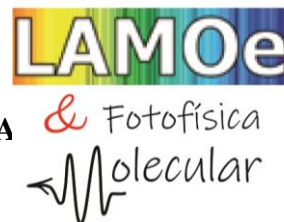




UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



GERSON DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
DERIVADO DE 2,1,3-BENZOXADIAZOL

Ouro Preto - Minas Gerais
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GERSON DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
DERIVADO DE 2,1,3-BENZOXADIAZOL

Trabalho de conclusão de curso (TCC), como parte das exigências do curso de Licenciatura em Física, da Universidade Federal de Ouro Preto,.

Orientadora: Prof^a. Dra. Bruna Bueno Postacchini

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Cazati

Ouro Preto - Minas Gerais
2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S237c Santos, Gerson.
Caracterização fotofísica de compostos orgânicos derivado de 2,1,3-Benzoxadiazol. [manuscrito] / Gerson Santos. - 2023.
76 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Bruna Bueno Postacchini.
Coorientador: Prof. Dr. Thiago Cazati.
Monografia (Licenciatura). Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Graduação em Física .

1. Física. 2. Compostos orgânicos. 3. Benzoxadiazol. I. Postacchini, Bruna Bueno. II. Cazati, Thiago. III. Universidade Federal de Ouro Preto.
IV. Título.

CDU 53

Bibliotecário(a) Responsável: Paulo Vitor Oliveira - CRB6/2551



FOLHA DE APROVAÇÃO

Gerson dos Santos

"Caracterização Fotofísica de Compostos Orgânicos Derivado de 2,1,3-Benzoxadiazol".

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Física.

Aprovada em 25 de agosto de 2023.

Membros da banca

Doutora - Bruna Bueno Postacchini - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto.
Doutor - Matheus Josué de Souza Matos - Universidade Federal de Ouro Preto.
Doutor - Vinícius Danilo Nonato Bezzon - Universidade Federal de Ouro Preto.

Professora Doutora Bruna Bueno Postacchini, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 25/08/2023



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Josue de Souza Matos, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/02/2024, às 14:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Bueno Postacchini, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/02/2024, às 14:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Danilo Nonato Bezzon, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/02/2024, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0580472** e o código CRC **2079DEDC**.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus familiares, em especial meu pai Vicente, minha mãe Eva, minha irmã Isabela, meus irmãos Rafael e Vantuir, minha namorada Júlia e a minha orientadora Bruna Postacchini por ter me apoiado até o fim dessa fase.

.

Agradecimentos

Agradeço meus familiares pelo o apoio. Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dra. Bruna Bueno Postacchini pela amizade, por ter dado a oportunidade de fazer parte de sua equipe de pesquisa e pelo o conhecimento transmitido por ela para vencer mais uma etapa. Agradeço ao Professor Doutor Thiago Cazati por ter acompanhado de perto os nossos trabalhos. André Vieira do Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia - UFB por disponibilizar as moléculas desta pesquisa. Agradeço ao grupo de pesquisa do LaQuEsI-UFOP. Agradeço à Professora Doutora Ana Paula Barbosa e Professora Doutora Taise Manhabosco pelo trabalho em conjunto e disponibilidade de colaboração. Agradeço ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa de iniciação científica. Agradeço a Maria Eduarda. Agradeço ao grupo do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos LAMOE & Fotofísica de Materiais pelo apoio e troca de experiência em especial Rafael, Dione, Taylaine, Eloh e Artur. Agradeço a Kika pela parceria e cuidado com nossa equipe. Agradeço ao Professor Doutor Marcos Calazans, Professor Doutor Edson Coelho, Professor Doutor Guilherme da Silva Lima, Professora Doutora Michele Guimarães. Agradeço a Universidade Federal de Ouro Preto-UFOP. Agradeço a Júlia pelo apoio e força para vencer mais uma etapa.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes.”

Isaac Newton

Resumo

Os benzoxadiazóis têm várias aplicações em virtude de suas propriedades fotofísicas, tais como em sondas de polaridade e dispositivos optoeletrônicos, pois são corantes com alta estabilidade térmica, fotoestabilidade e elevados rendimentos quânticos. Promover o controle dos processos fotofísicos e modular os níveis de energia dos orbitais de fronteira HOMO/LUMO, sendo HOMO o orbital ocupado de maior energia e LUMO o orbital desocupado de menor energia, de um composto é particularmente útil para construir camadas ativas heteroestruturadas com funcionalização específica em dispositivos orgânicos conversores de luz. Este trabalho consiste na caracterização fotofísica de dois compostos com diferentes ramificações derivados do 2,1,3-benzoxadiazol, sendo eles o composto 4,7-bis((4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etinil) [2,1,3] benzoxadiazol (4b) e o composto 4,7-bis((4-(dodeciloxi)-3-nitrofenil)etinil) [2,1,3] benzoxadiazol (4e). Foram coletados os espectros de absorção e fluorescência a partir dos quais se determinou a eficiência quântica de fluorescência alcançando até 80% para o composto 4b e 72% para o composto 4e dependendo do solvente. Os compostos 4b e 4e apresentam bandas de absorção e emissão na região do visível nos solventes heptano (C_7H_{16}), tolueno ($C_6H_5CH_3$), clorofórmio ($CHCl_3$), tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CH_2Cl_2), dimetilformamida (DMF), acetona (C_3H_6O) e acetonitrila (CH_3CN). Os valores do deslocamento de Stokes foram relacionados com a polaridade do solvente conforme a equação de Lippert-Mataga. Através da análise de fluorescência resolvida no tempo, foi determinado o tempo de permanência das moléculas no estado excitado bem como as taxas de decaimento radiativo e não radiativo dos compostos. Na forma de filme, houve modificação sutil dos espectros de absorção e de emissão, no entanto, as propriedades fotofísicas foram preservadas. A voltametria cíclica foi empregada para determinar experimentalmente o valor do nível de energia do HOMO, enquanto a absorção óptica foi utilizada para calcular a energia do gap óptico. A combinação dessas duas técnicas foi usada para a determinação da energia do LUMO, que é de fundamental importância para a fabricação de dispositivos. Em uma perspectiva futura, esses fluoróforos poderão ser combinados com outras moléculas doadoras de carga, favorecendo a dissociação dos éxcitons formados no processo de absorção e melhorando a eficiência de migração de cargas na camada ativa ou ainda podem ser usados como sondas para interações específicas, atuando como sondas orgânicas.

Abstract

Benzoxadiazoles have various applications due to their photophysical properties, such as polarity probes and optoelectronic devices, as they are dyes with high thermal stability, photostability, and high quantum yields. Promoting control over photophysical processes and modulating the energy levels of HOMO/LUMO frontier orbitals of a compound is particularly useful for constructing heterostructured active layers with specific functionalization in organic light-converting devices. This work consists of the photophysical characterization of two compounds with different branching, derived from 2,1,3-benzoxadiazole, namely, the compound 4,7-bis((4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)ethynyl) [2,1,3] benzoxadiazole (4b) and the compound 4,7-bis((4-(dodecyloxy)-3-nitrophenyl)ethynyl) [2,1,3] benzoxadiazole (4e). Absorption and fluorescence spectra were collected, from which the fluorescence quantum efficiency was determined, reaching up to 80% for compound 4b and 72% for compound 4e (DA SILVA et al., 2023), depending on the solvent. Compounds 4b and 4e exhibit absorption and emission bands in the visible region in solvents such as heptane (C_7H_{16}), toluene ($C_6H_5CH_3$), chloroform ($CHCl_3$), tetrahydrofuran (THF), dichloromethane (CH_2Cl_2), dimethylformamide (DMF), acetone (C_3H_6O), and acetonitrile (CH_3CN). The Stokes shift values were correlated with the solvent polarity according to the Lippert-Mataga equation. Through time-resolved fluorescence analysis, the residence time of molecules in the excited state was determined, as well as the rates of radiative and non-radiative decay of the compounds. In the film form, there was a subtle modification of the absorption and emission spectra; however, the photophysical properties were preserved. Cyclic voltammetry was employed to experimentally determine the energy level of the HOMO, while optical absorption was used to calculate the optical gap energy. The combination of these two techniques was used to determine the LUMO energy, which is of fundamental importance for device fabrication. In a future perspective, these fluorophores could be combined with other charge-donating molecules, favoring the dissociation of excitons formed in the absorption process and improving charge migration efficiency in the active layer. They could also be used as probes for specific interactions, acting as organic probes.

Lista de Figuras

Figura 1 – Característico da curva analítica da Lei de Lambert Beer.	24
Figura 2 – Esquema de um fluorímetro que apresenta o feixe luz irradiada a 90 graus fotodetector, que captura os ftons emitidos pelo material. Adaptado de: (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).....	25
Figura 3 - Diagrama de Jablonski (FILARDI, 2016).....	27
Figura 4 - Espectros característicos para a fotoluminescência relacionando-se com o comprimento de onda esperado. Adaptada de (VALEUR, 2001).....	28
Figura 5 – Representação do deslocamento Stokes. Fonte: O autor.	30
Figura 6 – Diagrama de Jablonski, e efeitos da polaridade no processo de desativação do fluoróforo. Adaptada de (YEH et al., 2014).....	33
Figura 7 – Deslocamento de Stokes em função do parâmetro de transferência de carga ET(30) - Dimroth-Reichardt (esquerda) em função do parâmetro de polaridade (Δf) - Gráfico de Lippert-Mataga (direita). Fonte: (NATH; et al, 2022).....	37
Figura 8 – Determinação do gap óptico usando plot de Tauc. Fonte:(P MAKULA; et al, 2018).....	38
Figura 9 – Imagem dos grupos benzocalcogenadiazóis e sua principal diferença Fonte: (LIU; et al, 2015).....	41
Figura 10 – Mecanismo e reação do grupo BOX. Fonte: (FRIZON et al., 2020).....	42
Figura 11 – Parte da síntese dos compostos 4b e 4e. Adaptada: (DA SILVA et al., 2023)	46
Figura 12 – Estrutura química dos compostos 4b e 4e com descrição das ligação dos grupos aromáticos e as ramificações que diferenciam os compostos.	46

Figura 13 – Espectros de absorção dos compostos 4b e 4e em $1,1 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ . adaptação (DA SILVA et al., 2023).....	50
Figura 14 – Espectros de fluorescência dos compostos 4b e 4e em solução com diferentes solventes em $1,1 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ . adaptação (DA SILVA et al., 2023)	51
Figura 15 – Diagrama de Lippert-Mataga para os compostos 4b (em vermelho) e 4e (em preto).	54
Figura 16 – Grafico de Dimroth-Reichardt mostrando o deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$) em função do parâmetro ET(30).	55
Figura 17 - Comparação dos dois parâmetros solvatocromicos, escalas ET(30)N e Δf em função do deslocamento de Stokes para o compos 4b (Superior) e 4e (inferior).....	56
Figura 18 – Curvas de decaimento de fluorescencia resolvida no tempo obtidas com excitação em 401 nm e coleta de fluorescência nos comprimentos de ondas máximos de emissão de cada fluoróforo em diferentes solventes.....	57
Figura 19 – Espectros de absorção e fluorescência normalizados para os compostos de 4b e 4e em fase sólida (filmes).....	61
Figura 20 – Curva de decaimento de fluorescencia resolvida no tempo com excitação em 401 nm para filmes dos compostos 4b com coleta de emissão em 525 nm (decaimento em 495 nm não foi mostrada pois há sobreposição visual) e 4e (coleta de emissão em 519 nm).	62
Figura 21 – Curva de Tauc com a extrapolação tangente para determinar o <i>gap</i> óptico dos materiais estudados.....	63
Figura 22 – Voltamograma dos filmes dos compostos 4b e 4e.....	63

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Deslocamento Stokes em função da polaridade dos solventes para 4b e 4e	52
Tabela 2 – Propriedades fotofísicas do 4b em diferentes solventes	58
Tabela 3 – Propriedades fotofísicas do 4e em diferentes solventes	59
Tabela 4 – Propriedades fotofísicas dos filmes dos cristais líquidos 4e e 4b.....	60
Tabela 5 – Propriedades eletroquímicas e ópticas dos compostos 4b e 4e em filmes	64

Lista de abreviaturas e símbolos

ϵ ou α	Absortividade molar
$\bar{\nu}$	Comprimento de onda recíproco
ν	Frequência
Δf	Parâmetro de polaridade do solvente
$\Delta\bar{\nu}$	Deslocamento Stokes
$\int PLd\lambda$	Área abaixo da curva do espectro de emissão
μ_E	Momento de dipolo do estado excitado
μ_G	Momento de dipolo do estado fundamental
4a	4,7-bis((1-(dodeciloxi)-3-etinilbenzeno)eter)[2,1,3]benzoxadiazol
4b	4,7-bis((4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etinil)[2,1,3]benzoxadiazol
4c	4,7-bis((3-(dodeciloxi)fenil)etinil)[2,1,3]benzoxadiazol
4d	4,7-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etinil)[2,1,3]benzoxadiazol
4e	4,7-bis((4-(dodeciloxi)-3-nitrofenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol
4f	4,7-bis((6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)etinil)[2,1,3]benzoxadiazol
4g	4,7-bis((4-(4-dodecilpiperazin-1-il)fenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol
AFM	Microscopia de força atômica
A_i	Fator pré-exponencial
AO	Absorção óptica
BO	Benzoxadiazole
BOX	2,1,3 Benzoxadiazol
BSe	Benzoselenadiazol
BT	Benzotiadiazol

BTD	2,1,3-benzothiadiazole
CIS	Cruzamento Intersistemas
CLs	Cristais líquidos
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E _g	<i>gap</i> óptico
ET(30)	Medida da polaridade relativa do solvente
h	Constante de Planck
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I(t)	Intensidade de fluorescência
IC	Conversão interna
ICT	Transferência de carga intramolecular
IRF	Função de resposta do instrumento
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
IV	Infravermelho
L	Caminho ótico
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
n	Índice de refração
N	Nemática
ns	Nanosegundos
OPVs	Células fotovoltaicas orgânicas
POM	Microscopia de luz polarizada
S ₀	Estado fundamental singleto
S ₁	Estado excitado singleto
SCE	Calomelano saturado

SmA	Esmética A
SmC	Esmética C
T ₁	Estado tripleto
TCSPC	<i>Time Correlated Single Photon Counting</i>
TGA	Termogravimentria
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria Cíclica
Vis	Visível
λ	Comprimento de onda
τ_i	Tempo de vida do estado excitado
ϕ_M	Eficiência quântica do material
ϕ_{ref}	Eficiência quântica da referência
k_r^S	Taxa de decaimento radiativo
k_{nr}	Taxa de decaimento não radiativo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - FOTOFÍSICA MOLECULAR.....	20
2.1 DESLOCAMENTO DE STOKES ($\Delta\nu$)	29
2.2 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO (T)	30
2.3 EFICIÊNCIA QUÂNTICA (ϕ).....	31
2.4 SOLVATOCROMISMO	32
2.5 DESLOCAMENTO DE STOKES ($\Delta\nu$) E O PARÂMETRO DE POLARIDADE DO SOLVENTE.....	35
2.6 CÁLCULO DO GAP ÓPTICO (EG)	37
2.7 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO VALOR DO HOMO E O LUMO	38
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
4. OBJETIVOS.....	45
4.1 OBJETIVO PRINCIPAL	45
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
5. MATERIAIS, MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	46
6. RESULTADOS	49
6.1 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE 4B E 4E EM FUNÇÃO DO SOLVENTE	49
6.2 FILMES 2,1,3-BENZOXADIAZOLE 4B E 4E	59
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	65
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	67
APÊNDICE	69

1. INTRODUÇÃO

Nesse trabalho de conclusão de curso são apresentados alguns resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento de projetos de iniciação científica. Também são discutidos conceitos físicos fundamentais referentes às técnicas de caracterização fotofísica de compostos orgânicos conjugados. Quanto aos resultados optamos por apresentar as contribuições do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos & Fotofísica de Materiais no estudo de derivados de Benzoxadiazol (BOX) que resultaram no artigo científico (DA SILVA et al., 2023) publicado na revista *Liquid Crystals* (Anexo 2).

