



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JÉSSICA TEIXEIRA DOS SANTOS

**NOVOS COMPOSTOS LUMINESCENTES COM  
ESTRUTURA CARBAZOL/1,3,4-OXADIAZOL PARA  
APLICAÇÃO EM OLEDs**

FLORIANÓPOLIS

2020



Jéssica Teixeira dos Santos

**NOVOS COMPOSTOS LUMINESCENTES COM  
ESTRUTURA CARBAZOL/1,3,4-OXADIAZOL PARA  
APLICAÇÃO EM OLEDs**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Santos, Jéssica Teixeira dos  
NOVOS COMPOSTOS LUMINESCENTES COM ESTRUTURA  
CARBAZOL/1,3,4-OXADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM OLEDs / Jéssica  
Teixeira dos Santos ; orientador, Ivan Helmuth Bechtold,  
2020.  
133 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. OLEDs. 3. Luminescência. 4. Transferência  
de carga intramolecular. 5. Cristais líquidos. I. Bechtold,  
Ivan Helmuth . II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Jéssica Teixeira dos Santos

**NOVOS COMPOSTOS LUMINESCENTES COM ESTRUTURA  
CARBAZOL/1,3,4-OXADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Adriana Passarella Gerola, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte, Dr.  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Adailton J. Bortoluzzi, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química Inorgânica.

---

Prof. Marcus César Mandolesi Sá, Dr.  
Coordenador do Programa

---

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2020.



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Bernardo de Souza, por todo incentivo, paciência, ensinamentos, por estar presente durante toda elaboração deste trabalho e por todo seu entusiasmo com cada resultado obtido. Obrigada por todos estes anos de orientação.

Agradeço a minha família, por todo apoio e confiança desde o início da graduação até a conclusão do mestrado.

Também gostaria de agradecer ao Daniel, por toda paciência, compreensão, carinho e por acreditar em mim em todos os momentos. Você foi essencial para a conclusão deste trabalho, obrigada.

Aos meus amigos, pelos momentos de distração, que tornaram este período mais agradável, pelas conversas, que me auxiliaram nos momentos difíceis e pela motivação em todos os momentos.

Quero agradecer também aos professores do Departamento de Química da UFSC, pelos ensinamentos. Em especial ao professor Ivan Helmuth Bechtold, que assumiu a orientação deste trabalho e esteve sempre disponível para eventuais dúvidas, sendo fundamental para a elaboração deste trabalho. Gostaria de agradecer também ao professor Adailton J. Bortoluzzi pelas análises da estrutura de raios-X, e aos professores Adriana Passarella Gerola e Hugo Gallardo, por permitirem a realização de análises em seus laboratórios.

Agradeço também a Marli Ferreira, que realizou a síntese dos compostos da série 1,3,4-oxadiazol presentes neste trabalho, obrigada pela parceria e pelo auxílio na elaboração da dissertação. Além disso, gostaria de agradecer ao Cristian Andrey Momoli Salla e Giliandro Farias, que me auxiliaram no entendimento de conceitos importantes para elaboração deste trabalho, além da ajuda na realização de análises.

E por fim gostaria de agradecer a UFSC, ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC e ao CNPq, que viabilizou a realização deste trabalho.





*"Imagination will often carry us to worlds that never were. But without it we go nowhere."*  
(SAGAN, 1980)



## RESUMO

Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) têm ganhado destaque, e vêm se desenvolvendo bastante nas últimas décadas, tanto no setor industrial como na pesquisa, devido sua ampla gama de aplicações e suas características atraentes, que incluem sua flexibilidade, leveza e baixo consumo de energia. Moléculas bipolares luminescentes possuem características relevantes para aplicação em optoeletrônica, sendo um de seus principais atributos a capacidade de aceitar e transportar tanto buracos como elétrons. Estes compostos podem ser empregados como emissores em OLEDs de camada ativa única, pois não precisam de camadas adicionais de injeção de carga, ou podem ser utilizados como camadas de transporte de cargas e hospedeiros de moléculas emissoras nestes dispositivos. Outra propriedade interessante para aplicação em optoeletrônica é a auto-organização de cristais líquidos luminescentes, pois a ordem molecular permite otimizar propriedades emissoras e de transporte de cargas. Deste modo, a obtenção de moléculas luminescentes, com propriedades líquido-cristalinas e de transporte de cargas, através da ligação entre o carbazol e o 1,3,4-oxadiazol, foi o objetivo inicial deste trabalho. A unidade carbazol possui boa propriedade de transporte de buracos, baixo potencial redox, estabilidade química e ele é amplamente utilizado para obtenção de emissão azul. Já a unidade de 1,3,4-oxadiazol possui propriedade de transporte de elétrons, forte luminescência no estado sólido e é altamente sensível à natureza de sua estrutura molecular e estado de agregação, sendo que seus derivados podem exibir mesofases muito ordenadas, incluindo fases esmélicas. Num primeiro momento é descrita a síntese de três moléculas derivadas da classe de compostos 1,3,4-oxadiazóis e posteriormente a inserção do grupo carbazol. A seguir, estes seis compostos foram caracterizados por meio de espectrometria de IR, NMR ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), espectrometria de massas, eletroquímica, CHN e difratometria de raios-X, que mostraram resultados concordantes com as estruturas propostas. Foram realizadas também análises de TGA, POM e DSC para avaliar a estabilidade e as propriedades líquido-cristalinas destes compostos, sendo que a adição da unidade carbazol levou a um aumento de estabilidade térmica e o composto F12 apresentou a formação de mesofase SmA. Medidas de absorção e emissão mostraram que a adição da unidade carbazol levou ao surgimento de um estado ICT pronunciado. Foi também medido o tempo de vida de fluorescência para os compostos, o qual diminuiu com o aumento da cadeia alquílica e o rendimento quântico, que obteve valores altos, entre 0,83 e 0,99. E por fim, foram realizados cálculos teóricos buscando contribuir para o entendimento das propriedades emissivas dos compostos e o desenvolvimento de novos OLEDs de alta eficiência. Além disso, os cálculos confirmaram o caráter de ICT, da porção carbazol para 1,3,4-oxadiazol e mostraram que os compostos possuem propriedades interessantes para aplicação em OLEDs.

**Palavras-chave:** OLEDs. Luminescência. Transferência de carga intramolecular. Moléculas hospedeiras. Cristais líquidos.



