for selective DNA detection. **Organic Letters**, v. 9, n. 20, p. 4001–4004, 2007.

NETO, B. A. D. et al. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 2, p. 228–255, 2013.

NETO, B. A. D.; CARVALHO, P. H. P. R.; CORREA, J. R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 6, p. 1560–1569, 2015.

NETO, B. A. D.; CORRÊA, J. R.; SILVA, R. G. Selective mitochondrial staining with small fluorescent probes: Importance, design, synthesis, challenges and trends for new markers. **RSC Advances**, v. 3, n. 16, p. 5291–5301, 2013.

PATRA, A. et al. Tuning the band gap of low-band-gap polyselenophenes and polythiophenes: The effect of the heteroatom. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 896–906, 2011.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a ed. Washington: CENGAGE Learning, 2008.

PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 4, 2014.

PAZINI, A. et al. Phenoxy-benzothiadiazole dyes: Synthesis, photophysical properties and preliminary application in OLEDs. **Tetrahedron Letters**, v. 59, n. 31, p. 2994–2999, 2018.

PAZINI, A. et al. Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission. **Dyes and Pigments**, v. 178, n. January, 2020.

PHILIPOSE, M. et al. The Bridge – Linking Engineering and Society. v. 35, p. 72, 2005.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. Tese de doutorado—Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2007.

RAY, K.; MISRA, T. N. Spectroscopic Study of Nonamphiphilic 9-Phenylcarbazole Assembled in Langmuir - Blodgett Films. v. 7463, n. c, p. 6731–6736, 1997.

REBELLO, P. H. P. **Aplicações de Técnicas de Impressão a Dispositivos Eletrônicos Orgânicos**. Dissertação de Mestrado—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2014.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319–2358, 1994.

RICCIARDI, L. et al. Luminescent chiral ionic Ir(III) complexes: Synthesis and photophysical properties. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 812–819, 2016.

- ROMÃO, W. et al. Química forense: Perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1717–1728, 2011.
- ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques**. 2ª ed. França: John Willey & Sons, Ltd, 2007.
- SALVATIERRA, R. V. **Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Tese de Doutorado—Paraná: UFPR, 2014.
- SAM, F. L. M. et al. Silver grid transparent conducting electrodes for organic light emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 15, n. 12, p. 3492–3500, 2014.
- SCHARBER, M. C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 789–794, 2006.
- SHEN, C.; A. KAHN; HILL, I. G. Organic Molecular Interfaces: Investigations of Electronic Structure, Chemistry and Carrier Injection Properties. In: **Conjugated Polymer and Molecular Interfaces**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 40.
- SHI, H. et al. Synthesis , aggregation-induced emission , and electroluminescence properties of a novel emitter comprising tetraphenylethene and carbazole moieties. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 356–361, 2016.
- SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: Key to attaining its intrinsic conductivity. **Synthetic Metals**, v. 123, n. 2, p. 251–262, 2001.
- SHIRAKAWA, H. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 7380–7382, 1977.
- SHIROTA, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 1–25, 2000.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7ª ed. New York: John Willey & Sons, Ltd, 2005.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6ª ed. Califórnia: Brooks Cole, 2006.
- SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. Convenient Synthesis of Acetylenes - catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines. v. 50, p. 4467–4470, 1975.
- STOLKA, M. **Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination**. Washington, DC: OIA Optoelectronics industry development association, 2002.
- STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. K. **Solid State Electronic Devices**. 6ª ed. Índia: Prentice Hall, 2006.

- STRICKLER, S. J.; BERG, R. A. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 4, p. 814–822, 1962.
- SUNEW. **Sunew - Greenest Energy Everywhere**. Disponível em: <<https://sunew.com.br/>>. Acesso em: 8 jul. 2020.
- SYLVIANTI, N. et al. A- π -D- π -A type oligomer based on carbazole and benzothiadiazole for organic solar cells. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 655, n. 1, p. 166–172, 2017.
- TAMILAVAN, V. et al. Synthesis and application of low band gap broad absorption oligomers based on 2,5-bis(2-thienyl)-N-arylpyrrole for bulk heterojunction solar cells. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 124–130, 2012.
- TANG, Y. et al. Solar cells sensitized with porphyrin dyes with a carbazole donor: The effects of an auxiliary benzothiadiazole acceptor and bulky substituents on the donor. **Dyes and Pigments**, v. 171, n. June, p. 107776, 2019.
- THOMAZINI, D.; ALBUQUERQUE, P. U. B. **Sensores Industriais - Fundamentos e Aplicações**. 5ª ed. São Paulo: [s.n.].
- TOKITO, S. et al. High-efficiency phosphorescent polymer light-emitting devices. **Organic Electronics**, v. 4, n. 2–3, p. 105–111, 2003.
- ÜNLÜ, H. A thermodynamic model for determining pressure and temperature effects on the bandgap energies and other properties of some semiconductors. **Solid State Electronics**, v. 35, n. 9, p. 1343–1352, 1992.
- VAGHASIYA, J. V. et al. Iodine induced 1-D lamellar self assembly in organic ionic crystals for solid state dye sensitized solar cells. **Nanoscale**, v. 9, n. 41, p. 15949–15957, 2017.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- VIEIRA, A. A. et al. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 1–3, p. 364–371, 2008.
- VOGT, P. F.; JOHN J.GERULIS. Amino acids. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 1ª ed. Pittsburgh: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012. v. 2p. 699–718.
- VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- WANG, H. et al. A conjugated polymer based on 5,5'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazole for high-performance solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3432–3439, 2012.
- WANG, J.; XIAO, Q.; PEI, J. Benzothiadiazole-based d- π -a- π -d organic dyes with tunable band gap: Synthesis and photophysical properties. **Organic Letters**, v. 12, p. 4164–4167, 2010.