O Benzoxadiazol (BOX) é um composto químico que pertence a uma classe de compostos heterocíclicos contendo um anel de benzeno fusionado a um anel de oxadiazol. O oxadiazol é um anel de cinco membros que contém dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio. Os benzoxadiazóis podem ser usados em várias aplicações, como materiais fluorescentes, compostos farmacêuticos, corantes e na síntese de outros compostos heterocíclicos em virtude de sua alta estabilidade térmica e fotoestabilidade e elevado rendimento quântico. Esse tipo de compostos tem sido amplamente utilizado na confecção de estruturas do tipo D-A-D para as quais é possível, por exemplo, modular os níveis de energia HOMO/LUMO. A afinidade eletrônica do oxigênio do oxidiazol faz da BOX um bom aceitador de elétrons. Os blocos de moléculas orgânicas conjugadas doador-aceptor-doador (D-A-D) são sistemas químicos que combinam dois segmentos doadores de elétrons ligados covalentemente a um bloco aceitador de elétrons em uma única estrutura conjugada, permitindo assim a transferência de carga e exibindo propriedades fotofísicas e eletrônicas únicas. Devido à capacidade desses compostos de doar e aceitar elétrons, eles podem ser utilizados como materiais semicondutores para transportar cargas

eletrônicas em dispositivos eletrônicos como por exemplo os OLEDs, células solares orgânicas, sondas fluorescentes e fotocatalizadores (DA SILVA et al., 2023)

Na publicação apresentada por DA SILVA et al. foram apresentadas propriedades fotofísicas e líquido cristalinas de compostos luminescentes baseados no heterocíclico 2,1,3-benzoxadiazol sintetizados pelo grupo do professor André Alexandre Vieira do Instituto de Química da Universidade Federal de Bahia. Os derivados de 2,1,3-Benzoxadiazóis (BOX) assim como os 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) têm sido utilizados na confecção de estruturas do tipo D-A-D. Essas estruturas combinam dois seguimentos doadores (D) de elétrons ligados covalentemente ao bloco aceitador (A) de elétrons permitindo a transferência de carga e exibindo propriedades fotofísicas e eletrônicas únicas. No oxidiazol a afinidade eletrônica do oxigênio faz da BOX um bom aceitador de elétrons. Devido à capacidade desses compostos de doar e aceitar elétrons, eles podem ser utilizados como materiais semicondutores para transportar cargas eletrônicas em dispositivos eletrônicos como os OLEDs, células solares orgânicas, sondas fluorescentes e fotocatalizadores. A incorporação de diferentes substituintes e modificações estruturais nesses compostos pode ser usada para ajustar suas propriedades e otimizar seu desempenho em aplicações específicas (DA SILVA et al., 2023). Os compostos apresentaram a banda de absorção de menor energia variando entre 350 e 520 nm atribuída à transição π - π^* com coeficiente de absorção entre 25000-66000 $\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Mudanças na posição do máximo no espectro de emissão também foram observadas assim como no valor de eficiência quântica de fluorescência que ocorreu entre 0,30 e 0,55 usando sulfato de quinina como padrão. O tempo de vida (tempo de permanência da molécula no estado excitado) apresentou perfil mono exponencial resultando em um único valor de tempo para cada composto o qual variou entre 3,08 e 4,34 ns. A nossa contribuição neste artigo inclui o estudo do comportamento solvatocrômico para dois compostos: 4,7-bis((4-((2-

etilhexil)oxi)fenil)etnil) [2,1,3] benzoxadiazol 4b (não líquido cristalino com duas ramificações em cada um dos dois grupos doadores) e 4,7-bis((4-(dodeciloxi)-3-nitrofenil)etnil) [2,1,3] benzoxadiazol 4e (com comportamento líquido cristalino e uma única ramificação em cada um dos dois grupos doadores) os quais serão detalhados nesse trabalho de conclusão de curso. Assim, além dos dados referentes à nossa participação na publicação do artigo, nesse trabalho será apresentada a parte inédita que se refere ao perfil do deslocamento Stokes em função da polaridade e do parâmetro $Et(30)$ normalizado. Também será apresentado o estudo fotofísico destes dois compostos em filme depositados via *casting*.

Conforme mencionado incluímos o cálculo da energia de *gap* e dos orbitais HOMO e LUMO dos compostos 4b e 4e na forma de filme considerando a aplicabilidade destes materiais cristalinos líquidos baseados em derivados de BOX em camadas fotoativas de células solares. Por exemplo, nas células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) faz-se um empilhamento de camadas fotoativas sobre substrato transparente recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) e por fim são depositados os condutores metálicos. A camada foto ativa absorve a luz promovendo as transições eletrônicas formando o par elétron-buraco ou éxciton. Para que a captação de energia seja efetiva deverá haver a dissociação do éxciton e a migração das cargas (positivas e negativas) ao eletrodo e contra-eletrodo. Grande parte do desenvolvimento de células solares orgânicas está baseada em melhorar a formação dos portadores de carga, evitar que haja recombinação, garantir a migração das cargas e uma coleta eficiente. Os dispositivos de bicamada são construídos intercalando material doador e aceitador de elétrons entre o cátodo e anodo. Esses materiais sobrepõem seus orbitais moleculares ocupado (HOMO) e desocupado (LUMO) formando uma heterojunção de doador aceitador de elétrons que favorece a transferência de carga (CURCIO, 2022). Dentre as propriedades requeridas para esses materiais estão os

valores de HOMO e LUMO compatíveis com os contra eletrodos e outras moléculas constituintes das multicamadas, alto coeficiente de absorção molar e elevado tempo de permanência no estado excitado a fim de permitir a separação das cargas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - FOTOFÍSICA MOLECULAR

Destaca-se que a natureza e a força das interações soluto-solvente podem influenciar nas propriedades químicas, físicas e termodinâmicas das soluções formadas (aqui nossa maior preocupação é com as propriedades fotofísicas). As interações entre soluto-solvente que participam do mecanismo de solvatação podem ser divididas em duas categorias: interações específicas e interações não específicas (REICHARDT, 2003).

As “interações específicas” ocorrem devido às forças eletrostáticas ou ligações de hidrogênio, havendo afinidade altamente direcional para grupos funcionais específicos nas moléculas do soluto e solvente. Nas Ligações de Hidrogênio, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo, como oxigênio, nitrogênio ou flúor, forma uma ponte de hidrogênio com outro átomo eletronegativo na molécula de solvente, sendo especialmente comum quando há grupos OH (hidroxila) ou NH (amino) na molécula do soluto e no solvente. As Interações Iônicas ocorrem quando íons positivos (cátion) e íons negativos (ânion) presentes na substância dissolvida interagem com moléculas solventes polares que têm uma carga oposta, sendo essenciais para solvatação de sais iônicos.

As “interações não específicas” da solvatação são mais fracas e ocorrem de forma generalizada entre o soluto e o solvente, sem depender de grupos funcionais específicos. São predominantemente interações de natureza dipolo-dipolo e forças de dispersão de London.

A interação Dipolo-Dipolo ocorre entre os momentos de dipolo elétrico permanente das moléculas do soluto e do solvente. O momento de dipolo elétrico (mesmo para moléculas neutras) representa o grau de separação de cargas elétricas na estrutura molecular e depende da diferença de eletronegatividade e da geometria. O momento de dipolo elétrico da molécula é resultado da soma dos vetores polaridade de todas as ligações

atômicas, " $\mu = qd$ " onde "q" é a carga e "d" é a distância intermolecular. O termo polaridade química está diretamente relacionado ao momento dipolar da molécula.

As Forças de Dispersão de London (ou Forças de Van der Waals) são forças atrativas temporárias que podem ocorrer entre quaisquer moléculas, independentemente da polaridade. Elas surgem devido a flutuações nas nuvens eletrônicas das moléculas, gerando dipolos instantâneos com interações atrativas. O momento de dipolo induzido $\mu_i = \alpha E$ depende da polarizabilidade α da molécula e do campo elétrico E ao qual ela estará sujeita (REICHARDT, 2003).

Para descrever a solvatação de forma macroscópica são utilizados modelos que consideram os cromóforos como dipolos permanentes centrados em uma cavidade esférica e dispersos no solvente que é representado por uma matriz contínua com constante dielétrica (ϵ), momento de dipolo (μ) e o índice de refração (n). Os efeitos do solvente são expressos através de um campo elétrico médio provocado pelo solvente sobre o cromóforo. Nesses modelos são consideradas apenas as interações não específicas entre os momentos de dipolo do soluto e do solvente e as polarizabilidades.

Quando a interação soluto-solvente ocorre em nível microscópico, há necessidade de saber organização de todas as moléculas do sistema (estrutura espacial descontínua). Sendo então necessário considerar a natureza estatística do líquido e outras forças de interações específicas como ligações de hidrogênio, forças de interação colombiana, forças de interação envolvendo doadores e receptores de pares de elétrons e força de interação direcional, indutiva e dispersão (VALEUR, 2001).

O estudo da interação soluto-solvente (solvatocromismo) nas propriedades fotofísicas de cromóforos/fluoróforos é objeto de extensivo estudo. Já sabemos que os cromóforos apresentam propriedades fotofísicas intrínsecas que chamamos de intramoleculares, mas quando na presença de outras moléculas dizemos que ocorrem

processos bimoleculares. Em alguns casos as moléculas do próprio solvente podem influenciar nos processos intramoleculares e também atuarem nos processos bimoleculares. As mudanças na energia de solvatação em função da polaridade do solvente podem influenciar nas propriedades fotofísicas dos cromóforos causando alterações no espectro de absorção e fluorescência. Em geral, na presença de solventes mais polares o máximo de absorção do cromóforo ocorrerá em comprimento de onda mais curto/ mais energético (deslocamento para o azul) conhecido como deslocamento hipsocrômico. Em solventes menos polares o máximo ocorre em comprimento de onda mais longo (deslocamento para o vermelho) e esse efeito é conhecido como deslocamento batocrômico. O efeito da polaridade do solvente também pode modificar a intensidade de absorção aumentando ou diminuindo o coeficiente de absorção molar (efeito hipercrômico ou hipocrômico respectivamente). Também podem influenciar na forma dos espectros, sendo o “alargamento homogêneo” devido à existência de um conjunto contínuo de subníveis vibracionais em cada estado eletrônico e o “alargamento não homogêneo” resultante de flutuações na estrutura devido a camada de solvatação ao redor do cromóforo. Além desses efeitos devidos às interações não específicas pode haver outras interações específicas como formação de ligações de hidrogênio, processos de transferência de energia e/ou carga entre soluto e solvente (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).

Definir a polaridade de solventes é uma questão complexa e existem atualmente várias escalas de polaridade para os mesmos, construídas empiricamente utilizando-se diferentes técnicas de caracterização. Em 1958, Kosower construiu uma escala (escala Z) de polaridade de solventes baseada no deslocamento do máximo de absorção do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridino. Em 1963 Dimroth e Reichardt propuseram uma escala empírica de polaridade de solventes que recebeu o nome de ET(30) e foi construída medindo-se a energia de transição molar (ET em kcal/mol) para o corante 2,6-difenil-4-

(2,4,6-trifenil-1-piridino)-1-fenolato, conhecido como Betaína de Reichardt (B30) (Apêndice 1), que possui um forte solvatocromismo (CERÓN-CARRASCO, 2014; REICHARDT, 2003).

Atualmente muitos compostos com propriedades fotofísicas têm sido estudados a fim de serem utilizados como sonda para quantificar a polaridade de solventes (novas escalas) algumas vezes em micro localizações como dentro de células ou organelas específicas. Utilizar escalas de polaridade já reconhecidas na literatura permite revelar informações relevantes sobre novos compostos. Essas informações são valiosas para o desenvolvimento de materiais com aplicações em fotônica, sensores ópticos e outras áreas relacionadas à ciência de materiais e química fotofísica.

Na fotofísica, a absorção é uma propriedade de alguns materiais que tem interação da luz com a matéria. De acordo com (VALEUR, 2001) quando a luz incide nesses materiais, ocorre uma transição eletrônica na qual o elétron transita de um orbital molecular ocupado para um orbital mais energético que esteja desocupado. Com isso, a molécula que possuía o arranjo eletrônico de estado fundamental passa a ter energia de estado excitado. A transição eletrônica ocorre devido à energia associada a um comprimento de onda (λ) discreto de luz incidente no material (LAKOWICZ; MASTERS, 2008). A energia do fóton/luz ($E = hc/\lambda$) em qualquer região do espectro eletromagnético (incluindo ultravioleta e visível) é dada pela constante de Planck multiplicada pelo valor da frequência. Logo, quando a luz incide em uma molécula em ressonância com os elétrons, promove uma transição eletrônica para o estado excitado, e, no momento que esse elétron retorna para o estado fundamental é emitido luz que é denominada fluorescência (DA SILVA, PCV, 2015).

A absorvância é um fator muito importante para os estudos da fotofísica, sendo o espectro obtido através da espectroscopia de absorção. A intensidade da absorção é

diretamente proporcional à quantidade de moléculas capazes de absorverem luz e à eficiência de uma molécula em absorver em certo comprimento de onda (LAKOWICZ; MASTERS, 2008); (VALEUR, 2001). Ressalta-se que a medida de intensidade de absorção na maioria dos equipamentos deve ser menor que 1 (u.a.), pois acima deste valor ocorre o desvio de linearidade conforme a lei de Lambert-Beer:

$$A = c.L.\varepsilon(\lambda) \quad \text{Equação 1}$$

Onde A é o máximo de absorção, $\varepsilon(\lambda)$ é a absorvidade molar que depende do comprimento de onda, c é a concentração e L é o caminho ótico percorrido pelo feixe de luz. Medindo-se a absorbância para várias concentrações e com base nesta equação é possível determinar o coeficiente de absorção molar. A Lei de Lambert-Beer garante que exista uma linearidade para o máximo de absorção igual a 1 como é demonstrado na Figura 1. Existem alguns outros fatores que influenciam na absorção conforme será mostrado.

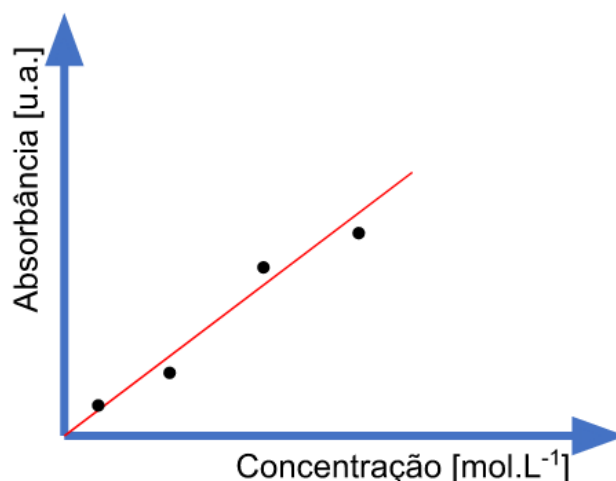


Figura 1 – Característico da curva analítica da Lei de Lambert Beer.

O princípio da espectroscopia de fluorescência consiste em usar um fluorímetro que pode fazer análise dos materiais em solução ou na forma de filme obtendo-se assim os seus espectros de emissão (EM). É possível ver o esquema de um desses equipamentos na Figura 2.