## ABSTRACT

Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) have gained popularity, and its technology evolving in the last decades, both in the industrial and research sectors, due to its wide range of applications and its attractive characteristics, which include its flexibility, lightness and low power consumption. Luminescent bipolar molecules have relevant characteristics for application in optoelectronics, one of its main attributes being the ability to accept and transport holes and electrons. These compounds can be employed as emitters in single active layer OLEDs, as they do not need additional charge injection layers, or they can be used as charge transport layers and hosts in these devices. Another interesting property for application in optoelectronics is the self-organization of luminescent liquid crystals, because it allows optimizing the emitting and charge transport properties. Thus, obtaining luminescent molecules, with liquid-crystalline properties and the ability to accept and transport charges through the connection between carbazole and 1,3,4-oxadiazole, was the initial objective of this work. The carbazole unit has good hole transport properties, low redox potential, chemical stability and it is widely used to obtain blue emissions. The 1,3,4-oxadiazole unit, on the other hand, has electron transport property, strong luminescence in the solid state and is highly sensitive to the nature of its molecular structure and aggregation state, and its derivatives may exhibit high ordered mesophases, including phases smectic. Firstly, the synthesis of three molecules derived from the 1,3,4-oxadiazole class of compounds is described, followed by the insertion of the carbazole group. Next, these six compounds were characterized by IR spectrometry, NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ), mass spectrometry, electrochemistry, CHN and X-ray diffractometry, which showed results in agreement with the proposed structures. TGA, POM and DSC analyzes were also carried out to evaluate the stability and liquid-crystalline properties of these compounds, with the addition of the carbazole unit leading to an increase in thermal stability for C1, C6 and C12 and the F12 compound showed the formation of SmA mesophase. Absorption and emission measurements showed that the addition of the carbazole unit led to the appearance of a pronounced ICT state. The fluorescence lifetime was also measured, and decreased with the increase of the alkyl chain and the quantum yield obtained high values, between 0.83 and 0.99. And finally, theoretical calculations were carried out in order to contribute to the understanding of the emissive properties of the compounds and the development of new high efficiency OLEDs. In addition, the calculations confirmed the character of ICT, from the carbazole portion to 1,3,4-oxadiazole and showed that the compounds have interesting properties for application in OLEDs.

**Keywords:** OLEDs. Luminescence. Intramolecular charge transfer. Host molecules. Liquid crystals.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagramas de energia potencial de Morse com transições verticais (princípio de Franck - Condon). .....	34
Figura 2 - Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.....	36
Figura 4 - Parâmetros que podem influenciar no processo de emissão.....	38
Figura 5 - Efeitos da reorganização eletrônica de um dipolo em meio dielétrico, $\mu_E > \mu_G$ . Os círculos verdes representam as moléculas de solvente e seus momentos dipolares e os bastões azuis representam as moléculas de solvente. ....	39
Figura 6 - Exemplo de um dispositivo OLED comum composto por cinco camadas, depositadas sobre um substrato. ....	41
Figura 7 - Diagrama do mecanismo de emissão OLED. ....	42
Figura 8 - Modelo de transferência de energia de OLED fosforescente com material hospedeiro e emissor fosforescente.....	44
Figura 9 – Estruturas dos transportadores de carga CBP, mCP, PBD e OXD-7.....	46
Figura 10 – Alguns compostos do tipo carbazol/1,3,4-oxadiazol com aplicação em dispositivos OLEDs, descritos na literatura. ....	47
Figura 11 - Estados da matéria; Cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos; Fases termotrópicas de acordo com suas formas moleculares (calamítica e discótica). ....	49
Figura 12 – Representação esquemática dos arranjos moleculares na mesofase esmética A (SmA), moléculas orientadas perpendicularmente ao plano das camadas e da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do eixo diretor. ....	50
Figura 13 – Alguns compostos contendo o grupo oxadiazol descritos na literatura. .	52
Figura 14 - Esquema de síntese para a obtenção do tetrazol <b>4</b> . ....	65
Figura 15 - Esquema de síntese das nitrilas <b>2</b> e <b>3</b> e dos tetrazóis <b>5</b> e <b>6</b> . ....	66
Figura 16 - Esquema de síntese do composto <b>F1</b> .....	67
Figura 17 - Esquema da síntese dos compostos <b>F6</b> e <b>F12</b> . ....	68
Figura 18 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>F1</b> .....	68
Figura 19 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F1</b> . ....	69
Figura 20 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F1</b> .....	69
Figura 21 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>F6</b> .....	70

Figura 22 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F6</b> .....	71
Figura 23 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F6</b> . ....	71
Figura 24 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>F12</b> . ....	72
Figura 25 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F12</b> .....	73
Figura 26 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>F12</b> . ....	73
Figura 27 - Esquema da síntese dos compostos <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> . ....	74
Figura 28 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>C1</b> .....	75
Figura 29 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C1</b> . ....	75
Figura 30 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C1</b> .....	76
Figura 31 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>C6</b> .....	77
Figura 32 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C6</b> . ....	77
Figura 33 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C6</b> .....	78
Figura 34 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto <b>C12</b> .....	79
Figura 35 - Espectro de $^1\text{H}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C12</b> . ....	79
Figura 36 - Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR em 400 MHz e $\text{CDCl}_3$ do composto <b>C12</b> .....	80
Figura 37 - Representação ORTEP da estrutura molecular do composto <b>C6</b> com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade. ....	88
Figura 38 - Termogramas para os compostos <b>F1</b> , <b>F6</b> , <b>F12</b> , <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> .....	90
Figura 39 - Composto <b>F1</b> : a) Início da passagem de cristal para fase isotrópica visualizada com POM em 177 °C no segundo ciclo de aquecimento b) Cristalização da fase isotrópica a partir do primeiro ciclo de resfriamento a 147 °C c) Curvas de DSC do primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento. ....	93
Figura 40 - Composto <b>F6</b> : a) Cristalização da fase isotrópica visualizada por POM no segundo ciclo de resfriamento em 88,2 °C b) Fase cristalina visualizada em 77,3 °C no segundo ciclo de aquecimento c) Curva de DSC do primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento. ....	94