- WANG, Z. et al. Butterfly-shaped π -extended benzothiadiazoles as promising emitting materials for white OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 22, p. 6706–6713, 2019.
- WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. **Nature Materials**, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.
- WESTRUP, J. L. **Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do benzotiadiazol**. Dissertação de Mestrado—Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.
- WESTRUP, J. L. et al. New photoactive D- π -A- π -D benzothiadiazole derivative: Synthesis, thermal and photophysical properties. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 209–217, 2016.
- WINDISCH, A. C. Síntese De Cristais Líquidos Discóticos Derivados Do Núcleo Trifenol Tris-[1,2,4]-Triazolo-[1,3,5]- Triazina. 2014.
- WÜRTH, C. et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **Nature Protocols**, v. 8, p. 1535–1550, 2013.
- YURI VASCONCELOS. **O desafio do Sol**. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/o-desafio-do-sol/>>. Acesso em: 22 jul. 2020.
- ZENG, S. et al. D–A–D low band gap molecule containing triphenylamine and benzoxadiazole/benzothiadiazole units: Synthesis and photophysical properties. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 2, p. 229–235, 2012.
- ZHANG, L.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Synthesis and fluorescent properties of carbazole-substituted hydroxyethylcelluloses. **Macromol Chem Phys**, v. 213, p. 57–63, 2012.
- ZHOU, X. et al. Dopant-free benzothiadiazole bridged hole transport materials for highly stable and efficient perovskite solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 173, p. 107954, 2020.

APÊNDICE(S)

APÊNDICE A – Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED)

O primeiro dispositivo luminescente orgânico emissor de luz foi fabricado pela Kodak em 1987, que deu origem a uma das tecnologias mais promissoras na área de eletrônica orgânica: a dos diodos eletroluminescentes. O primeiro trabalho publicado sobre diodo orgânico emissor de luz (OLED) polimérico foi em 1990 por Burroughes et al.,. Atualmente os OLEDs dominam o mercado de dispositivos orgânicos, devido ao fato de grandes empresas, como a Samsung e LG apresentarem produtos com display ultrafinos e flexíveis, conforme ilustra a Figura 54 (QUIRINO, 2007).

Figura 54 – Primeiro celular com tela curvada do mundo, utilizando painel OLED flexível para possibilitar a curva.



Fonte: Samsung Electronics Co., Ltd.

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) são dispositivos para conversão de energia (eletricidade-luz) baseada em eletroluminescência que transformam a energia elétrica em energia luminosa. Os dispositivos detectores de luz geram um pequeno sinal elétrico ao serem iluminados, transformando a energia luminosa em energia elétrica (MAJUMDAR; CHAKRABORTI; SRIVASTAVA, 2012; STOLKA, 2002).

Em comparação com os convencionais displays de cristal líquido (LCDs) e LEDs inorgânicos, os OLEDs são mais desejáveis em tecnologias de telas, como telefones celulares e televisores curvos, devido às vantagens superiores oferecidas. As vantagens incluem alto brilho, alto contraste de cores, ângulos de visão amplos (em torno de 160°), alta flexibilidade (Figura 54), facilidade de fabricação (capacidade de impressão) e espessura fina (menor que 500 nm) (AZRAIN et al., 2019). Uma das vantagens dos OLEDs é que eles podem ser depositados em qualquer substrato: vidro, cerâmica, metal, folhas de plástico finas, tecidos,