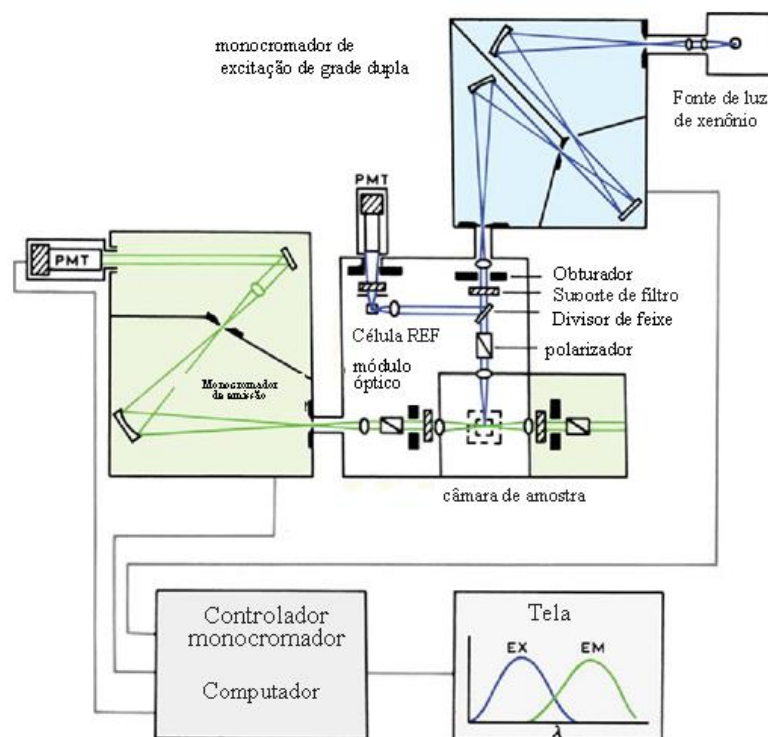


Figura 2 – Esquema de um fluorímetro que apresenta o feixe luz irradiada a 90 graus fotodetector, que captura os ftons emitidos pelo material. Adaptado de: (LAKOWICZ; MASTERS, 2008)

São usados filtros para poder selecionar os comprimentos de ondas para excitar a amostra. Os dados são obtidos com o auxílio de um software que permite gerar um espectro de fluorescência representando a intensidade em função do comprimento de onda emitido (FILARDI, 2016); (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).

A eficiência quântica usando o método comparativo das amostras foi determinada pelo método comparativo utilizando a Cumarina 6 em etanol (

Anexo 1) como padrão de referência, que possui um rendimento quântico de 0,78. Essa técnica envolve a medição da intensidade da fluorescência emitida pela substância em relação à intensidade da fluorescência emitida pelo padrão de referência quando excitada pela mesma fonte de energia. Também leva em consideração a absorbância da amostra e do padrão de referência no comprimento de onda de excitação, ambas medidas utilizando o mesmo equipamento.

A Fotoluminescência é um processo de emissão radiativa que ocorre na faixa do espectro eletromagnético podendo ocorrer desde o ultravioleta próximo ao infravermelho próximo (UV-Vis-IV próximo). A molécula no estado de energia fundamental (desativado) terá os elétrons ocupando os orbitais de mais baixa energia. Quando há radiação incidente em um material, a absorção de energia promoverá transições eletrônicas e os elétrons dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO) (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) transitam para o orbital desocupado de menor energia (LUMO) (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Em seguida poderá haver o retorno ao estado fundamental com emissão de luz (VALEUR, 2001). Estão compreendidos como processo de fotoluminescência a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência é caracterizada pela conservação do momento do spin no processo de ativação até a desativação dos estados eletrônicos (os spins se mantêm no estado singleto em todo o processo) e o tempo de vida próximo a 10 ns. Já na fosforescência não existe conservação do momento do spin de maneira que há um cruzamento inter-sistemas (CIS). Logo, o elétron sai do estado fundamental singleto S_0 para um estado excitado singleto S_1 e, nesse momento ocorre o CIS indo para um estado tripleto, gerando uma mudança na orientação do spin. Nesse processo é possível observar que o estado tripleto (T_1) é menos energético que o singleto

S1. A fosforescência ocorre na desativação do estado tripleto da molécula e seu retorno ao estado singlete (S_0) (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).

A fotoluminescência é um fenômeno radiativo que ocorre no processo de desativação energética das moléculas, que estavam no estado excitado. Quando o elétron retorna para o orbital característico do estado fundamental (de menor energia), uma parte da diferença entre a energia do estado excitado e do estado fundamental será emitida em forma de fóton (luz) e outra parte será dissipada por vibração (VALEUR, 2001). Toda a dinâmica mencionada anteriormente pode ser bem compreendida pelo diagrama de Jablonski (Erro! Fonte de referência não encontrada.).

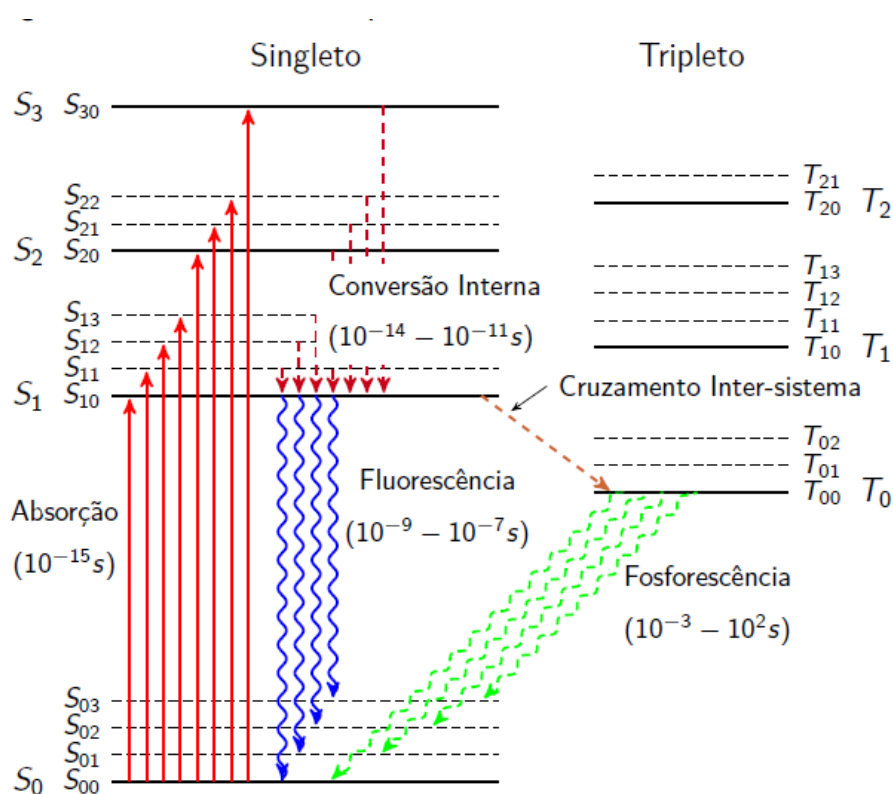


Figura 3 - Diagrama de Jablonski (FILARDI, 2016).

É possível observar através do processo de ativação e de desativação que o elétron não necessariamente ocorre do fundo da banda (S_1) para o fundo da banda (S_2). Ele pode ir

para alguns estados intermediários possíveis, chamados de estados vibracionais, uma vez que o material perde energia de maneira cinética, ou seja, de maneira não radiativa, indo para o fundo da banda (LAKOWICZ; MASTERS, 2008). Nota-se então que para a fotoluminescência os comprimentos de onda serão menores para a absorção do que para a emissão. Isso ocorre porque existem transições eletrônicas nos estados vibracionais, onde os comprimentos de onda na emissão são menos energéticos (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Este fenômeno é chamado de deslocamento de Stokes (FILARDI, 2016).

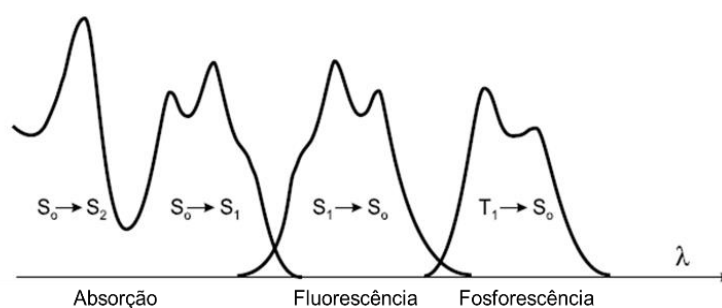


Figura 4 - Espectros característicos para a fotoluminescência relacionando-se com o comprimento de onda esperado. Adaptada de (VALEUR, 2001).

Normalmente a fluorescência ocorre em compostos que apresentam anéis aromáticos na sua estrutura ou em compostos acenos, que apresentam ligações duplas alternadas, os caracterizando como conjugados. Um exemplo de elemento que apresenta fluorescência no nosso dia a dia é o quinino que pode ser encontrado na água tônica. Observa-se a fluorescência desse composto quando se encontra exposto ao sol em um recipiente de vidro, onde ele irá adquirir uma cor levemente azulada (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).

2.1 Deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$)

A partir dos espectros de absorção e de fluorescência é calculado o deslocamento Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) (Figura 5), ou seja, a diferença entre o comprimento de onda recíproco obtido no máximo dos espectros de absorção e emissão, dado por:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{AO} - \bar{\nu}_{PL}. \quad \text{Equação 2}$$

Onde $\bar{\nu}$ é o comprimento de onda recíproco, dado por, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, em cm^{-1} .

Nota-se que a absorção está relacionada a comprimentos de ondas menores que o da emissão, e isso ocorre devido à relaxação de energia nos estados vibracionais (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) (VALEUR, 2001).

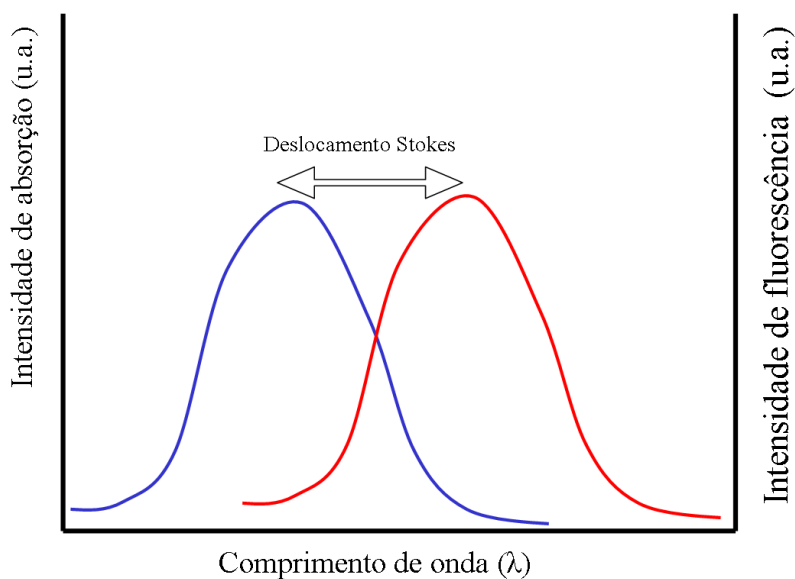


Figura 5 – Representação do deslocamento Stokes. Fonte: O autor.

2.2 Tempo de vida do estado excitado (τ)

O tempo de vida do estado excitado é determinado medindo-se da curva de decaimento de fluorescência resolvida no tempo com o uso do equipamento TCSPC. Na técnica de contagem de fótons isolados com correlação temporal TCSPC (*Time Correlated Single Photon Counting*) é feita a excitação da amostra com pulsos de fótons de excitação que são correlacionados temporalmente com os fótons emitidos pela amostra. A curva de decaimento exponencial da população excitada pode ser ajustada pela Equação 3 (VALEUR, 2001):

$$I(t) = \sum_i^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo $I(t)$ é a intensidade de fluorescência, A_i é o fator pré-exponencial que indica a contribuição percentual de cada evento temporal e τ_i é o tempo de vida do estado excitado.

2.3 Eficiência quântica (ϕ)

A eficiência quântica de fluorescência é dado pela razão entre os números de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. No entanto, quando não se pode calcular o número de fótons é possível partir dos espectros de absorção e emissão para calcular a eficiência quântica de fluorescência (ϕ_M) por um método comparativo, no qual se utiliza um material de referência para calcular a eficiência quântica de fluorescência. Neste caso

usa-se a

$$\phi_M = \phi_{ref} \cdot \left(\frac{(\int PLd\lambda)_M}{1-10^{-AOM}} \right) \cdot \left(\frac{1-10^{-AO_{ref}}}{(\int PLd\lambda)_{ref}} \right) \cdot \left(\frac{n_M^2}{n_{ref}^2} \right)$$

Equação 4 (VALE, 2015):

$$\phi_M = \phi_{ref} \cdot \left(\frac{(\int PLd\lambda)_M}{1-10^{-AOM}} \right) \cdot \left(\frac{1-10^{-AO_{ref}}}{(\int PLd\lambda)_{ref}} \right) \cdot \left(\frac{n_M^2}{n_{ref}^2} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde ϕ_M é a eficiência quântica do material, ϕ_{ref} é a eficiência quântica da referência, (AO) é a absorção óptica no comprimento de onda de excitação, $\int PLd\lambda$ é a área abaixo da curva do espectro de emissão e (n) é o índice de refração do solvente que o respectivo material está diluído. ϕ_{ref} é conhecido na literatura para alguns compostos com por exemplo para Quinina, Rodamina B, Fluoresceína e Cumarina. ϕ_{ref} é 78% para a Cumarina em etanol (PERRUCCI, 2023).

A eficiência quântica da fluorescência (ϕ_M) pode ser representada pela razão entre a taxa de desativação radiativa do estado singleto (k_r^s) e a soma deste processo com os demais processos de desativação não radiativos (k_{nr}) conforme a seguinte equação:

$$\phi_M = \frac{k_r^s}{(k_r^s + k_{nr})} = k_r^s \tau_s \quad \text{Equação 5}$$

Sendo o tempo de vida do estado excitado singleto (τ_s) descrito por:

$$\tau_s = \frac{1}{(k_r^s + k_{nr})} \quad \text{Equação 6}$$

Determinando experimentalmente o tempo de vida do estado excitado singleto (τ_s) com a técnica TCSC (que será apresentada em detalhes adiante), e calculando a eficiência

quântica usando o método comparativo, é possível estimarmos a taxa de decaimento radiativo k_r^s e não radiativo k_{nr} usando:

$$k_r^s = \frac{\Phi_F}{\tau_s} \quad \text{Equação 7}$$

$$k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau_s} \quad \text{Equação 8}$$

2.4 Solvatocromismo

A polaridade, assim como outras características químicas e físicas do meio, afeta as propriedades fotofísicas de um fluoróforo. No entanto é extremamente complicado definir quais efeitos acontecem, pois normalmente há uma combinação de mais de um efeito, tais como: polaridade e viscosidade do solvente, taxa de relaxação, mudança conformacional dos fluoróforos, transferência de interna carga, transferência de prótons e reações do estado excitado, interação fluoróforo-fluoróforo (como formação de excímeros, exciplexos) e mudanças nas taxas de decaimento radiativo e não radiativos e rigidez local do meio.

A radiação emitida pelos fluoróforos ocorre em comprimentos de onda maiores do que a radiação absorvida devido a uma série de processos dinâmicos durante o estado excitado. O solvente pode participar desses processos dinâmicos contribuindo não somente com o tempo que o cromóforo se acomoda à configuração estável do estado excitado, mas também com o valor energético desse estado. Havendo o processo de “relaxação do solvente” são esperadas mudanças na forma espectral e/ou da posição energética dos máximos de emissão e absorção.

A Figura 6 exibe um Diagrama de Jablonski mostrando a mudança dos níveis energéticos do estado excitado devido a relaxação do solventes mais e menos polares.