Figura 41 - Composto <b>F12</b> : a) Textura <i>fan-shaped</i> visualizada na mesofase SmA em 88,4 °C no segundo ciclo de resfriamento b) Transição Cr-Cr no primeiro ciclo de aquecimento a 79,1° C c) Cristalização no segundo ciclo de resfriamento a partir da fase SmA na temperatura de 77,5 °C d) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos. ....	95
Figura 42 - Composto <b>C1</b> : a) Transição de cristal para fase isotrópica visualizada a partir POM em 202,7 °C no primeiro ciclo de aquecimento e b) fase cristal em 170 °C no resfriamento c) Curva de DSC para o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento. ....	96
Figura 43 - Composto <b>C6</b> : a) Passagem de Cr-Iso visualizada por POM em 202,7 °C no primeiro ciclo de aquecimento; b) Cristalização da fase isotópica a partir do segundo ciclo de aquecimento em 119,0 °C; c) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento. ....	97
Figura 44 - Composto <b>C12</b> : a) Passagem de cristal para isotrópico visualizada por POM em 98,2 °C no primeiro ciclo de aquecimento; b) Cristalização visualizada no segundo ciclo de aquecimento a 79,0 °C c) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento. ....	98
Figura 45 - Voltamogramas cíclicos dos complexos <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> . Condições: Eletrodo de Trabalho – Platina; Eletrodo de Referência – Ag/Ag <sup>+</sup> ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , à 25 ± 1 ° C. O par Fc <sup>+</sup> /Fc foi utilizado como padrão interno. .	101
Figura 46 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os compostos <b>F1</b> , <b>F6</b> e <b>F12</b> (2,0 × 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , à 25 ± 1 °C. ( <b>F6</b> e <b>F12</b> sobrepostos) .....	103
Figura 47 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os compostos <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> (1,0 × 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , à 25 ± 1 °C.....	104
Figura 48 - Espectros de absorção em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano para os compostos <b>F1</b> e <b>C1</b> nas concentrações de 1,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	105
Figura 49 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do visível para os compostos (1,0 × 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , à 25 ± 1 °C. ....	107
Figura 50 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do visível para os compostos (1,0 × 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> ) <b>F1</b> e <b>C1</b> em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano, à 25 ± 1 °C. ....	109

Figura 51 - Alterações nos deslocamentos de Stokes ( $\Delta\nu$ ) versus $\Delta f$ em diferentes solventes, para <b>C1</b> .....	111
Figura 52 - Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos compostos em filme com matriz de PMMA 1:10 à $25 \pm 1$ °C. ....	112
Figura 52 - Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos compostos <b>F1, F6, C1 e C6</b> . ....	115
Figura 53 - Infravermelho teórico (superior) e experimental (inferior) dos compostos <b>F1, F6, C1 e C6</b> calculados a partir da estrutura otimizada.....	116
Figura 54 - Sobreposição da curva de absorção simulada com o espectro eletrônico obtido experimentalmente para os compostos <b>F1 e C1</b> . As barras azuis verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14. ....	118
Figura 55 - Principais orbitais moleculares envolvidos no processo de absorção para os compostos <b>F1 e C1</b> . ....	119
Figura 56 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	133
Figura 57 - Espectro experimental e simulado para $m/z$ 271,078 do $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$ . ....	133
Figura 58 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{20}H_{22}FN_2O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	134
Figura 59 - Espectro experimental e simulado para $m/z$ 341,215 do $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$ . ....	134
Figura 60 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{26}H_{34}FN_2O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	135
Figura 61 - Espectro experimental e simulado para $m/z$ 425,302 do $[C_{26}H_{34}FN_2O_2]^+$ . ....	135
Figura 62 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{27}H_{20}N_3O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	136
Figura 63 - Espectro experimental e simulado para $m/z$ 418,151 do $[C_{27}H_{20}N_3O_2]^+$ . ....	136
Figura 64 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{32}H_{30}N_3O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	137
Figura 65 - Espectro experimental e simulado para $m/z$ 488,30 do $[C_{32}H_{30}N_3O_2]^+$ . ....	137
Figura 66 - Espectro de massa no modo positivo do $[C_{38}H_{42}N_3O_2]^+$ em solução de acetonitrila. ....	138

Figura 67 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  488,30 do  $[C_{38}H_{42}N_3O_2]^+$ ..138



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns tipos de luminescência e respectivos modos de excitação. ....	35
Tabela 2 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições dos espectros na região do infravermelho para os compostos. ....	83
Tabela 3 - Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de $^1\text{H}$ RMN para os compostos sintetizados. ....	84
Tabela 4 - Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de $^{13}\text{C}$ RMN para os compostos sintetizados. ....	85
Tabela 5 - Porcentagens de C, H e N para os compostos <b>F1</b> , <b>F6</b> , <b>F12</b> , <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> via análise elementar (calculado/obtido). ....	87
Tabela 6 - Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>C6</b> . ....	87
Tabela 7 - Espécies referentes ao íon molecular dos compostos e relação $m/z$ calculada e experimental. ....	90
Tabela 8 - Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os compostos <b>F1</b> , <b>F6</b> , <b>F12</b> , <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> . ....	92
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os compostos <b>C1</b> , <b>C6</b> e <b>C12</b> . ....	100
Tabela 10 - Dados dos espectros eletrônicos de absorção para os compostos. ....	102
Tabela 11 - Dados dos espectros de emissão, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para os compostos. ....	106
Tabela 12 - Dados dos espectros de emissão em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano para os compostos. ....	108
Tabela 13 – Dados de constante dielétrica, índice de refração, valores de polarizabilidade da orientação para os solventes utilizados e o deslocamento de Stokes para <b>C1</b> nos diferentes solventes. ....	110
Tabela 14 - Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o composto <b>C6</b> . ....	114
Tabela 15 - Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TDDFT. ....	117
Tabela 16 – Energias dos orbitais HOMO e LUMO, e os respectivos valores de <i>bandgap</i> , e a energia do estado tripleto. ....	120
Tabela 17 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do composto <b>C6</b> . ....	139
Tabela 18 - Coordenadas atômicas obtidas a partir da cristalografia para <b>C6</b> . ....	140

Tabela 19 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para F1. ....	143
Tabela 20 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para F6. ....	144
Tabela 21 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para C1.....	145
Tabela 22 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para C6.....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\delta$	deformação angular (IR)
$\delta$	deslocamento químico (NMR)
$\Delta E_p$	diferença de potencial de pico
$\epsilon$	coeficiente de absorção molar
$\eta_{ext}$	eficiência quântica externa
$\lambda_{m\acute{a}x}$	comprimento de onda máximo (nm)
$\tau$	tempo de vida no estado excitado
$\nu$	frequência de estiramento axial
$\Phi$	rendimento quântico
APPI-MS	espectrometria de massa de fotoionização por pressão atmosférica (Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry)
<b>C1</b>	2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol
<b>C6</b>	2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-(hexiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol
<b>C12</b>	2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol
CBP	4,4'-bis(carbazol-9-il)-bifenil
CIE	Comissão Internacional de L'Eclairage
Cr	fase cristal
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
def2-TZVP	funções de base gaussianas triplo $\zeta$ com polarizações
DFT	teoria do funcional de densidade
DMSO	dimetilsulfóxido
DSC	calorimetria diferencial de varredura ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
EBU	União Europeia de Radiodifusão
EML	camada emissora
$E_{pa}$	potencial de pico anódico
$E_{pc}$	potencial de pico catódico
ETL	camada de transporte de elétrons
<b>F1</b>	2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-fluorofenil)-1,3,4-oxadiazol
<b>F6</b>	2-(4-fluorofenil)-5-(4-(hexiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol