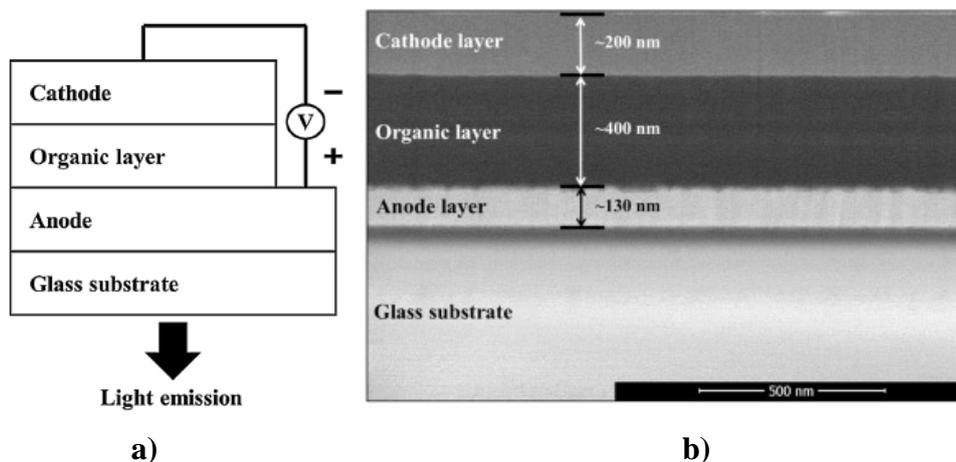
substratos flexíveis, etc., o que os tornam dominantes no mercado de tecnologia (STOLKA, 2002).

O diodo orgânico emissor de luz (OLED) recebeu imensa atenção entre os dispositivos eletrônicos orgânicos, pois ofereceu maneiras de otimizar a função dos materiais por simples modificações químicas. Os OLEDs dominam a aplicação da exibição de iluminação colorida devido ao seu baixo consumo de energia. Nas últimas décadas, uma quantidade enorme de pesquisas foi direcionada para melhorar o desempenho e a pureza das cores do dispositivo OLED por variações sutis dos materiais utilizados na fabricação (KARTHIK et al., 2016).

Fundamentalmente, as estruturas de fabricação do OLED dependem das aplicações e usos. As estruturas OLED mais comuns incluem estruturas de camada única, camada dupla e multicamadas. Os OLEDs multicamadas podem ser fabricados com duas ou mais camadas para melhorar a eficiência do dispositivo (AZRAIN et al., 2019).

Basicamente, todas as estruturas são compostas de camadas orgânicas imprensadas entre dois terminais condutores (ânodo e cátodo) (Figura 55). Ao contrário dos LEDs inorgânicos que usavam o mesmo grupo de materiais em seu processo de fabricação, os OLEDs utilizam diferentes tipos de materiais (empilhados alternadamente camada por camada) entre os eletrodos (AZRAIN et al., 2019). Essas camadas são normalmente uma combinação de materiais à base de metal e à base de moléculas orgânicas.

Figura 55 – Estrutura típica de um diodo orgânico emissor de luz (OLED), a) diagrama esquemático e (b) em vista transversal, tirada com ampliação de 100000x.



Fonte: Azrain et al., 2019.

APÊNDICE B – Mecanismo de funcionamento do OLED

Os OLEDs são construídos a partir da sobreposição em camadas de uma série de filmes finos, os quais são normalmente depositados sequencialmente em sistemas de alto vácuo. Entretanto, vários outros métodos de deposição de filmes finos podem ser empregados na fabricação desses dispositivos, como por exemplo, evaporação térmica resistiva, usada para a deposição de moléculas orgânicas, evaporação assistida por plasma (*magnetron sputtering*), usada para deposição de óxidos e metais. Além disso, é possível mesclar estas técnicas com técnicas de deposição por vias úmidas, como *spin-coating*, *Langmuir-Blodgett* e etc, normalmente usadas para deposição de moléculas orgânicas que se degradam quando depositadas termicamente (QUIRINO, 2007).

O mecanismo de funcionamento de um OLED é praticamente o inverso dos diodos fotovoltaicos, os OLEDs emitem luz estimulados por tensão externa aplicada. A emissão de luz é obtida por excitação elétrica através dos buracos e dos elétrons injetados pelos eletrodos. Durante a operação, uma tensão é aplicada através do OLED, de modo que o ânodo seja positivo em relação ao cátodo. Os ânodos são escolhidos com base na qualidade de sua transparência óptica, condutividade elétrica e estabilidade química (BARFORD, 2013).

O funcionamento geral de um OLED pode ser dividido em quatro etapas: injeção de portadores, transporte de cargas, formação do éxciton, recombinação do éxciton seguida de emissão de fótons (STOLKA, 2002). Essas principais etapas apresentadas a seguir foram baseadas em (BARFORD, 2013; QUIRINO, 2007; STOLKA, 2002), são enumeradas de 1 a 4, e podem ser acompanhadas pela Figura 56.