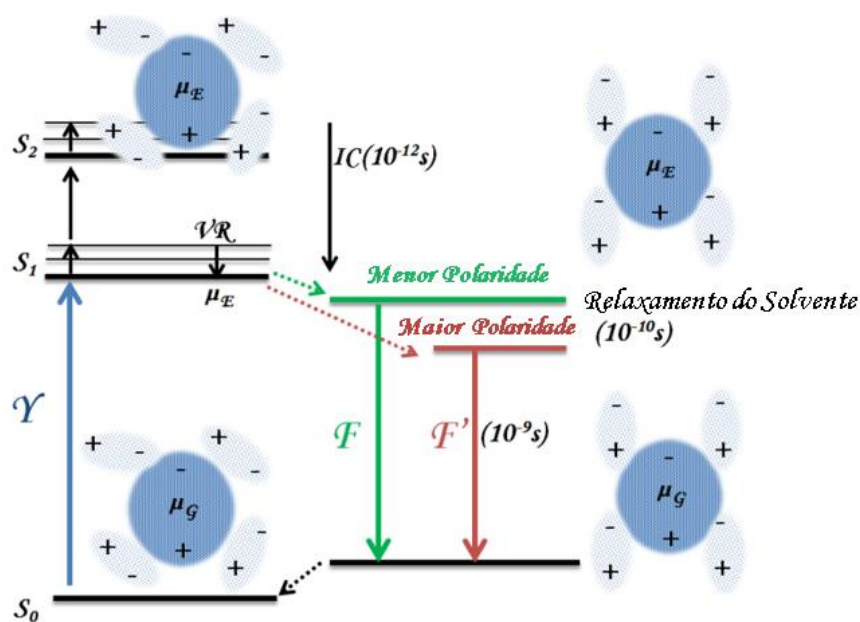


Figura 6 – Diagrama de Jablonski, e efeitos da polaridade no processo de desativação do fluoróforo. Adaptada de (YEH et al., 2014).

Conforme mostrado na Figura 6 os cromóforos no estado excitado exibem maior momento de dipolo (μ_E) em relação ao momento de dipolo do estado fundamental (μ_G). A reorientação dos dipolos do solvente ocorre em virtude dessa mudança no momento de dipolo do fluoróforo excitado. Assim, nos solventes mais polares haverá uma maior perda de energia em virtude do processo de “relaxação dos dipolos do solvente” (perdas não radiativas) e conseqüentemente a energia de emissão será deslocada para a região do vermelho (*red shift*). O processo de “relaxação do solvente” também afeta o tempo de permanência da molécula no estado excitado pois muda a taxa de decaimento não radiativo (VALEUR, 2001).

Inicialmente consideramos a molécula no estado fundamental (S_0) rodeada por moléculas do solvente em um equilíbrio dinâmico (solvatação). De acordo com o princípio de Franck-Condon os núcleos de um cromóforo permanecem imóveis durante a transição

eletrônica de absorção, uma vez que se trata de um processo muito rápido da ordem de femtossegundos (10^{-15} s). Em contraste, mesmo nesse intervalo temporal tão curto, os elétrons no cromóforo podem se distribuir gerando um dipolo de estado excitado. Os processos de relaxação vibracional (VR) e de conversão interna (IC) que ocorrem imediatamente após a absorção são independentes do efeito de “relaxação do solvente”, já que essas transições ocorrem em um período de tempo mais curto (10^{-12} s). Sendo assim, o decaimento radiativo por fluorescência (10^{-9} s) será afetado. O tempo de permanência da molécula no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s permitindo que ocorra a “relaxação do solvente”, um processo não radiativo da ordem de 10^{-10} s. O cromóforo no estado excitado fará então uma transição eletrônica emitindo radiação por fluorescência (10^{-9} s). Finalmente, o solvente relaxa ao redor do cromóforo no estado fundamental, resultando na mínima energia para a interação cromóforo/solvente (REICHARDT, 2003; LAKOWICZ; MASTER, 2008).

2.5 Deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) e o parâmetro de polaridade do solvente

A polaridade do solvente afeta o deslocamento de Stokes (também chamado de deslocamento espectral) do fluoróforo, e, apesar de muitos outros mecanismos também produzirem o mesmo efeito, a $\Delta\bar{\nu} (cm^{-1}) = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + cte$ **Equação 9** de Lippert-Mataga representa uma boa aproximação para o efeito de polaridade que aborda apenas interações inespecíficas. Nesse modelo o fluoróforo ocupa uma cavidade esférica de um meio dielétrico contínuo (homogêneo), onde o efeito do solvente dependerá da magnitude do momento de dipolo relacionada com a distribuição de elétrons e também da orientação dos dipolos do solvente. A polarizabilidade do fluoróforo é desprezada e a direção do vetor momento de dipolo intrínseco do cromóforo nos estados fundamental (μ_G)

é excitado (μ_E) e aponta na mesma direção. Outras interações solvente/fluoróforo tal como pontes de hidrogênio comuns em solventes apróticos ou formação de estados de transferência de carga são desprezadas nesse modelo. Havendo desvios do diagrama de Lippert-Mataga pode indicar a ocorrência desses efeitos (LAKOWICZ; MASTERS, 2008).

A equação de Lippert-Mataga apresenta uma relação linear entre o deslocamento Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) do fluoróforo expresso em cm^{-1} e o parâmetro de polaridade do solvente (Δf) considerando também a mudança no momento dipolar entre o estado fundamental e excitado:

$$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{2\Delta f}{hc a^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + cte \quad \text{Equação 9}$$

Na equação de Lippert-Mataga, a representa o raio da cavidade que o fluoróforo ocupa no solvente (raio de Onsager), μ_E e μ_G são os momentos de dipolo do fluoróforo (expresso em Debye) no estado excitado e fundamental respectivamente, $h=6,6256 \times 10^{-27}$ erg (constante de Planck), $c=3 \times 10^8$ m/s (velocidade da luz no vácuo).

A orientação de polarização do solvente Δf é definida conforme a equação a seguir e depende do índice de refração (n) e da constante dielétrica (ϵ) do solvente:

$$\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad \text{Equação 10}$$

Assim devem ser medidos os comprimentos de onda recíprocos $\bar{\nu}_A$ e $\bar{\nu}_F$ nos máximos dos espectros de absorção e emissão respectivamente, para diferentes solventes (diferentes valores de ϵ , n e Δf). O diagrama de Lippert-Mataga ($\Delta\bar{\nu}$ versus Δf) será obtido plotando o deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) no eixo das ordenadas e a orientação de polarização do solvente (Δf) no eixo das abscissas. A partir da inclinação do ajuste linear

ao gráfico de Lippert-Mataga (Figura 7) pode ser calculada a diferença entre os momentos de dipolo da molécula no estado excitado e fundamental ($\mu_E - \mu_G$), conforme (LAKOWICZ; MASTERS, 2008):

$$\text{inclinação} = \frac{2}{hc a^3} (\mu_E - \mu_G)^2 \quad \text{Equação 11}$$

Construir o gráfico (Figura 7) de Dimroth-Reichardt também permite analisar a influência do parâmetro de transferência de carga ET(30) do solvente no cromóforo em função do deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$). O ET(30) é a medida da polaridade relativa do solvente (

Apêndice 1) e pode revelar a influência nas propriedades espectrais do cromóforo devido à interações de carga, sendo especialmente útil para identificar grupos funcionais relevantes que afetam a estabilidade dos estados excitados.

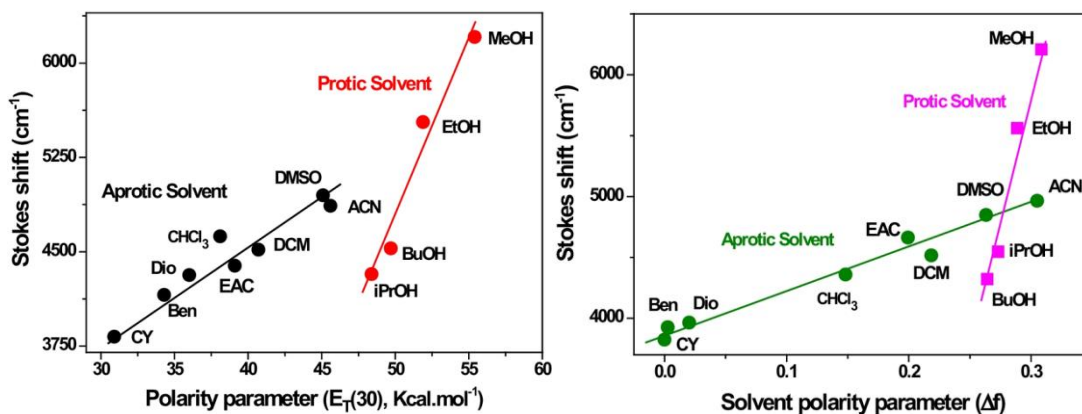


Figura 7 – Deslocamento de Stokes em função do parâmetro de transferência de carga ET(30) - Dimroth-Reichardt (esquerda) em função do parâmetro de polaridade (Δf) - Gráfico de Lippert-Mataga (direita). Fonte: (NATH; et al, 2022)

2.6 Cálculo do *gap* óptico (E_g)

As transições eletrônicas, entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO ocorrem quando a energia do fóton ($h\nu$) incidente é suficiente para superar o nível de Fermi. A energia necessária para essa transição é denominada *gap* óptico (E_g) e é descrita pela Equação:

$$E_g = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 12}$$

Onde h é a constante de Planck ($4,135667 \times 10^{-15}$ eV) e c a velocidade da luz (3×10^8 m/s) no vácuo.

A energia referente ao *gap* óptico (E_g) é calculada a partir do espectro de absorção aplicando a relação de Tauc:

$$(\alpha h \nu)^{1/m} = B(h \nu - E_g) \quad \text{Equação 13}$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a Constante de Planck, ν é a frequência do fóton incidente, m é o índice que depende da natureza de transição eletrônica.

Na Figura 8 a curva proveniente desta equação permite obter o valor de *bandgap* (*gap* óptico) com a extrapolação da porção linear da curva em direção ao eixo x, que contém os valores de energia $h\nu$ remetendo a parte da curva com coeficiente linear constante (QUEIROZ et al., 2018) (J. TAUC; R. GRIGOROVICI; A. VANCU, 1966).

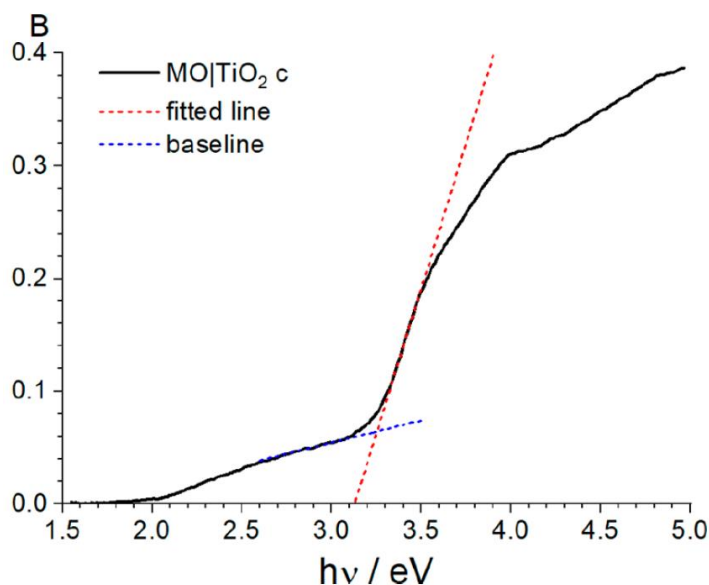


Figura 8 – Determinação do gap óptico usando plot de Tauc. Fonte:(P MAKULA; et al, 2018).

2.7 Método experimental para determinação do valor do HOMO e o LUMO

As propriedades redox dos compostos fluorescentes em filme são obtidas por voltametria cíclica em célula eletroquímica com três eletrodos: um fio de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência, um eletrodo de platina com área de 1cm² como contra-eletrodo e o filme de fluoróforo em substrato de vidro com ITO como eletrodo de trabalho. A solução eletrolítica é composta por ácido acético 0,1 mol/L. O valor do HOMO pode ser calculado a partir do valor do potencial do pico catódico no voltamograma e a LUMO será calculado adicionando o valor do *gap* óptico (obtido no *plot* de Tauc) ao valor de HOMO calculado por voltametria cíclica (ADERNE et al., 2022).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Liu (LIU; et al, 2015), fala sobre a síntese de três compostos entre eles benzocalcogenodiazol que é uma molécula orgânica conjugada com um grupo aceitador/doador. Os átomos dos calcogênios (Figura 9) são O, S e Se, apresentando afinidade e interação eletrônica intra e intermolecular. É considerada uma molécula orgânica conjugada pequena que traz um grande interesse nos estudos, pois tornam-se potenciais materiais para serem aplicados em células solares orgânicas, sensores e memória resistiva de acesso aleatório (RRAM). Normalmente um grupo doador heterocíclico e um grupo aceitador melhora a conjugação da molécula refletindo no desempenho dos dispositivos. Uma categoria de heterociclos utilizados por Liu (LIU; et al, 2015) são os benzocalcogenodiazóis incluindo benzoxadiazol (BO), benzotiadiazol (BT), benzoselenadiazol (BSe). O BO é um aceitador mais forte que o BT e BSe devido a sua afinidade eletrônica do oxigênio. A capacidade do BO de formar estruturas coplanares e quinóides aumenta a estabilidade no ar atmosférico de dispositivos conforme fabricados. BO e Bse apresentam uma maior estabilidade redox, maior Relação I_{on}/I_{of} , ciclo de vida mais longo, *bandgap* menor e menor tensão de operação do que a de BT. O estudo da morfologia da superfície por microscopia de força atômica (AFM) mostra que esses compostos apresentam boas propriedades para fazer filmes. O BO e BT apresentaram domínio de grãos maiores, já o BSe apresentou domínio que mostra que ocorreu agregados em solução. Tem como resultado para os três compostos sintetizados que para a mudança de um único átomo obtêm-se algumas mudanças significativas na absorção de UV, morfologia do filme, empacotamento molecular e desempenho do sistema. O composto conjugado contendo oxigênio permite uma maior planaridade obtendo um empilhamento intermolecular π - π resultante em uma orientação de embalagem frontal mais apertada que

se correlacionou com boas propriedades de transporte de carga. Logo, o BO torna-se uma boa escolha para produção de dispositivos orgânicos de armazenamento de dados multinível (LIU; et al, 2015).

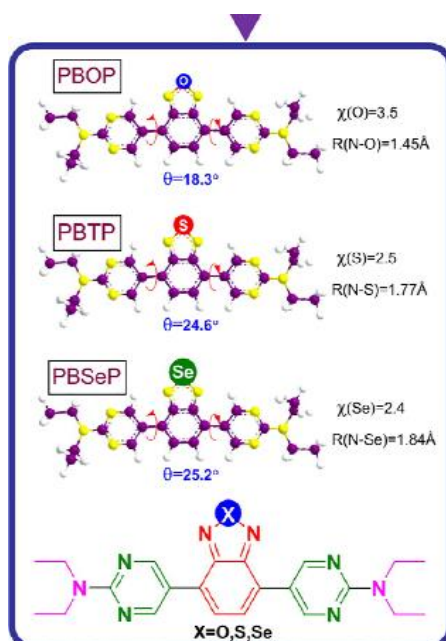


Figura 9 – Imagem dos grupos benzocalcogenadiazóis e sua principal diferença Fonte: (LIU; et al, 2015).