<b>F12</b>	2-(4-fluorfenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol
Fc/Fc <sup>+</sup>	par redox ferroceno/ferrocínio
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HTL	camada orgânica transportadora de buracos
IC	conversão interna ( <i>Internal Conversion</i> )
ICT	transferência de carga intramolecular ( <i>Intramolecular Charge Transfer</i> )
Ir(ppy) <sub>3</sub>	tris-[2-fenilpiridinato-C <sup>2</sup> ,N]irídio(III)
IR	infravermelho ( <i>Infrared</i> )
ISC	cruzamento intersistemas ( <i>Intersystem Crossing</i> )
Iso	líquido isotrópico
ITO	óxido de índio e estanho
LC	cristal líquido
LE	estado localmente excitado
LUMO	orbital molecular não ocupado de mais baixa energia ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
NMR	espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
mCP	1,3-bis(carbazol-9-il)benzeno
OLED	Diodos orgânicos emissores de luz ( <i>Organic Light Emitting Diodes</i> )
OXD-7	2,2'-(1,3-fenileno)bis[5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol]
PBD	2-(4-Bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol
PMMA	polimetilmetacrilato
POM	microscopia óptica de luz polarizada ( <i>Polarizing Optical Microscopy</i> )
ppm	parte por milhão
SmA	mesofase esmétrica A
SmB	mesofase esmétrica B
SmC	mesofase esmétrica C
TGA	análise termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
TMS	tetrametilsilano
UV	ultravioleta



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>31</b>
2.1	ABSORÇÃO .....	31
2.1.1	Transições eletrônicas.....	31
2.1.2	Lei de Lambert-Beer.....	32
2.1.3	Princípio de Franck – Condon.....	33
2.2	LUMINESCÊNCIA.....	34
2.2.1	Fotoluminescência.....	35
2.2.2	Parâmetros que afetam a luminescência .....	37
2.2.3	Transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado .....	38
2.3	OLEDs.....	40
2.3.1	Mecanismo emissão de dispositivos OLED.....	41
2.4	MOLÉCULAS BIPOLARES .....	43
2.4.1	Moléculas Bipolares carbazol/1,3,4-oxadiazol .....	45
2.5	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	48
2.5.1	Cristais líquidos luminescentes.....	50
2.5.2	Oxadiazol aplicado a cristais líquidos luminescentes .....	51
2.6	PROPOSTA DESTE TRABALHO .....	53
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>55</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	55
3.1.1	Objetivos específicos.....	55
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>57</b>
4.1.	MATERIAIS E REAGENTES.....	57
4.2	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO .....	57
4.2.1	Espectroscopia na região do Infravermelho (IR).....	57
4.2.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	57

4.2.3	Análise Elementar de C, H e N .....	58
4.2.4	Difratometria de raios-X .....	58
4.2.5	Espectrometria de Massa.....	58
4.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	59
4.2.7	Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM) .....	59
4.2.8	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	59
4.2.9	Medidas Eletroquímicas .....	60
4.2.10	Espectroscopia Eletrônica de absorção (UV-Vis) .....	60
4.2.11	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	61
4.2.12	Rendimento quântico .....	61
4.2.13	Tempo de vida no estado excitado .....	62
4.2.14	Cálculos .....	63
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	64
4.3.1	Síntese dos compostos F1, F6 e F12 .....	64
4.3.1.1	<i>Procedimento geral para a síntese das nitrilas 2 e 3 .....</i>	64
4.3.1.2	<i>Procedimento para a síntese do tetrazol 4 .....</i>	64
4.3.1.3	<i>Procedimento geral para a síntese de tetrazóis 5 e 6.....</i>	65
4.3.1.4	<i>Procedimento para síntese do 1,3,4-oxadiazol F1 .....</i>	66
4.3.1.5	<i>Procedimento para síntese dos 1,3,4-oxadiazóis F6 e F12 .....</i>	67
4.3.1	Síntese dos compostos C1, C6 e C12 .....	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	81
5.1	SÍNTESE.....	81
5.1.1	Síntese dos compostos F1, F6 e F12 .....	81
5.1.2	Síntese dos compostos C1, C6 e C12 .....	81
5.2	CARACTERIZAÇÃO .....	82
5.2.1	Espectroscopia na região do IR .....	82
5.2.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	83

5.2.2	Análise elementar de C, H e N.....	86
5.2.3	Difratometria de raios-X.....	87
5.2.4	Espectrometria de massas .....	88
5.2.5	Análise Termogravimétrica .....	90
5.2.6	Microscopia Ótica de Luz Polarizada e Calorimetria Diferencial de Varredura .....	91
5.2.7	Voltametria cíclica .....	99
5.2.8	Espectroscopia de absorção UV-Vis .....	101
5.2.9	Espectroscopia de fotoluminescência .....	105
5.2.10	Cálculos e correlações .....	113
5.2.10.1	<i>Cálculo das estruturas dos compostos.....</i>	<i>114</i>
5.2.10.2	<i>Cálculo das propriedades eletrônicas dos compostos.....</i>	<i>116</i>
6	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>121</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>123</b>
	<b>Apêndice A - Espectros de massas dos compostos F1, F6, F12, C1, C6 e C12.....</b>	<b>133</b>
	<b>Apêndice B - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do composto C6. ....</b>	<b>139</b>
	<b>Apêndice C - Dados das coordenadas atômicas obtidas a partir dos cálculos DFT com o funcional B3LYP para F1, F6, C1 e C6.....</b>	<b>143</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma tendência global para o desenvolvimento de tecnologias mais “verdes”, ou seja, com objetivo de diminuir do impacto ambiental e colaborar para a conservação de recursos naturais. Consequentemente, os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês Organic Light-Emitting Diodes) vem ganhando destaque, devido sua proposta mais sustentável.

OLEDs podem ser utilizados em fontes de luz bidimensionais, e vêm alcançando novas aplicações, como por exemplo *smartphones* de alta resolução com telas flexíveis. Porém, apesar de já ser uma tecnologia aplicável, ainda são necessárias melhorias para obtenção de dispositivos mais eficientes, com melhor desempenho e ecologicamente amigáveis. Por esta razão, atualmente, existe um esforço conjunto de diversas áreas do conhecimento na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, com menor impacto ambiental.