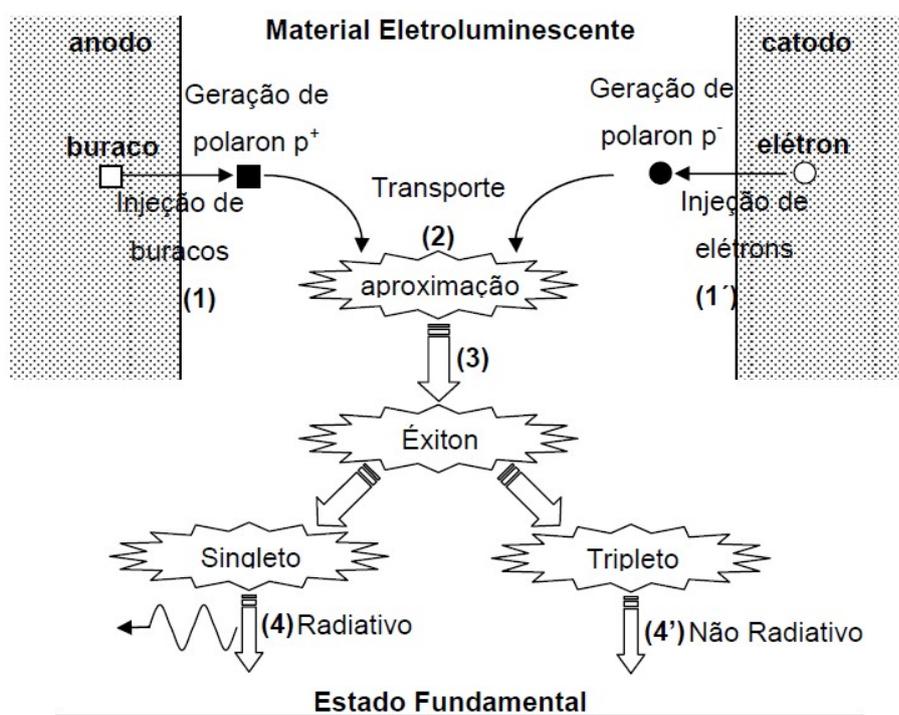
1) Ao se aplicar uma tensão no dispositivo, os elétrons são injetados através do cátodo no LUMO, que é a correspondente da banda de valência do polímero eletroluminescente e os buracos são injetados através do ânodo no HOMO, que é análogo à banda de condução do polímero eletroluminescente. Com isso, é formado pólarons p^+ e p^- , respectivamente.

2) As cargas podem então ser transportadas pelo mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido por “*hopping*”. Geralmente o transporte acontece por “*hopping*” dentro do HOMO e do LUMO.

3) Os elétrons e buracos migram de camada em camada até se encontrarem na mesma região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro (quase-partícula), chamado éxciton. (No dispositivo ideal, esses éxcitons devem ser formados na camada emissora).

4) A energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida, para os estados moleculares excitados de singlete e de tripleto do composto molecular. Em muitos trabalhos estes éxcitons são denominados éxcitons de singlete e éxcitons de tripleto respectivamente. A emissão de luz ocorre na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singlete do composto, e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto, relacionada ao gap do semiconductor polimérico. Uma parte da energia é normalmente perdida pelo decaimento não radiativo dos estados excitados de tripleto, provenientes da transferência de energia dos éxcitons de tripleto.

Figura 56 – Processo esquemático do funcionamento de um OLED.



Fonte: Quirino, 2007.

APÊNDICE C – Compostos orgânicos luminescentes usados em OLEDs

As moléculas orgânicas que compõem a camada orgânica do OLED são eletricamente condutivas como resultado da deslocalização de elétrons π causada por conjugação sobre parte ou a totalidade da molécula. Esses materiais têm níveis de condutividade que variam de isolantes a condutores e, portanto, são considerados semicondutores orgânicos (AZRAIN et al., 2019).

Atualmente existe uma enorme quantidade de materiais orgânicos usados em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Compostos orgânicos π -conjugados podem ser empregados em OLEDs, que possuem a estrutura química D- π -A- π -D devido à eficiente transferência da carga produzida (FRIZON et al., 2018), e têm uma área de muito interesse para essas aplicações optoeletrônicas (ANANT et al., 2011; BEHRAMAND; MOLIN; GALLARDO, 2012).

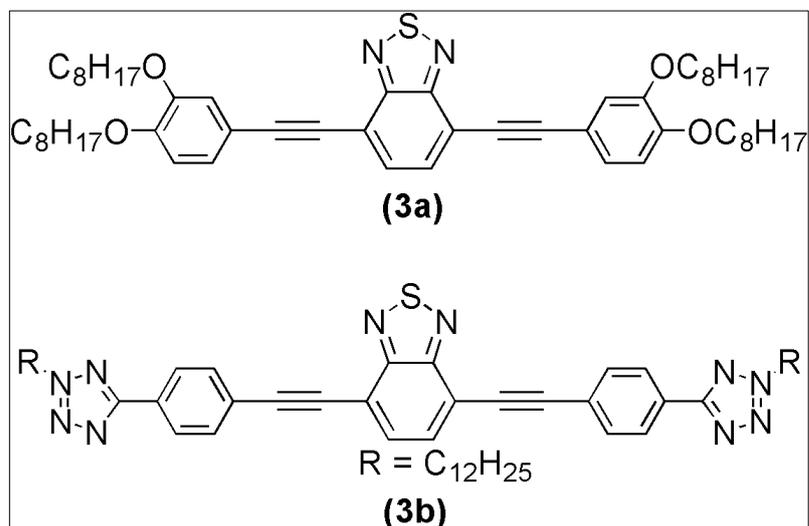
Materiais transportadores de cargas são importantes para OLEDs de multi-camadas. Eles podem ser também polímeros ou compostos orgânicos de baixa massa molar capazes de formar filmes amorfos, podendo ser transportadores de buracos, transportadores de elétrons, ou bipolares (capazes de transportar ambos: buracos e elétrons). Para o transporte de elétrons, estes são deslocados a partir de radicais aniônicos para moléculas neutras, as quais requerem funcionalidades aceptoras (SALVATIERRA, 2014).