Frizon traz em seu artigo a síntese de novos fluoróforos de compostos orgânicos conjugados contendo 2,1,3-benzoxadiazol (Figura 10), com grupo doador de elétron que são anéis tetrazólicos alquilados, e apresentam máximo de absorção no visível próximo de 419 nm e uma intensa fluorescência verde azulada devido ao oxigênio presente no heterociclo. Usando termogravimetria observou-se que os compostos apresentavam degradação em 300°C e com os estudos eletroquímicos obteve os *gaps* eletroquímicos em 2,48–2,70 eV e o *gaps* ópticos em 2,64–2,67 eV. Nesse trabalho o grupo heterociclo 2,1,3-benzoxadiazol é denominado BOX, também é conhecido como benzofurano, sendo ele o grupo aceitador de elétrons. Coloca-se em evidência o fato de poder usar alguns desse

materiais como fluoróforo em sondas fluorescentes responsivas ao analito como por exemplo a 7-nitro-1,2,3-benzoxadiazol que pode ser usado na detecção de metais pesados e também em cristais líquidos. Para a síntese desses compostos utiliza-se reagentes comerciais, com exceção do tetrahidrofurano que necessita de um grau de pureza HPLC enquanto que os outros usam grau de pureza comercial. A purificação desses compostos é feita por cromatografia em coluna, e cristalização com solventes analíticos e as reações acompanhadas por TLC em sílica gel. Os compostos sintetizados apresentaram uma eficiência quântica de fluorescência de 0,51 a 0,54 em clorofórmio (FRIZON et al., 2020).

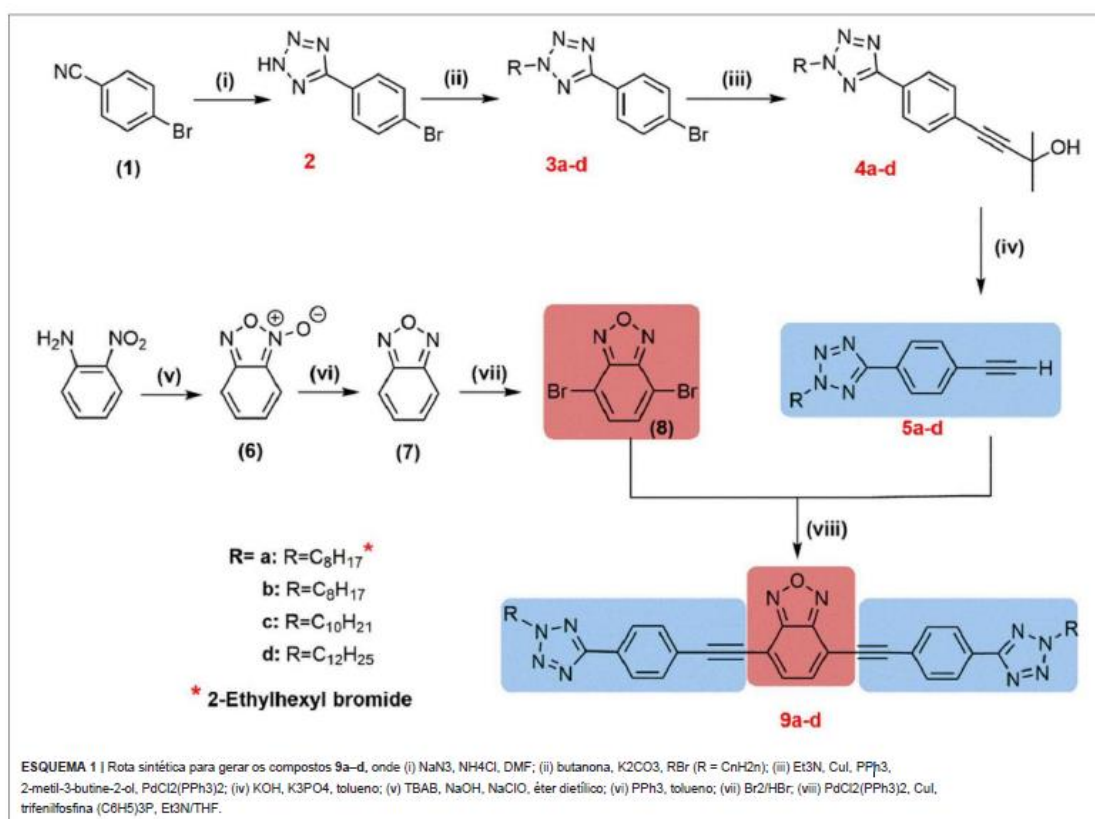


Figura 10 – Mecanismo e reação do grupo BOX. Fonte: (FRIZON et al., 2020).

O artigo de DA SILVA et al., 2023 (alvo desta monografia) estuda um grupo de moléculas denominadas *Benzochalcogendiazoles* que apresentam propriedades doadoras e aceitadoras de elétrons (D-A). Essas moléculas apresentam propriedades fotofísicas em

solução e no estado sólido. Matérias que apresentam essas características são usadas para fabricação de transistores orgânicos de efeito de campo, diodos orgânicos emissores de luz, células fotovoltaicas orgânicas e em sensores quimioterápicos.

Os compostos 2,1,3-benzotiadiazol (BDT) já estão consolidado na literatura, no entanto, os 2,1,3-benzoxadiazóis (BOX) ainda não foram amplamente estudados. Sabe-se que esses compostos apresentam afinidade eletrônica maior que o BDT e apresentam propriedades fotofísicas semelhantes. No artigo de (DA SILVA et al., 2023) é apresentada a síntese com rendimento 44% a 92%. As características mesomórficas e fotofísicas de cristais líquidos (CLs) produzidos com BOX, apresentam a capacidade de emitir luz polarizada, podendo aplicá-los em dispositivos optoeletrônicos. A estabilidade do grupo BOX tem uma relação direta com as propriedades do grupo doador.

Usando as técnicas de caracterização como calorimetria exploratória diferencial (CED), microscopia óptica polarizada (POM), difração de raio-X e análise termogravimétrica foi possível constatar que os compostos 4,7-bis((1-(dodeciloxi)-3-etinilbenzeno)eter) [2,1,3]benzoxadiazol 4a, 4,7-bis((4-(dodeciloxi)-3-nitrofenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4e, 4,7-bis((6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4f e 4,7-bis((4-(4-dodecilpiperazin-1-il)fenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4g são cristais líquidos apresentando mesofases nemática (N), esmética C (SmC) e esmética A (SmA), e tem a forma de bastão. Já os compostos 4,7-bis((4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4b, 4,7-bis((3-(dodeciloxi)fenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4c e 4,7-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etinil) [2,1,3]benzoxadiazol 4d não apresentaram mesomorfismo.

As propriedades fotofísicas dos derivados de BOX foram analisadas em solução de clorofórmio ($M=1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e também na forma de filme fino produzido por *spin coating* obtendo assim os seus respectivos espectros de absorção e emissão. Observou-se

uma semelhança para os espectros dos materiais em solução sendo as bandas de absorção entre 350 e 520 nm e uma faixa de emissão entre 502 a 590 nm. O menor deslocamento de Stokes foi de 86 nm para 4c e 4e, e o maior foi 137 nm para 4g. O efeito doador fez com que o tempo de vida dos compostos tenha sido levemente aumentado nas seguintes ordens: 4e, 4a, 4d, 4g e 4c. As constantes de decaimento radiativo k_r e não radiativo k_{nr} também foram afetadas pelo efeito doador.

Observou-se que os espectros dos filmes sofreram um leve deslocamento batocrômico em relação às suas soluções. É possível observar que para o composto 4e analisado na forma de filme ocorre um deslocamento para o azul na transição de fase no resfriamento da fase esmética A para a fase esmética C classificando ele como cristal líquido.

Os compostos a base de 2,1,3-benzoxadiazol foram analisados em diferentes solventes, sendo eles, heptano, tolueno, tetrahidrofurano, clorofórmio, acetona, acetonil e dimetilformamida com intuito de estudar o efeito solvatocromismo. É notória uma sensível influência do ambiente nas propriedades fotofísicas do fluoróforo devido à influência da polaridade do solvente. Para a absorção temos pequenas mudanças, porém para a emissão apresenta-se uma mudança significativa no efeito batocrômico de acordo com o aumento da polaridade do solvente e a intensidade de fluorescência reduzida com o aumento da polaridade. O composto 4c teve um desvio para a região do vermelho com um aumento da polaridade enquanto que o composto 4g apresentou um maior deslocamento batocrômico com aumento da polaridade. Temos que, para o composto 4b, o valor de k_r diminui com o aumento da polaridade e o deslocamento Stokes aumenta com a mesma. Essa tendência é parecida para o composto 4e. O tempo de vida para 4b e 4e apresentou um decaimento monoexponencial com tempo de vida em nanosegundos (ns).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo principal

O objetivo deste trabalho foi caracterizar as propriedades fotofísicas de duas novas moléculas orgânicas a base de 2,1,3-benzoxadiazol:

- **Composto 4b** - 4,7-bis((4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etnil) [2,1,3]benzoxadiazol que não é líquido cristalino e possui duas ramificações em cada um dos dois grupos doadores
- **Composto 4e** - 4,7-bis((4-(dodeciloxi)-3-nitrofenil)etnil) [2,1,3]benzoxadiazol que apresenta mesofases líquido cristalinas e possui uma única ramificação em cada um dos dois grupos doadores

O estudo foi conduzido nos solventes heptano, tolueno, tetrahidrofurano (THF), clorofórmio (CHCl_3), acetona, dimetilformamida (DMF), diclorometano e acetonitrila (CH_3CN) e em filmes do tipo *casting*.

4.2 Objetivos específicos

- Medir os espectros de absorção e fluorescência;
- Calcular do coeficiente de absorção molar;
- Calcular do deslocamento Stokes;
- Calcular a Eficiência Quântica fluorescência;
- Calcular o *gap* óptico (E_g);
- Calcular os tempos de vida do estado excitado.

5. MATERIAIS, MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Os compostos estudados foram sintetizados conforme descrito nas referências (ZENG, S., et al, 2012) com diferencial na ramificação do anel aromático conforme Figura 11.

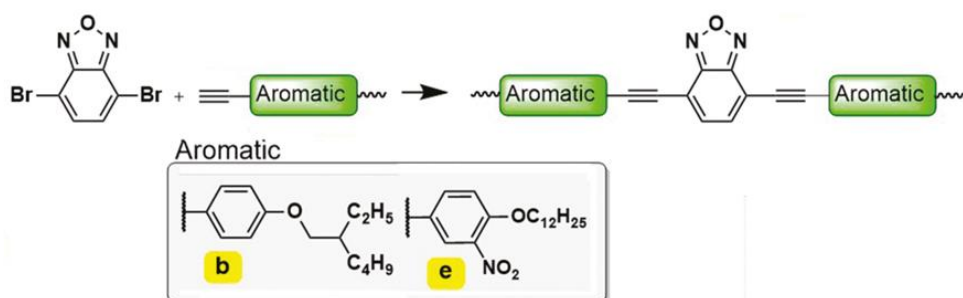


Figura 11 – Parte da síntese dos compostos 4b e 4e. Adaptada: (DA SILVA et al., 2023)

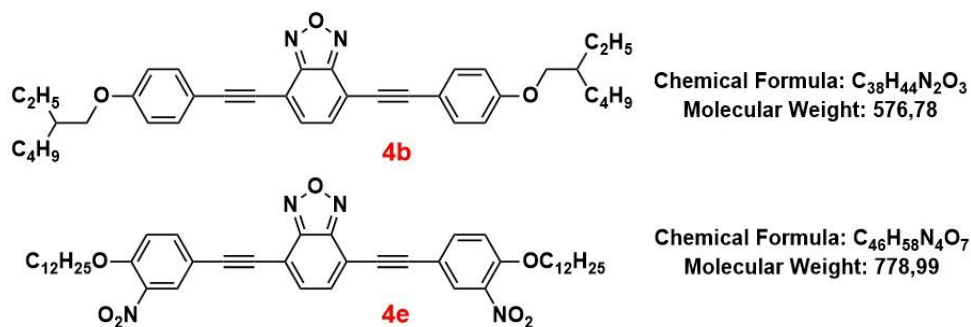


Figura 12 – Estrutura química dos compostos 4b e 4e com descrição das ligação dos grupos aromáticos e as ramificações que diferenciam os compostos.

O produto sólido dos compostos 4b e 4e foi diluído em clorofórmio com concentração de $7,66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8,08 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente. A partir dessas soluções estoque foram preparadas triplicatas das amostras dos compostos 4b e 4e em

todos os solventes com concentração de $1,1(1) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para o estudo das propriedades fotofísicas. Os solventes utilizados foram heptano (C_7H_{16}), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), clorofórmio (CHCl_3), tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CH_2Cl_2), dimetilformamida (DMF), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e acetonitrila (CH_3CN). O volume de solução estoque em cada amostra foi inferior que 1,5% para que a quantidade de clorofórmio da solução estoque não influenciasse nas propriedades das amostras.

Os filmes foram confeccionados sobre substrato de vidro recoberto por ITO (óxido de índio-estanho) pelo método *casting* a partir das “soluções estoque”. Além da caracterização fotofísica também foi feita a voltametria cíclica nos filmes.

Um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu foi utilizado para registrar os espectros de absorção. Os espectros de fluorescência foram registrados em um espectrofluorímetro Shimadzu RF5301pc, e o comprimento de onda de excitação utilizado para as amostras corresponde ao máximo de absorção óptica.

Os decaimentos de fluorescência foram medidos utilizando a técnica de contagem de fótons correlacionado no tempo com o equipamento *FluoTime 200 (PicoQuant)*. A excitação em 401 nm foi produzida por um laser de diodo pulsado com uma largura de pulso de 62 ps e taxas de repetição de 20 e 40 MHz. A emissão de fluorescência foi coletada perpendicularmente ao feixe de excitação e passou por um polarizador ajustado em um ângulo especial. O sistema de detecção incluiu um monocromador e um fotomultiplicador MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50). Os tempos de vida foram determinados através do ajuste das curvas de decaimento da fluorescência, levando em consideração a função de resposta do instrumento (IRF), utilizando o software FluoFit®. Os gráficos de resíduos ponderados e o qui-quadrado reduzido (χ^2) foram utilizados para avaliar com precisão a qualidade do ajuste durante o processo de análise. Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente.

A Voltametria Cíclica foi utilizada para estimar o potencial de oxidação (Eox) HOMO, além do diagrama completo de bandas de energia. Os experimentos de Voltametria Cíclica (CV) foram realizados em uma célula de três eletrodos composta por um eletrodo de trabalho (amostra) de platina (contra eletrodo inerte), e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) (usados para controlar o potencial com relação ao eletrodo de trabalho), delimitando uma faixa de varredura de -1,5 a 1,5 V e com uma taxa de varredura de 20 mV/s utilizando o equipamento Solartron 1286. O eletrólito de suporte utilizado foi ácido acético 0,1 mol/L. As medições foram realizadas em filmes de deposição preparados através da adição de 400 microlitros do composto em solução de clorofórmio (2,5 g/l) sobre uma área de 175,16 mm² para o filme 4b e de 167,06 mm² para o filme 4e. A área foi delimitada com fita adesiva e medida com um paquímetro com resolução de 0,05 mm em substrato (vidro revestido com ITO com 1,1 mm, resistência superficial de 10 Ω/quadrado).

6. RESULTADOS

Apresentam-se aqui os resultados obtidos utilizando técnicas de caracterização fotofísica. A base dos resultados são os espectros de absorção, espectro de emissão, voltamograma e curva de decaimento de fluorescência que foram obtidos para compostos em solução e em filmes. Usando as curvas que foram obtidas experimentalmente, obteve-se o máximo de absorção, máximo de emissão, deslocamento Stokes, sensibilidade do fluoróforo em relação a polaridade do solvente, eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida, taxa de decaimento radiativos, taxa de decaimento não-radiativos, *gap* óptico e os valores de energia do HOMO e LUMO.