Dispositivos OLED consistem em várias camadas finas empilhadas entre dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, sendo algumas destas camadas: o material emissor, hospedeiros para materiais fosforescentes e materiais que facilitem o transporte de cargas. Logo, pequenas moléculas com características de transporte de elétrons e buracos despertaram interesse para aplicação em OLEDs, já que além de simplificarem a estrutura do dispositivo podem equilibrar a recombinação de cargas. Para tanto, uma estrutura contendo um grupo doador e um aceitador eletrônico é projetada. A unidade de carbazol pode ser utilizada como grupo doador, devido sua capacidade de transporte de buracos, além disso, ele possui emissão azul, alta eficiência luminosa e estabilidade. Já a unidade 1,3,4-oxadiazol pode ser utilizada como grupo aceitador, pois possui excelente propriedade de transporte de elétrons, altos rendimentos quânticos de fluorescência, boa estabilidade e, dependendo dos substituintes, pode apresentar propriedades líquido-cristalinas, as quais chamam a atenção para aplicações optoeletrônicas, pois permitem alterar e controlar as propriedades emissivas e de transporte de cargas a partir da ordem molecular. Deste modo, a ligação carbazol/1,3,4-oxadiazol é interessante para obter compostos luminescentes, com bom transporte de cargas e caráter líquido-cristalino.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

O estudo dos compostos abordados neste trabalho é bastante abrangente, empregando conhecimentos de diversas áreas de química, por esta razão, num primeiro momento, é necessária uma breve revisão da literatura. A seguir são apresentados conceitos de luminescência, dispositivos OLEDs e cristais líquidos. E por fim, são abordados alguns estudos e aplicações de compostos oxadiazol e carbazol/oxadiazol luminescentes descritos na literatura.

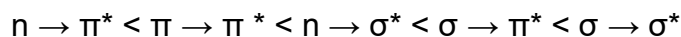
### 2.1 ABSORÇÃO

Transições eletrônicas moleculares induzidas pela absorção de fótons consistem na passagem da molécula de um estado eletrônico de menor energia (geralmente o estado fundamental), para um estado de maior energia (estado excitado) e essas transições podem ocorrer nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (VALEUR, 2012).

#### 2.1.1 Transições eletrônicas

A maioria dos sistemas de interesse para luminescência consistem em moléculas contendo ligação duplas, e em geral as transições  $\pi-\pi^*$  são responsáveis pela absorção de luz nas regiões de menor energia nestas moléculas (em alguns casos as transições  $n-\pi^*$  são consideradas). Isso ocorre porque as ligações  $\pi$  são geralmente mais fracas que as ligações  $\sigma$ , já que a densidade de elétrons está mais distante do núcleo, e por esta razão esses elétrons podem ser excitados por fótons de menor energia. Sistemas de ligações carbono-carbono simples e duplas alternadas, que permitem conjugação dos elétrons  $\pi$ , são especialmente interessantes para aplicações em luminescência, pois a medida que a conjugação aumenta, a energia da transição  $\pi-\pi^*$  diminui, levando a um desvio batocrômico (JAMESON, 2014; SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

Ligações  $\sigma$ , ao contrário das  $\pi$ , requerem uma energia muito alta (ultravioleta distante, em geral) para a promoção de um elétron. Por esta razão, transições entre orbitais  $\sigma$  não são consideradas, e de maneira geral, a energia das transições eletrônicas ocorre na ordem a seguir (VALEUR, 2012):



Para a espectroscopia de absorção e luminescência, dois tipos de orbitais são considerados importantes: o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Ambos se referem ao estado fundamental da molécula. Quando uma molécula é exposta à luz com uma energia que corresponde a uma possível transição eletrônica esta energia pode ser absorvida, promovendo elétrons de um orbital de menor energia para um orbital de maior energia. E como regra geral, a promoção de elétrons é energeticamente favorecida do orbital HOMO (geralmente o estado fundamental singleto,  $S_0$ ), para o orbital LUMO, e a espécie resultante é chamada de estado singleto excitado,  $S_1$ . Compostos que absorvem na região visível do espectro (compostos coloridos) geralmente possuem elétrons fracamente ligados ou deslocalizados, e nesses sistemas a diferença de energia HOMO-LUMO corresponde às energias de fótons na região visível (VALEUR, 2012; SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

### 2.1.2 Lei de Lambert-Beer

Se a luz de intensidade  $I_0$  em um determinado comprimento de onda passa por uma solução que contém uma espécie que absorve luz, a luz emerge com intensidade  $I$ , que pode ser medida por um detector adequado. A lei de Lambert-Beer (Equação 1), pode ser usada para descrever o processo de absorção da luz em um determinado comprimento de onda por uma espécie absorvente em solução (JAMESON, 2014):

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon lc \quad (1)$$



Onde  $A$  é a absorvância da luz de um material,  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar (em  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $c$  é a concentração (em  $\text{mol L}^{-1}$ ) e  $l$  é o comprimento do caminho de óptico (em cm) (JAMESON, 2014; VALEUR, 2012).

A Lei Lambert-Beer mostra que a absorvância é proporcional à concentração do soluto e ao comprimento do caminho óptico, com  $\epsilon$  sendo a constante de proporcionalidade. Como a intensidade de absorção depende fortemente do comprimento de onda, o comprimento de onda no qual a medida é realizada sempre deve ser especificado. A dependência do comprimento de onda com  $\epsilon$  ou  $A$  é conhecido como espectro de absorção do composto (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011). E a falha em obedecer à dependência linear da absorvância da concentração, de acordo com a lei de Lambert-Beer, pode ser atribuída à formação de agregados em altas concentrações ou à presença de outras espécies absorventes (VALEUR, 2012).

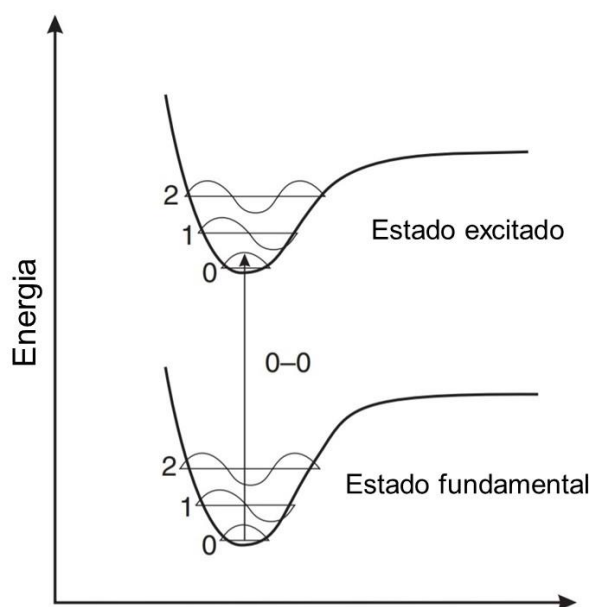
### 2.1.3 Princípio de Franck – Condon

A Figura 1 ilustra o princípio das transições vibracionais em uma molécula de acordo com funções anarmônicas de energia potencial de Morse. Ao absorver um fóton da energia apropriado, a molécula sofre uma transição vertical de um estado de menor energia, em geral o estado fundamental, para um estado eletrônico excitado. E a ocorrência destas transições verticais podem ser explicadas pelo princípio de Franck-Condon e pela aproximação de Born-Oppenheimer (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