Como dito no início desta revisão bibliográfica, o carbazol possui alto nível de energia HOMO, o que é favorável à capacidade de transporte de buracos, energia tripla adequada e oferece possibilidades eficientes de funcionalização em diferentes posições nucleares. Assim, tem sido explorado na construção de materiais transportadores de buracos, em materiais fluorescentes, entre outros (KARTHIK et al., 2016; SHI et al., 2016).

Outro bom candidato para uso comercial na tecnologia de diodo orgânico emissor de luz (OLED) é o núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), muito usado para melhorar as características moleculares que são necessárias para aplicação em OLED (NETO et al., 2013).

A Figura 57 apresenta algumas estruturas de compostos orgânicos luminescentes que podem ser usados em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

Figura 57 – Estrutura química de compostos orgânicos luminescentes que podem ser utilizados em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs): **3a**) 4,7-bis((3,4 bis(octaciloxi)feniletinil) benzo[c][1,2,5]tiadiazol e **3b**) 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: Adaptado de Martínez, 2015; Westrup, 2014.

APÊNDICE D – Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Fontes de energia não renováveis, finitas e poluentes, como o petróleo, carvão e gás natural têm causado consequências nocivas ao planeta. Com o crescimento global, fontes de energias limpas e sustentáveis vêm sendo pesquisadas e os investimentos são crescentes na solução deste problema, que é a geração de energia elétrica através da tecnologia fotovoltaica (TOKITO et al., 2003).

A tecnologia atual de células solares depende do silício, cujo processamento é relativamente caro e ambientalmente problemático. O uso de materiais orgânicos como materiais em dispositivos de energia solar oferece grande potencial para reduzir seu preço e impacto ambiental. Além disso, os materiais orgânicos devido a sua característica de poderem ser depositados em filmes que possuem grandes áreas, podem ser usados para fabricar dispositivos flexíveis, não sendo possível com células à base de silício (LI; GRIMSDALE, 2010).

Pesquisas mostram que dispositivos fotovoltaicos baseados em pequenas moléculas orgânicas têm atraído atenção dos pesquisadores, isto se deve a alguns fatores como a fácil reprodutividade, fácil funcionalização, facilidade de purificação excelente monodispersão, isso quando dominada a técnica e se comparadas ao material fotossensível em células inorgânicas (ZENG et al., 2012). Uma das classes de materiais orgânicos que se tornou de grande interesse recentemente para dispositivos fotovoltaicos é a das moléculas à base de carbazol.

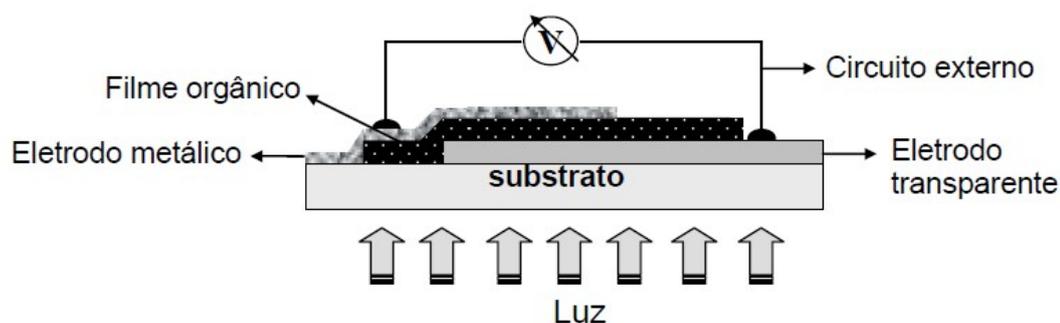
O processo de geração de energia fotovoltaica orgânica é composto por quatro etapas: absorção de luz, geração de carga, transporte ao longo da camada ativa do dispositivo e coleta de portadores pelos eletrodos (KIM, 2009). Os dispositivos fotovoltaicos têm como objetivo gerar corrente elétrica quando submetidos à iluminação. Podem ser divididos em dois tipos dependendo da aplicação tecnológica: detecção de luz (fotodiodos, fotocondutores) ou conversão de energia elétrica (células solares). Para um fotodetector, algumas vezes é suficiente apresentar sensibilidade para apenas um comprimento de onda, por outro lado, as células solares devem possuir uma ampla sensibilidade ao espectro solar de emissão. (HARRISON; GRÜNER; SPENCER, 1997).