6.1 Propriedades fotofísicas de 4b e 4e em função do solvente

O espectro de absorção normalizado da Figura 13 (a) apresenta a banda de absorção do composto 4b típica da transição π - π^* (DA SILVA et al., 2023) com máximo em torno de 431-442 nm para todos os solventes em concentração de $1,1 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. O composto 4e apresentou o máximo de absorção para a transição π - π^* em torno de 413-420 nm Figura 13 (b). A Tabela 1 apresentam os máximos de absorção dos compostos 4a e 4 b respectivamente para todos os solventes. Ocorreu fraco deslocamento hipsocrômico e não houve mudança significativa na forma dos espectros de absorção de ambos os compostos em função do solvente exceto para os compostos em heptano.

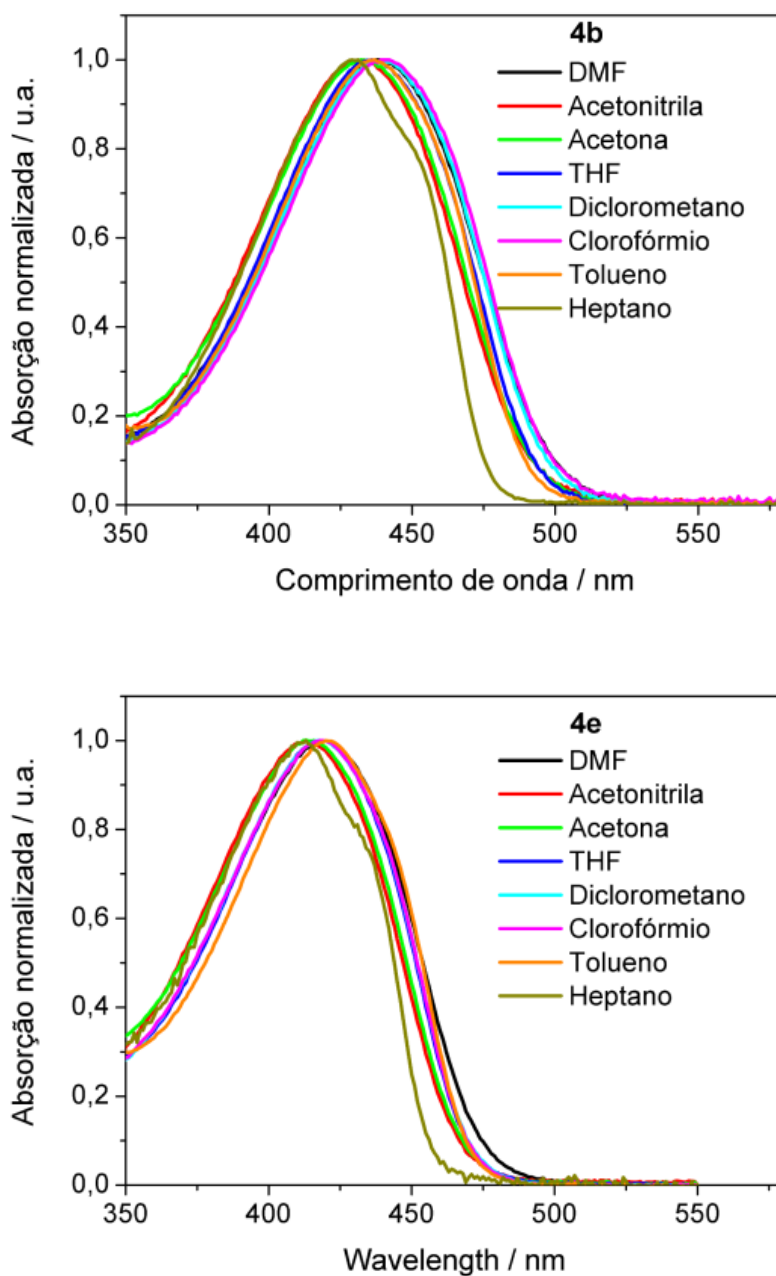


Figura 13 – Espectros de absorção dos compostos 4b e 4e em $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. adaptação (DA SILVA et al., 2023)

Na Figura 14 encontram-se os espectros de emissão de ambos os compostos que apresentaram deslocamento significativo em função do solvente e alteração na forma do espectro apenas quando em solução de heptano. Os valores dos máximos de emissão do

composto 4b variaram de 479 a 546 nm e do composto 4e variaram de 457 a 511 nm. A

Tabela 1 apresenta o máximo de emissão dos compostos 4b e 4e para todos os solventes.

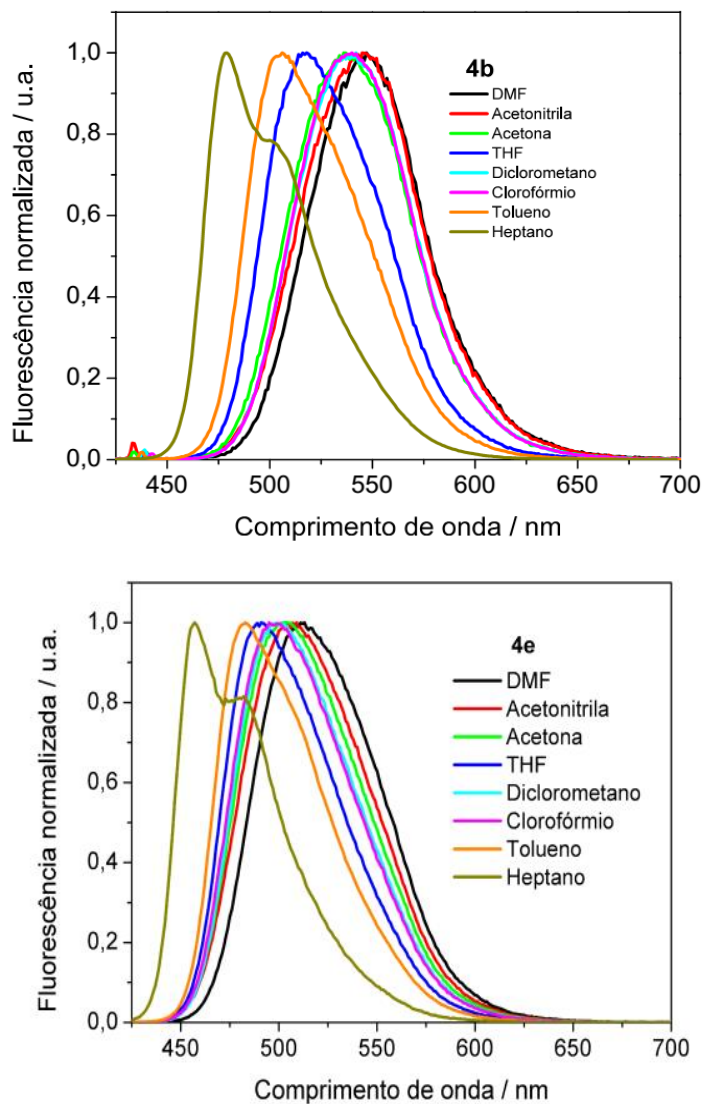


Figura 14 – Espectros de fluorescência dos compostos 4b e 4e em solução com diferentes solventes em $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. adaptação (DA SILVA et al., 2023)

Tabela 1 – Deslocamento Stokes em função da polaridade dos solventes para 4b e 4e

Solvente	Δf	Composto 4b			Composto 4e		
		$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ_{AO} (nm)	λ_{PL} (nm)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ_{AO} (nm)	λ_{PL} (nm)
Heptano	0,003	232503	431	490	233124	413	469
Tolueno	0,013	312045	437	506	306264	420	483
Clorofórmio	0,149	410592	441	535	376215	420	496
THF	0,209	350345	433	522	357265	417	496
CH₂Cl₂	0,219	415707	439	537	376944	420	499
DMF	0,275	446402	439	546	424005	420	511
Acetona	0,285	443797	433	536	415775	416	503
Acetonitrila	0,306	474606	433	545	441109	413	505

Em acordo com reportado anteriormente (DA SILVA et al., 2023), o solvatocromismo observado nestes compostos ocorre devido à interação entre o solvente e o fluoróforo, fornecendo uma resposta sensível a mudanças no ambiente. Os resultados mostraram uma fraca tendência de mudanças no espectro de absorção, mas mudanças batocrômicas significativas na emissão conforme aumenta a polaridade do solvente. Devido ao processo de transferência de carga intramolecular (ICT) dos grupos doadores para o grupo aceitador (Benzoxadiazol) no estado excitado ocorrerá o momento de dipolo de transição. O aumento das forças de solvatação entre o solvente e o cromóforo causa a diminuição de energia entre os estados excitado e fundamental, resultando em maior deslocamento batocrômico à medida que a polaridade do solvente aumenta.

Mudanças nas propriedades fotofísicas de fluoróforos na presença do solvente ocorrem como combinação de mais de um efeito, tais como polaridade, viscosidade, taxa

de relaxação do solvente e mudança conformacional dos fluoróforos ou agregações. A radiação emitida pelos fluoróforos ocorre em comprimentos de onda maiores do que a radiação absorvida, devido a uma série de processos dinâmicos durante o estado excitado. O solvente pode participar desses processos dinâmicos contribuindo não somente com o tempo que o cromóforo se acomoda à configuração estável do estado excitado, mas também com o valor energético desse estado.

A sensibilidade do solvente à polaridade pode ser analisada em termos de diferença nos momentos dipolares dos estados fundamental e excitado usando o gráfico solvatocrômico de Lippert-Mataga. A equação de Lippert-Mataga descrever a relação entre a polaridade do solvente e o deslocamento espectral (deslocamento de Stokes). Assim os desvios do diagrama de Lippert-Mataga podem indicar a ocorrência desses efeitos.

Mediu-se os comprimentos de onda recíprocos nos máximos dos espectros de absorção e emissão respectivamente obtendo assim o deslocamento de Stokes. No eixo das ordenadas ficou o deslocamento Stokes e a orientação de polarização do solvente (Δf) no eixo das abscissas, obtendo-se assim o diagrama de Lippert-Mataga representado na Figura 15. Os valores do deslocamento Stokes em função da polaridade dos solventes para 4b e 4e estão representados na Tabela 1. O comportamento linear do deslocamento Stokes para os solventes usados em ambos os compostos indica a predominância dos efeitos de polaridade do solvente nas propriedades fotofísicas. A partir da inclinação do ajuste linear identificamos que a diferença nos momentos de dipolo causada pela excitação eletrônica pode ser maior para o composto 4b em relação ao composto 4e (slope calculado a partir da Equação 12 é 5800 ± 860 para o composto 4a e 4700 ± 350 para o composto 4e). A fim de verificar essa hipótese seria ideal calcular, por simulação computacional, o momento de dipolo do estado fundamental e o raio da cavidade a ocupada pelos compostos. A partir da inclinação calculada no diagrama de Lippert-Mataga seria possível estimar o momento de

dipolo do estado excitado conforme sugerido por NATH; et al , 2022 usando o funcional B3LYP e 6-311 + conjunto de base G(d,p).

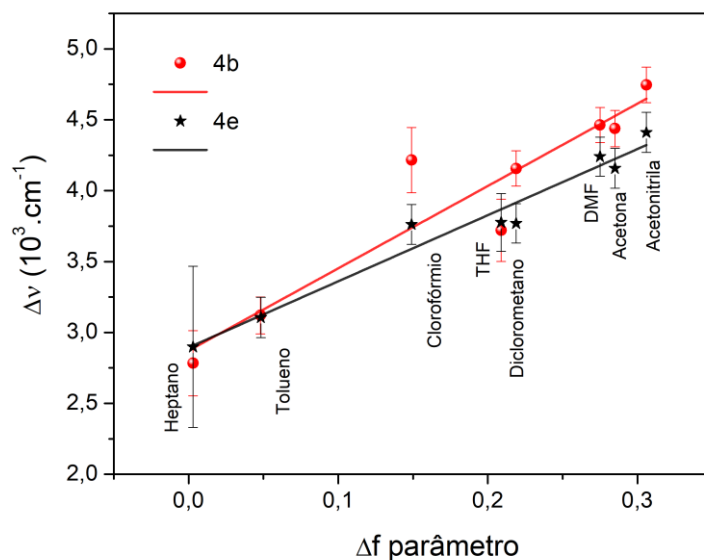


Figura 15 – Diagrama de Lippert-Mataga para os compostos 4b (em vermelho) e 4e (em preto).

Considerando a complexa questão quanto a definição de polaridade utilizamos também para comparação a escala empírica de polaridade de solventes de Dimroth e Reichardt ET(30) normalizada, construída a partir da energia de transição molar (ET em kcal/mol) para o corante 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)-1-fenolato betaína de Reichardt (B30). A Figura 16 mostra o deslocamento de Stokes variando linearmente em função de $\text{Et}(30)_N$. Esse comportamento do deslocamento de Stokes com os parâmetros solvatocrômicos tanto ET(30) assim com de Δf é consistente com a formação do estado de transferência de carga fotoinduzido nos compostos.

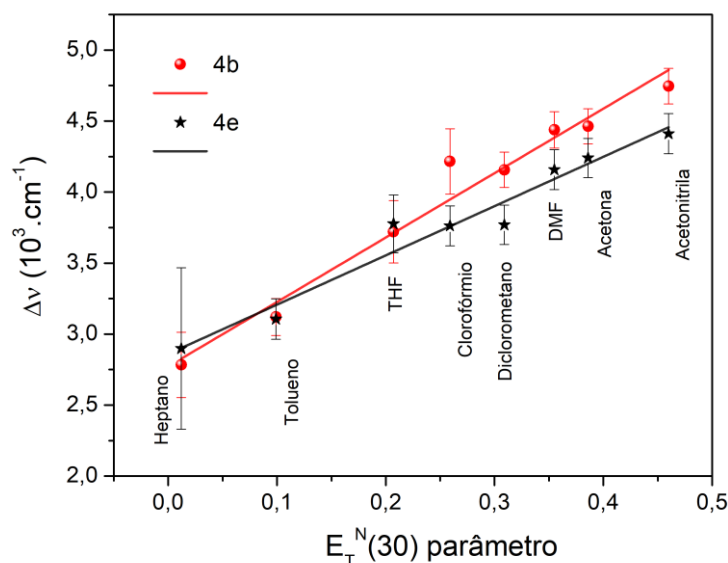


Figura 16 – Gráfico de Dimroth-Reichardt mostrando o deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$) em função do parâmetro $E_T^{N(30)}$.

A comparação numérica entre as duas escalas pode ser vista no

Apêndice 1. A Figura 17 apresenta os gráficos comparando os valores do deslocamento de Stokes para cada composto nas duas escalas. Para o composto 4b o parâmetro $E_T^{N(30)}$ teve ajuste linear exceto para o clorofórmio e o parâmetro Δf exceto para clorofórmio e THF. Para o composto 4e deslocamento de Stokes no solventes diclorometano e THF foram os mais atípicos para o ajuste de $E_T^{N(30)}$ e para o parâmetro Δf foi o clorofórmio e o Diclorometano. Assim, exceto os solventes Clorofórmio, diclorometano e THF os ajustes apresentam um comportamento linear para as duas escalas em ambos os composto. Com base nas estruturas químicas dos solventes (Apêndice 2) que se comportaram de forma atípica não foi possível identificar efeitos “não específicos”.