A aproximação de Born-Oppenheimer é baseada no fato de que a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons, e deste modo as nuvens de elétrons se adaptam instantaneamente às mudanças nas configurações nucleares que ocorrem durante as vibrações de uma molécula. Da mesma forma, eventos rápidos do ponto de vista do movimento nuclear, inicialmente alteram apenas a distribuição de elétrons. E como a absorção de fótons ocorre em um tempo de  $10^{-15}$  s, os núcleos não se movem significativamente durante esse processo, e por esta razão a nuvem eletrônica do estado excitado atinge uma distribuição que não vai estar em equilíbrio,

forçando os núcleos a se moverem para se adaptarem a nova geometria de equilíbrio. Assim, movimentos eletrônicos ocorrem como se o núcleo estivesse fixo. Deste modo, a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer às transições entre níveis de energia eletrônica levou a formulação do princípio de Franck-Condon, que diz que uma transição eletrônica provavelmente ocorrerá sem alterações na posição dos núcleos de uma molécula, ou seja, os núcleos estão congelados em suas posições durante uma transição eletrônica (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; JAMESON, 2014; VALEUR, 2012).

Figura 1 - Diagramas de energia potencial de Morse com transições verticais (princípio de Franck - Condon).



Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

## 2.2 LUMINESCÊNCIA

O termo "fluorescência" foi inicialmente introduzido em 1852 por George Gabriel Stokes em seu estudo intitulado "*On the Change of Refrangibility of Light*". Este trabalho foi um marco importante na pesquisa de luminescência, pois a fluorescência foi corretamente identificada como um processo de emissão, devido à absorção de luz (BERBERAN-SANTOS, 2008; JAMESON, 2014). Já o termo luminescência, que vem do latim (lúmen = luz), foi estabelecido pela primeira vez por Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever "todos aqueles fenômenos de luz não

condicionados apenas pelo aumento da temperatura". Em vista disso, a luminescência é frequentemente considerada como luz fria, em contraposição a emissão de luz por um corpo quente, chamada incandescência (VALEUR, 2012; SINGH, *et. al.*, 2016).

Hoje a luminescência é mais precisamente definida como: "A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente excitada ou de uma espécie vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente" (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997). De maneira resumida, este processo ocorre quando elétrons em um estado excitado retornam ao estado fundamental por um caminho radiativo, podendo emitir fótons no ultravioleta, visível ou infravermelho, sendo que o comprimento de onda da luz emitida é característico da substância luminescente e não da radiação incidente (SINGH, *et. al.*, 2016). O processo de luminescência pode ser classificado de acordo com o modo de excitação, alguns deles são sumarizados na Tabela 1 (VALEUR, 2012).

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

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

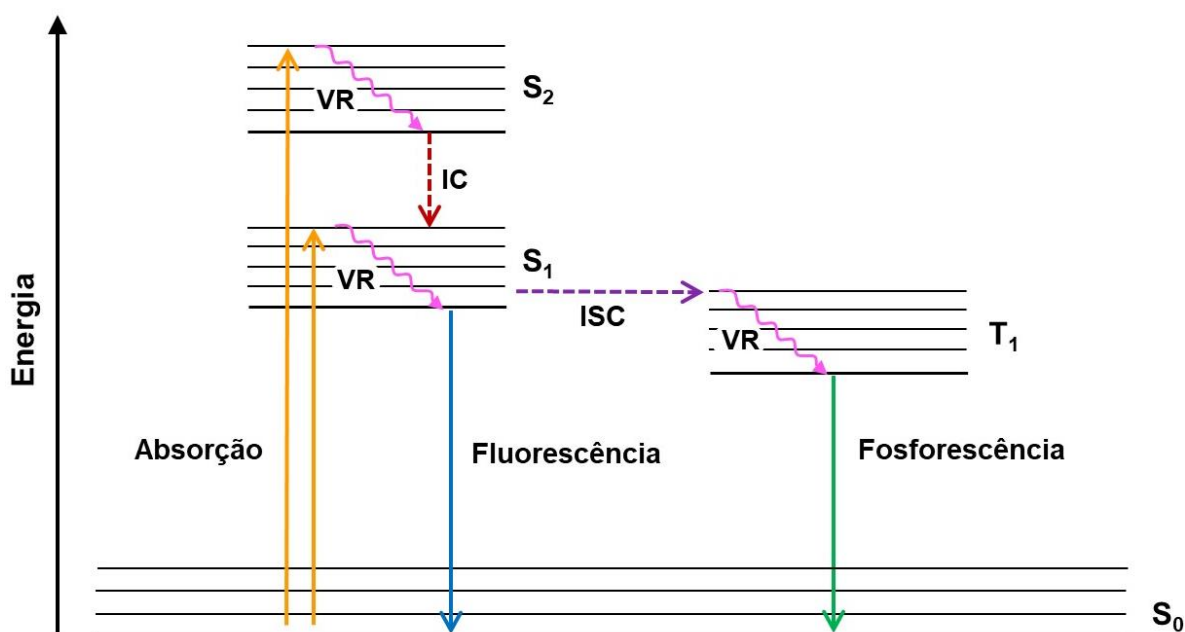
Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

### 2.2.1 Fotoluminescência

Particularmente a fotoluminescência ocorre devido à absorção direta de fótons pelas espécies emissoras, e para descrever os processos de absorção e emissão de luz por uma molécula é conveniente utilizar um diagrama de energia. No diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 2) são ilustrados os estados eletrônicos da molécula, juntamente com setas indicando suas possíveis transições, o qual facilita a compreensão dos processos fotofísicos radiativos e não radiativos que podem ocorrer

após excitação eletrônica, neste caso, por incidência de luz (VALEUR, 2012; LAKOWICZ, 2006).

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



Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

Quando uma molécula absorve um fóton de energia apropriada, ela pode passar do estado fundamental,  $S_0$ , para um dos estados vibracionais de um estado excitado de mesma multiplicidade ( $S_n$ ), conforme ilustrado na Figura 2. Posteriormente moléculas que foram excitadas para níveis mais altos que  $S_1$  devem relaxar, através de um processo não radiativo denominado conversão interna (IC) para o primeiro estado singleto excitado,  $S_1$ , ocorrendo em um tempo de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  s. E em solução, esse processo é seguido por relaxamento vibracional (VR), em um tempo de  $10^{-12}$  a  $10^{-10}$  s, em direção ao nível vibracional de menor energia do estado  $S_1$ , sendo que o excesso de energia vibracional pode ser transferido para o solvente durante colisões da molécula excitada com as moléculas de solvente. Como a vida útil da fluorescência é tipicamente próxima de  $10^{-8}$  s, a conversão interna e relaxação vibracional geralmente ocorrem antes da emissão. A partir do nível vibracional de menor energia do estado  $S_1$ , pode ocorrer emissão fluorescente espontânea, pois o estado excitado possui a mesma multiplicidade do estado fundamental, e deste modo a transição de

volta tem uma grande probabilidade de ocorrer, sendo o tempo de vida para este processo em geral na faixa de nanossegundos (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; FORNI, *et. al.*, 2018; LAKOWICZ, 2006).