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em moléculas orgânicas conjugadas têm apresentado resultados promissores no desenvolvimento de fontes renováveis e não poluentes de energia, bem como, métodos mais simples e mais baratos de produção. Aliado a isso, os materiais orgânicos oferecem a possibilidade de se produzir dispositivos com grandes áreas ativas, custos menores e metodologia simples de produção. Além de ser

dissolvidos em solventes comuns e pulverizados ou pintados sobre substratos (KACIMI et al., 2019; PHILIPOSE et al., 2005).

Um dispositivo fotovoltaico orgânico consiste basicamente de um material semicondutor orgânico (moléculas conjugadas) compondo a camada fotossensível e que é disposto entre dois materiais condutores (eletrodos) com diferentes valores de função trabalho. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos (HARRISON; GRÜNER; SPENCER, 1997; TOKITO et al., 2003). A Figura 58 ilustra a estrutura típica de uma célula fotovoltaica orgânica.

Figura 58 – Estrutura típica de uma célula fotovoltaica orgânica. O filme orgânico compreende uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas.



Fonte: Brabec et al., 2003.

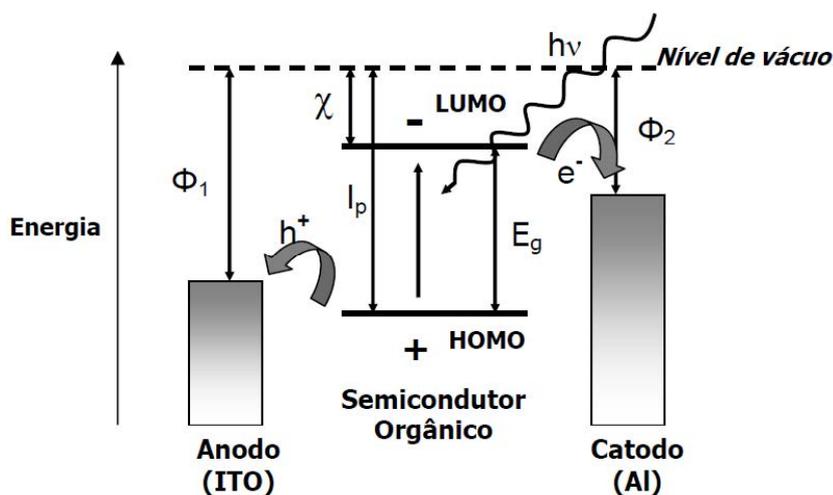
A absorção de luz acontece quando o material tem uma propriedade semicondutora, que responde às ondas incidentes. A característica de absorção depende da energia de *bandgap* do material semicondutor e do seu coeficiente de extinção intrínseca. Quando um fóton incidente atinge os elétrons no estado fundamental, nos semicondutores inorgânicos geram portadores de cargas, enquanto que nos semicondutores orgânicos, os elétrons excitados geram um éxciton (KIM, 2009).

Para que ocorra a absorção de luz pelo dispositivo fotovoltaico orgânico, é necessário que o material semicondutor absorva fótons com energia maior ou igual à energia de *bandgap* (E_g) do material. Assim, sob a incidência de luz na camada fotossensível, um elétron é promovido do nível de energia do HOMO para o nível do LUMO. A “falta” de um elétron (ou buraco) no nível HOMO e o elétron no nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado de éxciton (HARRISON; GRÜNER; SPENCER, 1997).

Para que haja corrente elétrica, é necessário que os éxcitons gerados sejam dissociados na forma de cargas livres e que estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Esse processo, ilustrado na Figura 59, fornece a fotocorrente (geração de corrente elétrica pela absorção de luz). A dissociação do éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontradas próximas às interfaces material orgânico/metal, ou em outros centros de dissociação, como por exemplo, átomos de oxigênio que atuam como armadilhas para elétrons (HARRISON; GRÜNER; SPENCER, 1997).

A Figura 59 apresenta o diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo. Na Figura 59, Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, χ é a eletroafinidade, IP é o potencial de ionização e E_g é a energia de *bandgap* (THOMAZINI; ALBUQUERQUE, 2005).

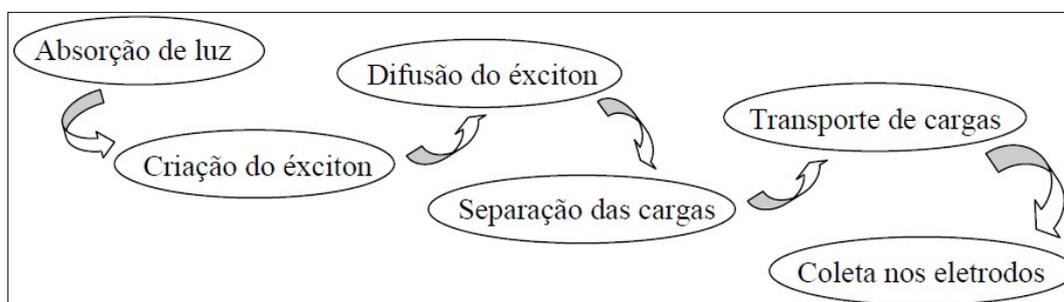
Figura 59 – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico, sob incidência de luz.