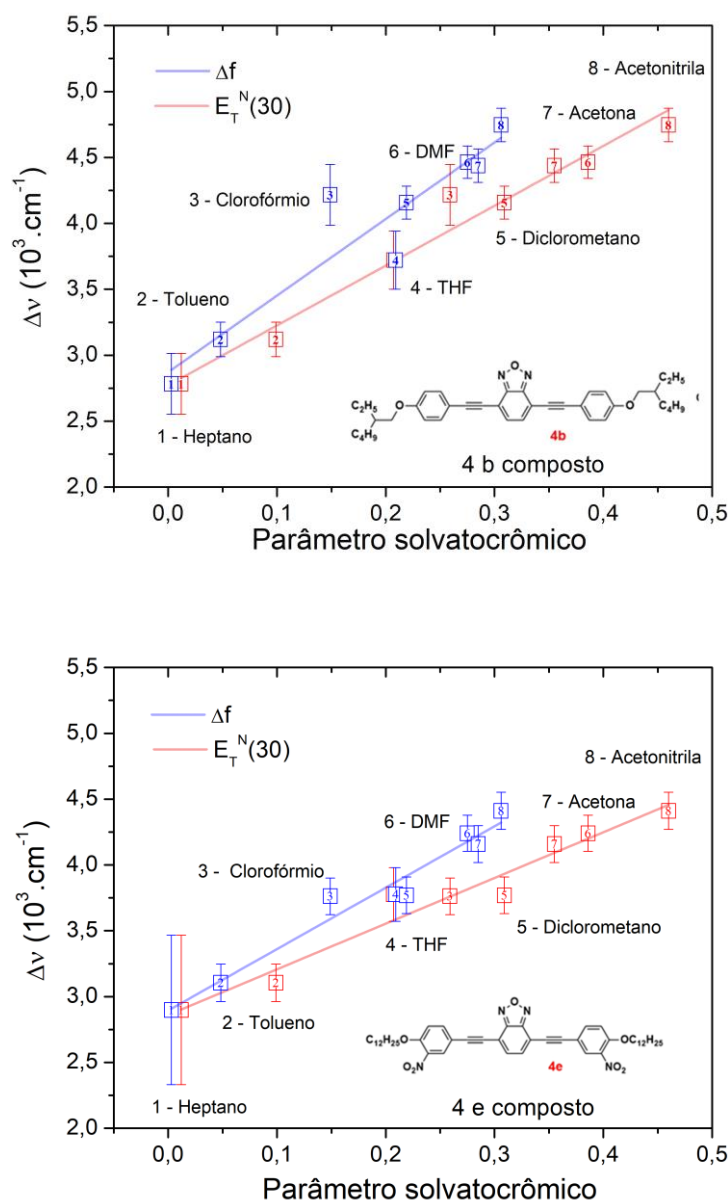


Figura 17 - Comparação dos dois parâmetros solvatocromicos, escalas ET(30)N e Δf em função do deslocamento de Stokes para o compos 4b (Superior) e 4e (inferior).

Os tempos de vida do fluoróforos (4b e 4e) em diferentes solventes, o tempo no qual essas moléculas permanecem no estado excitado, são obtidos na análise das curvas de decaimento (Figura 18) usando uma regressão exponencial. Para o composto 4b o tempo de vida variou de 2,778 a 4,548 ns como mostra a Tabela 2. Já para 4e o tempo de vida

variou de 2,012 a 3,533 ns de acordo com a Tabela 3. Constatou-se que todos os solventes possuem perfil de decaimento monoexponencial com um único tempo de vida.

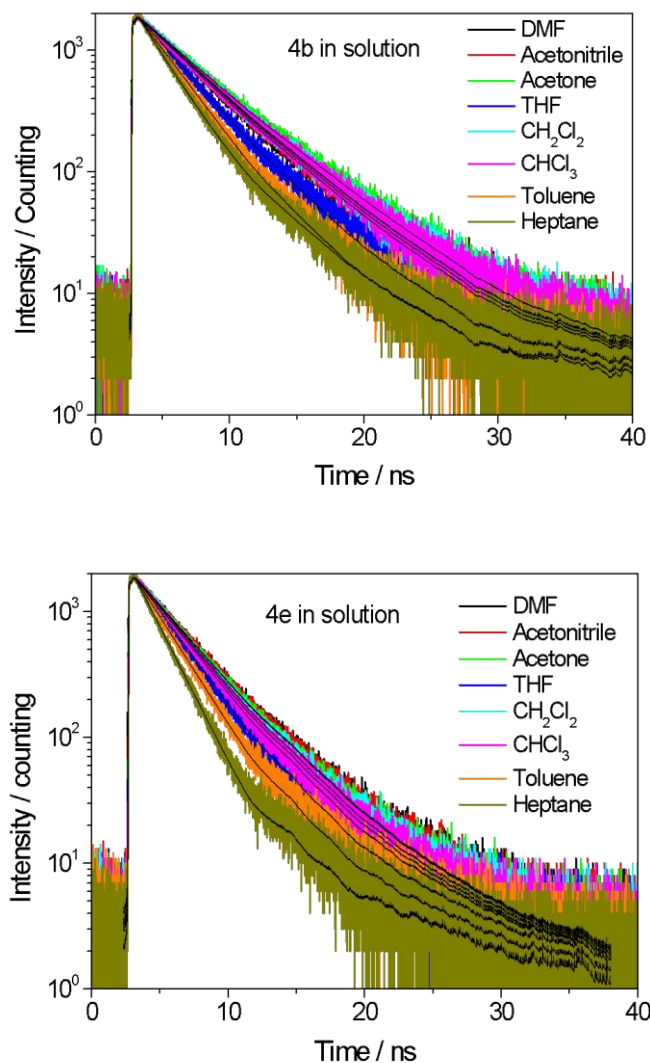


Figura 18 – Curvas de decaimento de fluorescência resolvida no tempo obtidas com excitação em 401 nm e coleta de fluorescência nos comprimentos de ondas máximos de emissão de cada fluoróforo em diferentes solventes.

Os cromóforos nos estados excitados exibem maior momento de dipolo (μ_E) em relação ao momento de dipolo do estado fundamental (μ_g). A reorientação dos dipolos do

solvente ocorre em virtude dessa mudança no momento de dipolo do fluoróforo excitado. Assim, nos solventes mais polares haverá uma maior perda de energia em virtude do processo de “relaxação dos dipolos do solvente” (perdas não radiativas), menor eficiência quântica de fluorescência (Tabela 2 e Tabela 3) e conseqüentemente a energia de emissão será deslocada para a região do vermelho (*red shift*). O processo de “relaxação do solvente” também afeta o tempo de permanência da molécula no estado excitado, aumentando a taxa de decaimento não radiativo (Tabela 2 e Tabela 3). À medida que a polaridade do solvente aumenta, a contribuição do decaimento não radiativo do estado excitado aumenta, resultando na diminuição da energia do estado excitado, ocorrendo o desvio para o vermelho na posição da banda de emissão.

Tabela 2 – Propriedades fotofísicas do 4b em diferentes solventes

4b	Δf	Φ_{PL}	$\tau(ns)$	$K_r \times 10^8(s)^{-1}$	$K_{nr} \times 10^8(s)^{-1}$
Heptano	0,003	0,802 \pm 0,021	2,77 \pm 0,08	2,89 \pm 0,11	0,72 \pm 0,03
Tolueno	0,013	0,709 \pm 0,003	2,94 \pm 0,03	2,41 \pm 0,03	0,99 \pm 0,01
Clorofórmio	0,149	0,487 \pm 0,010	4,34 \pm 0,03	1,12 \pm 0,02	1,18 \pm 0,02
THF	0,209	0,427 \pm 0,005	3,48 \pm 0,03	1,23 \pm 0,02	1,65 \pm 0,02
Diclorometano	0,219	0,717 \pm 0,032	4,31 \pm 0,03	1,66 \pm 0,08	0,66 \pm 0,03
DMF	0,275	0,378 \pm 0,006	4,15 \pm 0,03	0,91 \pm 0,02	1,50 \pm 0,03
Acetona	0,285	0,417 \pm 0,001	4,54 \pm 0,04	0,92 \pm 0,00	1,28 \pm 0,01
Acetonitrila	0,306	0,356 \pm 0,003	4,23 \pm 0,03	0,84 \pm 0,01	1,52 \pm 0,02

Tabela 3 – Propriedades fotofísicas do 4e em diferentes solventes

4e	Δf	Φ_{PL}	$\tau(ns)$	$K_r \times 10^8(s)^{-1}$	$K_{nr} \times 10^8(s)^{-1}$
Heptano	0,003	0,627 \pm 0,012	2,01 \pm 0,02	3,12 \pm 0,07	1,85 \pm 0,04
Tolueno	0,013	0,723 \pm 0,008	2,53 \pm 0,02	2,86 \pm 0,04	1,09 \pm 0,01
Clorofórmio	0,149	0,634 \pm 0,004	3,17 \pm 0,03	2,00 \pm 0,02	1,15 \pm 0,01
THF	0,209	0,663 \pm 0,039	2,90 \pm 0,03	2,29 \pm 0,14	1,16 \pm 0,07
Diclorometano	0,219	0,648 \pm 0,003	3,30 \pm 0,03	1,96 \pm 0,02	1,07 \pm 0,01
DMF	0,275	0,492 \pm 0,019	3,53 \pm 0,03	1,39 \pm 0,06	1,44 \pm 0,06
Acetona	0,285	0,546 \pm 0,004	3,38 \pm 0,03	1,62 \pm 0,02	1,34 \pm 0,02
Acetonitrila	0,306	0,330 \pm 0,003	3,51 \pm 0,03	0,94 \pm 0,01	1,91 \pm 0,02

6.2 Filmes 2,1,3-benzoxadiazole 4b e 4e

A fim de se verificar o comportamento dos compostos na forma de filme foram fabricados por *casting* os filmes sobre vidro para o estudo das propriedades fotofísicas e sobre ITO para as medidas de voltametria cíclica. As propriedades fotofísicas estão sintetizadas na

Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades fotofísicas dos filmes dos cristais líquidos 4e e 4b

Filme	$\lambda_{\text{max, Abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, PL}}$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	τ_1 (ns)	A ₁ (%)	τ_2 (ns)	A ₂ (%)
4e	430	522	420819	1,94 (2)	46,65	0,36 (2)	53,35
4b	430	490	284765	2,45 (2)	67,49	0,50 (5)	32,51
	380	525	704797	1,62 (2)	52,53	0,55 (2)	47,47

O espectro de absorção normalizado do composto 4b mostrado na Figura 19 apresentou um deslocamento hipsocrômico de 6 nm do pico de absorção em 430 nm comparado com o pico de absorção médio deste composto em soluções (Figura 13) ($\lambda_{O(4b)}=436(4)$ nm) e a forma do foi semelhante à do composto no solvente mais apolar (hexano) com uma sutil estrutura em 450nm. O espectro de fluorescência foi obtido com excitação em 430nm resultando em uma banda com duas estruturas em 490 e 525 nm indicando formação de agregados de estado excitado (Figura 19). O deslocamento Stokes dos dois máximos de fluorescência em relação a absorção foi da ordem daqueles encontrado nas soluções. Em relação ao tempo vida do estado excitado (Figura 20) foram identificados dois tempos, sendo o tempo mais longo de 2,45 ns predominante nas emissões em 490 nm e o tempo mais curto predominante nas emissões em 525 nm.

No espectro de absorção do composto 4e houve uma mudança significativa no formato da banda em 380nm e um ombro em 460 nm (Figura 19) quando comparada à média de absorção deste composto em soluções ($AO_{(4e)}=417(3)\text{nm}$) visto na Figura 13 (a). A fluorescência manteve a estrutura de banda única ocorrendo em comprimento de onda de 519 nm e em comprimento de onda maior que fluorescência deste composto em qualquer um dos solventes estudados (PL media 495(13) nm). Em diclorometano, a fluorescência do composto 4e ocorreu em 511 nm. Em filme, o composto não preserva as características do solvente utilizado no processo de deposição, pois ocorre a evaporação do solvente e o micro ambiente se modifica.

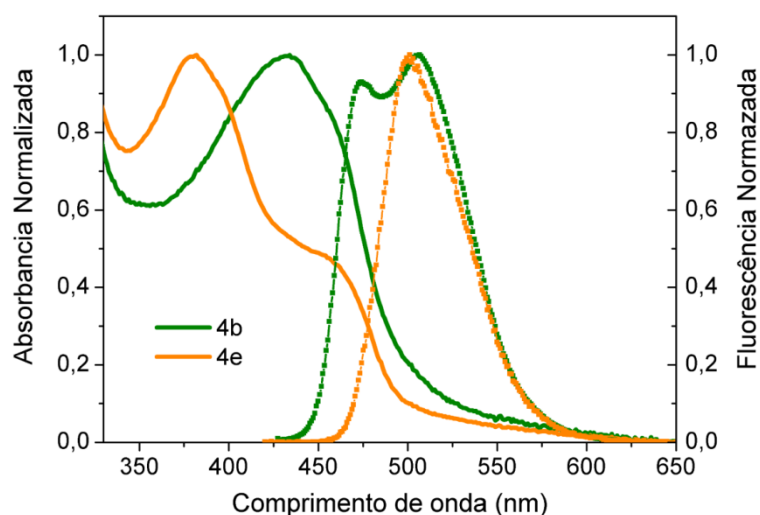


Figura 19 – Espectros de absorção e fluorescência normalizados para os compostos de 4b e 4e em fase sólida (filmes).

A análise do tempo de permanência no estado excitado foi obtida excitando os filmes dos compostos 4b e 4e com laser pulsado de comprimentos de onda de 401 nm e a coleta da curva de decaimento de fluorescência em função do tempo (Figura 20) foi coletada nos máximos de emissão. Para o composto 4b a coleta se deu nos dois máximos

em 490 ou 525 nm e todos os ajustes apresentaram perfil biexponencial. A emissão em 519 nm do composto 4e apresentou tempos de vida de permanência no estado eletrônico excitado de 1,62 ns e 0,55 ns com contribuições semelhantes (aproximadamente meio a meio). No composto 4b para emissão em 525 nm ocorreram nos tempos de 1,94 ns e 0,36 ns, também com contribuições semelhantes. Porém a emissão em 490 nm apresentou um tempo mais longo 2,45 ns de contribuição predominante (67%).

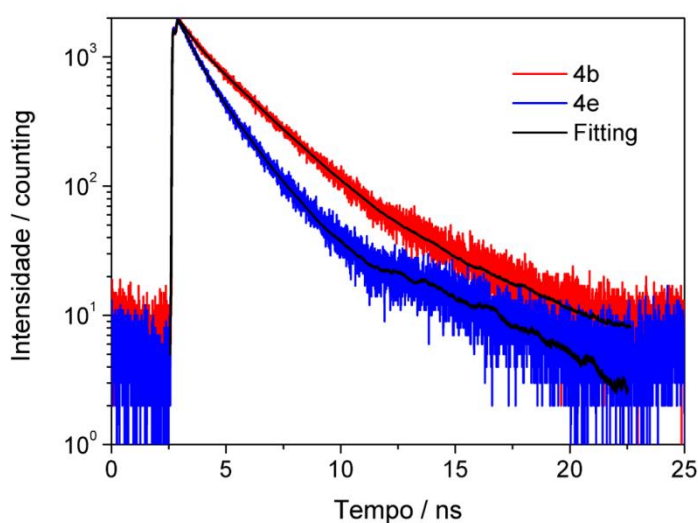


Figura 20 – Curva de decaimento de fluorescência resolvida no tempo com excitação em 401 nm para filmes dos compostos 4b com coleta de emissão em 525 nm (decaimento em 495 nm não foi mostrada pois há sobreposição visual) e 4e (coleta de emissão em 519 nm).

A Figura 21 mostra o espectro de absorvância modificada pela relação de Tauc em função da energia. Na Equação 13 foi utilizado $m=1/2$ que corresponde as transições eletrônicas diretas típica de materiais altamente conjugados. O valor de *bandgap* (*gap* óptico) é determinado na intersecção entre as duas linhas tangentes projetada no eixo x. Os valores de *gap* óptico para os filmes 4b é 2,77 eV e para 4e é 2,95 eV.