O elétron excitado pode também, através do cruzamento intersistema (ISC), passar de um estado excitado singleto, para o estado tripleto, podendo ainda, pela absorção de outro fóton passar para estados tripleto de maior energia (Figura 2). Porém, a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é proibida por regra de seleção de spin, o que torna o processo de fosforescência geralmente muito menos intenso em comparação a emissão de fluorescência. Além disso, em solução e à temperatura ambiente, o decaimento não radiativo do estado tripleto é geralmente predominante sobre o processo radiativo, já que por ser um processo com maior tempo de vida, as numerosas colisões com moléculas de solvente favorecem o cruzamento intersistema e o relaxamento vibracional em  $S_0$ . Mesmo assim, a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  pode ser observada devido ao acoplamento spin-órbita, que pode relaxar a regra de seleção de spin. Sendo esta transição proibida por spin, o tempo de vida de estados tripleto são altos, podendo chegar a segundos ou até minutos (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; BARYSHNIKOV; MINAEV; ÅGREN, 2017; FORNI, *et. al.*, 2018; VALEUR, 2012).

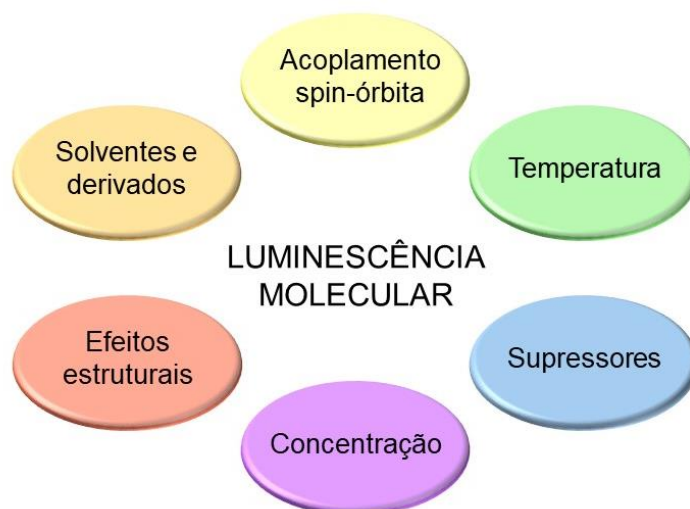
### 2.2.2 Parâmetros que afetam a luminescência

Vários processos químicos e/ou físicos podem diminuir a intensidade da luminescência. E estas interações da molécula excitada com seu ambiente próximo, que levam reduções de intensidade de emissão são denominadas “*quenching*”. O *quenching* por oxigênio, por exemplo, pode extinguir a fluorescência e a fosforescência, e por ser um processo colisional, é controlado por difusão. Consequentemente, compostos com maior tempo vida, possuem maior sensibilidade à presença de oxigênio. Outros processos que ocorrem no estado excitado, como alteração conformacional, transferência de elétrons, transferência de prótons, transferência de energia, formação de excímero ou de exciplexo podem levar a formação de outras espécies luminescentes, cuja emissão pode sobrepor a da

molécula inicialmente excitada, ou simplesmente extinguir a emissão (VALEUR, 2012; JAMESON, 2014; SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

Outras características do ambiente da molécula também podem influenciar no processo de luminescência, como por exemplo: mudanças de temperatura, pH e solvente (Figura 3). Aumentos de temperatura causam a diminuição da viscosidade do meio e, conseqüentemente, aumentam da probabilidade de ocorrerem colisões no estado excitado, aumentando as conversões internas e podendo levar a uma diminuição da eficácia da emissão. Moléculas que contém grupos funcionais ácidos ou básicos, por sua vez, são sensíveis a alterações no pH do meio, que podem alterar o grau de ionização dos grupos funcionais, interferindo na extensão da conjugação ou a aromaticidade da molécula e afetando sua luminescência. O efeito do solvente, por sua vez, é atribuído à diferença na sua capacidade de estabilizar os estados fundamental e excitado da molécula luminescente, alterando assim a existência e a energia das bandas de absorção de emissão dependendo da polaridade do solvente e do estado excitado em relação ao estado fundamental (BERBERAN-SANTOS, 2008; LAKOWICZ, 2006 VALEUR, 2012).

Figura 3 - Parâmetros que podem influenciar no processo de emissão.



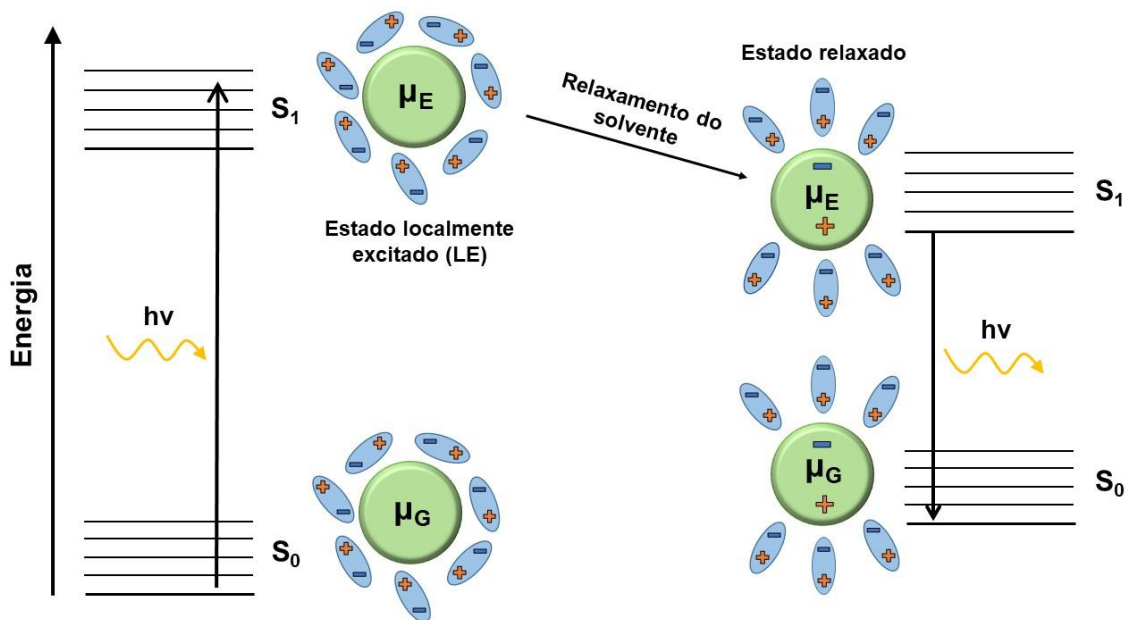
Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

### 2.2.3 Transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado

Além das interações específicas entre solvente e moléculas luminescentes, alguns compostos podem formar um estado de transferência de carga intramolecular

(ICT) no estado excitado. Isso acontece, quando uma molécula sofre um processo de excitação, induzindo a promoção de um elétron de um orbital para outro e possui os orbitais (inicial e final) separados no espaço, resultando em uma mudança no momento de dipolo no estado excitado, isto é o estado excitado possui um momento de dipolo maior que o estado fundamental,  $\mu_E > \mu_G$  (Figura 4) (VALEUR, 2012; LAKOWICZ, 2006).