Fonte: Thomazini; Albuquerque, 2005.

Resumidamente, o processo de geração de fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos segue os seguintes passos (Figura 60):

Figura 60 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.



Fonte: Canestraro, 2010.

Embora os materiais orgânicos conjugados apresentem altos coeficientes de absorção ($> 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), somente uma pequena fração de toda a luz absorvida irá contribuir para a fotocorrente (THOMAZINI; ALBUQUERQUE, 2005). Na maioria dos dispositivos orgânicos, nem todos os fótons incidentes são absorvidos na camada ativa, devido principalmente às seguintes questões: a energia de *bandgap* geralmente é muito alta. Um valor de 1,1 eV (1100 nm) proporcionaria a absorção de 77% da luz solar. No entanto, os materiais orgânicos conjugados apresentam energias de *bandgap* um tanto maiores, da ordem de 1,5-3,0 eV, o que reduz o aproveitamento para aproximadamente 30% (SCHARBER et al., 2006).

Porém, é necessário ressaltar que apesar de mais fótons serem absorvidos em materiais com baixos valores de *bandgap*, perdas serão geradas pelo excesso de fótons com comprimentos de onda menores. Existem então limites práticos na obtenção de materiais com baixos valores de energia de *bandgap* (SCHARBER et al., 2006).

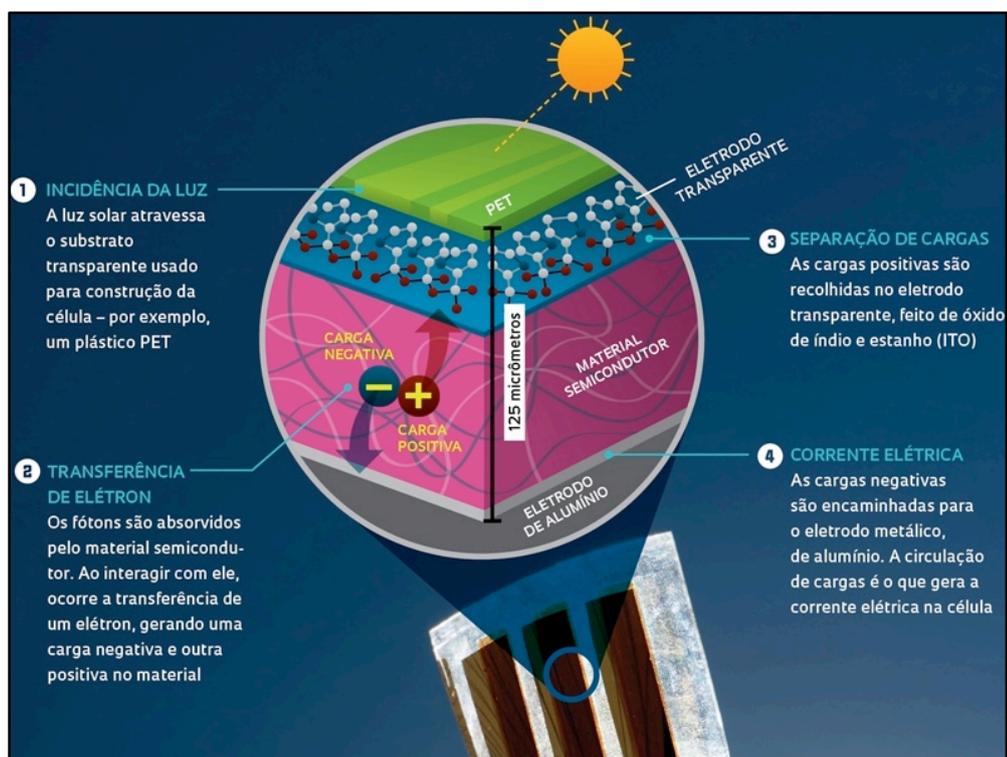
Desde então, diversas classes de materiais orgânicos conjugados foram estudadas buscando otimizar as baixas eficiências de conversão, baseadas tanto no controle da absorção de luz e na mobilidade de portadores. Verificou-se que a adição de outro material com propriedade aceptora de elétrons, embora não participe da absorção de luz, poderia aumentar significativamente a eficiência de células fotovoltaicas baseadas em materiais orgânicos conjugados (PATRA et al., 2011; SALVATIERRA, 2014).

APÊNDICE E – Filme Fotovoltaico Orgânico (OPV)

A busca por fontes de energia sustentáveis tem movimento o setor civil com a intensa pesquisa em painéis fotovoltaicos orgânicos, ou, também, chamados de filmes fotovoltaicos orgânicos, conhecidos por sua sigla em inglês: OPVs, que é uma espécie de lâmina leve, fina, resistente e extremamente maleável que gera energia elétrica através da absorção da luz solar (RICCIARDI et al., 2016).