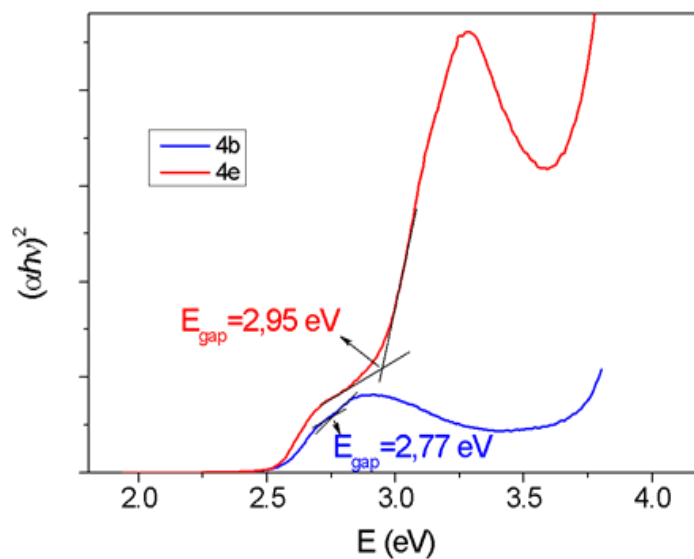


Figura 21 – Curva de Tauc com a extrapolação tangente para determinar o *gap* óptico dos materiais estudados.

A partir do voltamograma (Figura 22) é possível estimar o HOMO dos compostos. A soma do valor do HOMO com o valor do *gap* estimado no diagrama de Tauc fornece o valor do LUMO.

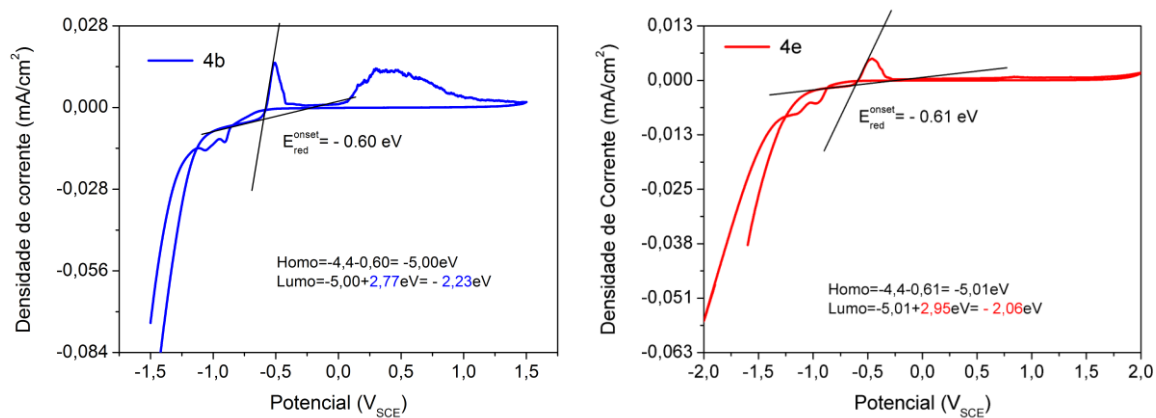


Figura 22 – Voltamograma dos filmes dos compostos 4b e 4e

Tabela 5 – Propriedades eletroquímicas e ópticas dos compostos 4b e 4e em filmes

Composto	λ_{onset}^a (nm)	$E_{\text{gap}}^{\text{opt } b}$ (eV)	$E_{\text{red}}^{\text{onset } c}$ (V)	HOMO^d (eV)	LUMO^e (eV)
4b	448	2,77	- 0,60	-5,00	-2,23
4e	420	2,95	- 0,61	-5,01	-2,06

Na formação do filme sólido, a evaporação do solvente provoca modificações no microambiente, resultando em maiores forças restritivas (confinamento quântico), o que frequentemente desloca as bandas de absorção para menores comprimentos de onda (maior *gap* energético). Contudo, é importante notar que o composto 4e exibe uma natureza líquido-cristalina, conforme evidenciado pelos resultados prévios que demonstram a formação de fases esmélicas, e a presença de uma banda de absorção com duas estruturas sugere compatibilidade com o fenômeno de autoagregação. Essa autoagregação pode ser atribuída às características de compostos líquido-cristalinos, nos quais a organização molecular em fases mesomórficas induz complexidade nas propriedades fotofísicas, incluindo a formação de múltiplas bandas de absorção e devido a diferentes interações intermoleculares e modificações nas propriedades eletrônicas. O composto 4b, como previamente reportado, não apresentou a formação de mesofases líquido-cristalinas. Nesse contexto, é plausível considerar que a observação dos dois picos de fluorescência no filme pode estar associada às restrições espaciais do ambiente microscópico. É possível que algumas moléculas de 4b no filme exibam emissões sem que ocorra a transferência interna de cargas fotoinduzida, enquanto outras moléculas possam emitir após esse processo.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na caracterização fotofísica dos compostos 4b e 4e evidenciou-se que essas moléculas são fluorescentes tanto em solução quanto em filme, com tempo de vida na ordem de grandeza de nano-segundos como descrito em LAKOWICZ; MASTERS, 2008 e espectro de absorção na região do UV-Vis e de emissão na região do VIS. Esses materiais apresentaram um valor significativo de eficiência quântica de fluorescência de 36-80% para o 4b e de 33-72% para o 4e, em função do solvente. Se compararmos a eficiência quântica de fluorescência dos materiais descritos por (FRIZON et al., 2020) em que se obteve 51% e 54%, nossos resultados de eficiência são promissores. No entanto o tempo de permanência da molécula no estado excitado foi mais longo no composto 4b (não líquido cristalino com duas ramificações carbônicas) indicando melhor aplicação em dispositivos eletrônicos que necessitem a dissociação do par elétron buraco. Conforme mencionado nas discussões seria muito apropriado esclarecer se a inclinação do ajuste no diagrama de Lippert –Mataga realmente diferencia a variação entre os momentos de dipolo de estado do estado fundamental e excitado dos compostos 4b e 4e. Sendo ideal calcular, por simulação computacional, o momento de dipolo do estado fundamental e o raio da cavidade a dos compostos permitindo assim inferir sobre a eficiência dos mecanismos de transferência interna de carga

Em filmes, a agregação das moléculas de 4e (cristal –líquido) foi identificada devido a mudanças na estrutura eletrônica do estado fundamental (espectro de absorção) mas a emissão apresentou máximo em um único comprimento de onda com tempos mais curtos. O composto 4b apresentou uma energia de banda gap igual a 2,77 eV, com HOMO e LUMO iguais a 5,00 eV e 2,23 eV, respectivamente e o composto 4e apresentou uma energia da banda gap igual a 2,06 eV, com HOMO e LUMO iguais a 5,00 eV e 2,06 eV,

respectivamente, indicando que os orbitais de fronteira HOMO não dependem da presença das ramificações laterais na BOXs e também não é afetado pela capacidade de orientação (auto agregação). A energia do LUMO foi maior para o composto 4b (não líquido cristalino com duas ramificações carbônicas). Os valores de HOMO e LUMO elegem esses materiais para possíveis aplicações em fotocélulas orgânicas ou em dispositivos optoeletrônicos. Ainda assim, a possibilidade de realizar os mesmos estudos induzindo mesofases líquido cristalinas para alcançar um maior grau orientação/organização em compostos do tipo 4e merece atenção futura.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ADERNE, R. E. et al. On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives. *Materials Advances*, v. 3, n. 3, p. 1791–1803, 2022.
- CERÓN-CARRASCO, J. Solvent polarity scales: determination of new ET(30) values for 84 organic solvents. p. 512–518, 2014.
- CURCIO, S. Caracterização de derivados de Dimetoxidicinamalacetona, Difluoroboro Flavanonas e Quinoxalinas e das interações com Buckminsterfulereno (C60) para aplicação em Dispositivos Eletrônicos Orgânicos. [2022.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2022.
- DA SILVA, F. N. et al. Unlocking the potential of 2,1,3-benzoxadiazole-based luminescent liquid crystals. *Liquid Crystals*, p. 1–11, 26 abr. 2023.
- DA SILVA, PCV. Moléculas Ultrafrias. p. 7, 2015.
- FILARDI, V. L. Espectrotopógrafo de fluorescência UV-VIS para caracterização de substâncias e meios fluorescentes homogêneos ou não - Spectratomus-UVIS. p. 180, 2016.
- FRIZON, T. E. A. et al. Synthesis of 2,1,3-Benzoxadiazole Derivatives as New Fluorophores—Combined Experimental, Optical, Electro, and Theoretical Study. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, 2020.
- J. TAUC; R. GRIGOROVICI; A. VANCU. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. v. 15, p. 11, 1966.
- LAKOWICZ, J. R.; MASTERS, B. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. *Journal of Biomedical Optics*, v. 13, n. 2, p. 029901, 2008.

- LIU, Z.; et al. Effect of single atom substitution in Benzochalcogendiazole Acceptors on the performance of ternary Memory Devices. p. 10, 2015.
- NATH, P.; et al. Solvent Effects on the Photophysical Properties of a Donor–acceptor Based Schiff Base. p. 1321–1336, 2022.
- P MAKULA; et al. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. p. 6814–6817, 2018.
- PERRUCCI, T. Caracterização Sistemática Do Padrão Espectroscópico Cumarina 6. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2023.
- QUEIROZ, J. C. A. et al. Medição do gap óptico de filmes finos por meio das propriedades ópticas. HOLOS, v. 3, p. 446–455, 23 set. 2018.
- REICHARDT, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 3^o ed. [s.l.] WILEY-VCH, 2003.
- VALE, BRENER RODRIGO DE CARVALHO. Transferência de Energia de Ressonância Entre Pontos Quânticos de CdTe/MPA e Nanopartículas de Carbono Sensibilizadas com Nitrogênio. , 2015.
- VALEUR, B. Molecular Fluorescence Principles and Applications. Molecular Fluorescence, p. 399, 2001.
- YEH, S.-C. et al. Time-Resolved Fluorescence in Photodynamic Therapy. Photonics, v. 1, p. 530–564, dez. 2014.
- ZENG, S., et al D–A–D low band gap molecule containing triphenylamine and benzoxadiazole/benzothiadiazole units: Synthesis and photophysical properties. v. 95, p. 229–235, 2012.

APÊNDICE

Apêndice 1: Parametro ET de Dimroth–Reichardt

Uma medida do poder ionizante (genericamente polaridade) de um solvente, baseada no número de onda máximo da banda de absorção eletrônica de maior comprimento de onda do corante 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)-1-fenolato conhecida como betaína de Reichardt (B30) em um dado solvente

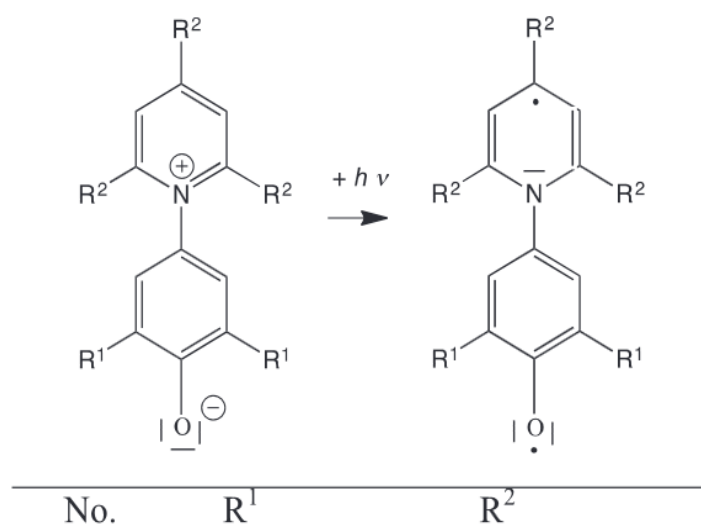


Figura A1 – ET, chamada de ET(30) por seus criadores, é dada por: Fonte: (CERÓN-CARRASCO, 2014)

$$E_T(30) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) = hc\bar{\nu}_{\max} N_A = 28591 / \lambda_{\max} \text{ (nm)}$$

Onde h é constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, $\bar{\nu}_{\max}$ é o número de onda na máxima absorção, N_A é o número de Avogadro e λ_{\max} é o comprimento de onda de absorção máxima.

$$E_T(30) \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) = 2,859 \times 10^{-3} \bar{\nu} = 2,859 \times 10^4 \lambda$$

Com as unidades $\bar{\nu} = \text{cm}^{-1}$ e $\lambda = \text{nm}$.

Sendo o valor de $E_T(30)$ para o solvente tetrametilsilano menos polar 30,7 kcal/mol e para a água mais polar 63,1 kcal/mol a escala é usualmente normalizada por^{1,2}:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{SiMe}_4)}{E_T(\text{água}) - E_T(\text{SiMe}_4)} = \frac{E_T(\text{solvente}) - 30,7}{63,1 - 30,7} = \frac{E_T(\text{solvente}) - 30,7}{32,4}$$

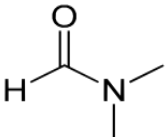
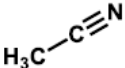
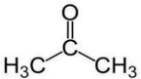

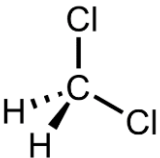
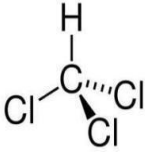
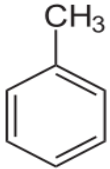
Relação entre os valores de $E_T(30)_N$ normalizada e Δf

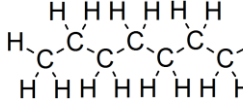
1 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

2 Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T. and Bohlmann, F. (1963), Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. Justus Liebigs Ann. Chem., 661: 1-37. <https://doi.org/10.1002/jlac.19636610102>

ET(30)_N	Δf	Solvente
0,012	0,003	Heptano
0,099	0,013	Tolueno
0,259	0,149	Cloroformio
0,207	0,209	THF
0,309	0,219	Diclorometano
0,386	0,275	DMF
0,355	0,285	Acetona
0,460	0,306	Acetonitrila

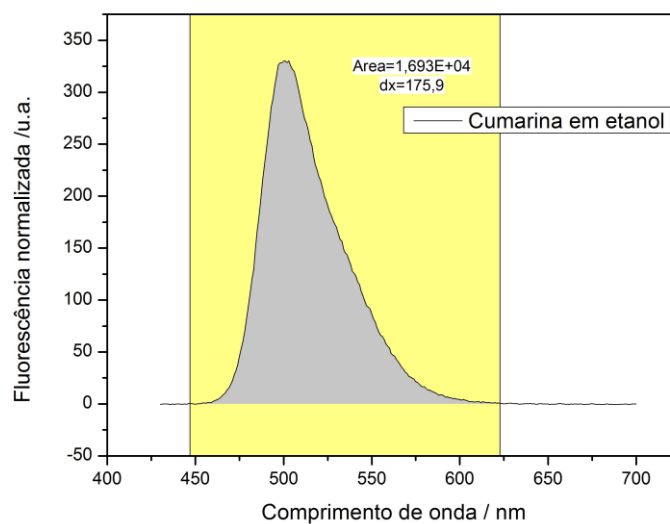
Apêndice 2: Estrutura química e parâmetros físico-químicos dos solventes

Solventes	Estrutura	Momento dipolar (D)	Constante dielétrica	Índice de Polaridade	Índice de refração
Dimetilformamida DMF Aprótico polar		3.86	38	6.5	1,429
Acetonitrila Etanonitrila Aprótico polar		3.44	37.5	5.8	1,344
Acetona Aprótico polar		2.88-2.91	21	5.1	1,359
Tetrahidrofurano Aprótico polar		1.75	7.5	4.0	1,407
diclorometano Aprótico polar		1.6	9.1	3.1	1,424
Clorofórmio Triclorometano Apolar		1.15	4.8	4.1	1,444
Tolueno Apolar		0.31	2.38	2.4	1,496

Heptano		0	1.92	0.1	1,394
Apolar					

ANEXO

Anexo 1: Espectro de fluorescência da Cumarina 6



Anexo 2 : Artigo

- DA SILVA, F. N. et al. Unlocking the potential of 2,1,3-benzoxadiazole-based luminescent liquid crystals. **Liquid Crystals**, p. 1–11, 26 abr. 2023.