Os OPVs foram inspirados no mais eficiente sistema de conversão de energia da natureza - a fotossíntese. A estrutura de um OPV é basicamente composta por camadas de filmes orgânicos depositados sobre um substrato com contatos metálicos, conforme a Figura 61. De forma geral, a luz incidente sobre o dispositivo provoca o surgimento de cargas elétricas positivas e negativas que, sob a ação de um campo elétrico, são separadas, gerando uma diferença de potencial (CÂNDIDO, 2014).

Figura 61 – Estrutura de um OPV e as descrições das etapas de produção da corrente elétrica na célula solar.



Fonte: Yuri Vasconcelos, 2013.

Os OPVs compostos por camadas de materiais orgânicos possibilitam o aproveitamento da energia solar para geração de energia sustentável, absorvendo a luz e

transformando-a em energia (RICCIARDI et al., 2016). O filme fotovoltaico orgânico é a terceira geração de tecnologia de células solares, sendo a fonte mais sustentável para geração de energia, permitindo a sua integração em projetos inovadores de arquitetura, construção, mobiliário urbano e mobilidade (CANESTRARO, 2010).

A produção de um filme fotovoltaico orgânica envolve o estudo em três áreas da ciência: Química, Física e a Engenharia. Em suma, a construção de um filme fotovoltaico segue três etapas, a síntese das moléculas orgânicas, o estudo teórico dessas moléculas, e a produção das células (CANESTRARO, 2010).

Os dispositivos OPVs podem ser fabricados em atmosfera comum, não inerte, além de usar a técnica de deposição de filmes finos denominada “*blade coating*”. Este método se trata de uma tecnologia muito simples em que a cinética de secagem e a morfologia dos filmes produzidos são comparáveis aos da técnica rolo-a-rolo, utilizada na produção comercial de painéis, demonstrando a escalabilidade dos resultados (CSEM BRASIL, 2018).

Para serem competitivas, as OPVs precisam superar ou equivaler às células inorgânicas no quesito rendimento. Desenvolvimentos recentes (CSEM BRASIL, 2018) mostram que o rendimento das OPV está sendo continuamente elevado a patamares recordes.

A empresa que lidera a fabricação de OPV no Brasil e no mundo, a Sunew - Greenest Energy Everywher, e produz OPVs que chegam a liberar até 20 vezes menos carbono no ambiente quando comparados aos painéis solares tradicionais, por serem compostos de materiais orgânicos. Ainda, em comparação, as placas de painéis solares tradicionais chegam a pesar 25 quilos, enquanto que, os filmes fabricados ficam na faixa de 300 gramas por metro quadrado, têm 0,3 milímetros de espessura e podem ser colocados em estruturas curvas (SUNEW, 2020).

Atualmente, são poucas as empresas que conseguiram levar a produção de filmes fotovoltaicos orgânicos (OPV) para uma escala industrial. No Brasil, também existe a CSEM Brasil, parceira da Votorantim na aplicação em estruturas flutuantes em usinas hidrelétricas. Nesse caso, os filmes podem ser acoplados em flutuadores, nos reservatórios de usinas hidrelétricas, integrados em primeiro estágio para alimentação dos serviços auxiliares das usinas e aplicados sobre as barragens e áreas livres sem uso nos arredores das usinas, fazendo monitoramento e análise dos dados captados pelo sistema de aquisição de dados (CSEM BRASIL, 2020).

O OPV é considerado a tecnologia solar mais sustentável entre as opções disponíveis no mercado, além de terem características disruptivas como semitransparência, potencial de baixo custo, serem recicláveis, ainda, podem ser fabricados diretamente sobre os

substratos a partir de um desenho predefinido (Figura 62). Por esses motivos, as conquistas obtidas no campo de energias renováveis trazem benefícios de relevância mundial para o futuro da geração de energia (CSEM BRASIL, 2018).

Figura 62 – Filme fotovoltaico orgânico (OPV) sendo aplicado como película adesiva em um substrato de vidro.



Fonte: Sunew, 2020.

O OPV pode ser utilizado também em mobiliários urbanos, como em parada de ônibus, bicicletários e fachadas de shoppings, por exemplo. No Museu do Amanhã, no Rio de Janeiro, ele pode ser visto por meio da OPTree, a *Árvore Fotovoltaica Orgânica* (Figura 63), um mobiliário com formato de árvore, cujas folhas são feitas com filmes fotovoltaicos orgânicos, que capta a luz solar e a transforma em energia elétrica, o que possibilita a alimentação de lâmpadas e carregamento de celulares de modo independente e sustentável. Essa árvore, inclusive, já está presente nos Estados Unidos, na Austrália e em Dubai (CSEM BRASIL, 2017).

Figura 63 – OPTree instalada em frente ao Museu do Amanhã.



Fonte: Csem Brasil, 2017.