Figura 4 - Efeitos da reorganização eletrônica de um dipolo em meio dielétrico,  $\mu_E > \mu_G$ . Os círculos verdes representam as moléculas de solvente e seus momentos dipolares e os bastões azuis representam as moléculas de solvente.



Fonte: Adaptado de LAKOWICZ, 2006.

O momento de dipolo pode aumentar significativamente quando a molécula em questão possui em sua estrutura um grupo doador de elétrons conjugado com um grupo retirador. Conseqüentemente, o estado excitado atingido após a excitação (localmente excitado, LE), não vai estar em equilíbrio com moléculas de solvente polares do ambiente. Isso significa que as moléculas de solvente precisam se reorganizar, por relaxação dielétrica, até atingir a configuração de equilíbrio com a nova conformação do estado excitado. Em um meio que seja suficientemente fluido, as moléculas de solvente se reorganizam durante a vida útil do estado excitado até

atingir equilíbrio termodinâmico com a molécula emissora, atingindo um estado de ICT relaxado (Figura 4). Esse relaxamento do solvente explica o aumento do desvio para o vermelho do espectro de fluorescência à medida que a polaridade do solvente aumenta, já que em solventes mais polares ocorre uma maior estabilização do estado ICT (VALEUR, 2012; SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; LAKOWICZ, 2006).

## 2.3 OLEDs

Atualmente, os OLEDs são utilizados em displays digitais (televisão, monitores de computador, *smartphones*, câmeras digitais, entre outros) e iluminação, atraindo grande atenção de cientistas e engenheiros devido às suas excelentes propriedades, que incluem alta eficiência luminosa, alta resolução, ângulo de visão mais amplo, qualidade de imagem, alto contraste, baixo consumo de energia, leveza, flexibilidade e menor custo geral (ANDREOPOULOU; GIOTI; KALLITSIS, 2019; KUMAR, et. al., 2019). Além disso, OLEDs podem ser fabricados por tecnologias de processamento em solução, tendo vantagens que incluem a facilidade e baixo custo de produção (ANDREOPOULOU; GIOTI; KALLITSIS, 2019).

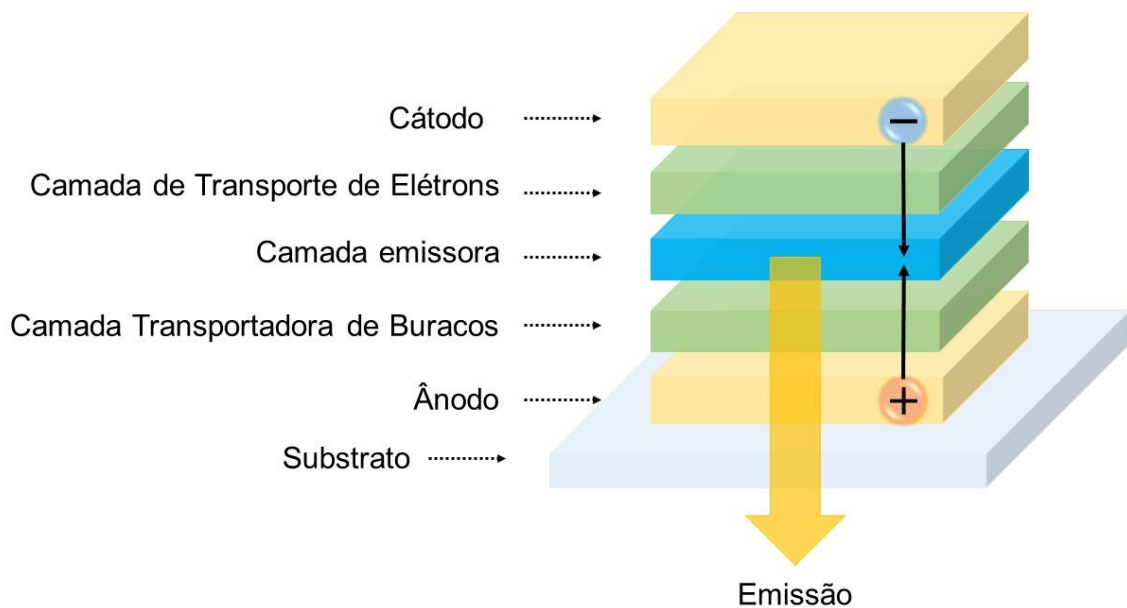
Um dispositivo OLED consiste em camadas orgânicas finas (de 10 a 100 nm) entre dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, todos depositados sobre um substrato (em geral vidro ou polímeros), sendo que o tipo de deposição varia em função do material escolhido, por exemplo, evaporação térmica resistiva e *spin coating*. Geralmente os dispositivos possuem várias camadas orgânicas, cada uma com um papel intrínseco, com propósito de obter melhores desempenhos, como alta eficiência, maior vida útil e a cor desejada (KITAI, 2017; KODEN, 2017; KUMAR, et. al., 2019).

Uma estrutura típica de um OLED é composta por cinco camadas, depositadas sobre o substrato, como mostrado na Figura 5. Neste dispositivo a primeira camada é um ânodo transparente, que pode ser o ITO (óxido de índio e estanho). A segunda camada é a camada transportadora de buracos (HTL), por exemplo o CBP (4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil). A terceira camada é a camada emissora (EML), que pode ser constituída por um hospedeiro orgânico como CBP (4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil) dopada com um emissor, Ir(ppy)<sub>3</sub> (tris-[2-fenilpiridinato-C<sup>2</sup>,N]irídio(III)). A quarta é uma camada de transporte de elétrons (ETL), constituída por materiais como o PBD (2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol). E por fim,



a última camada é um cátodo de metal reflexivo, que geralmente é constituído de alumínio (SALEHI, et. al., 2019; KITAI, 2017).

Figura 5 - Exemplo de um dispositivo OLED comum composto por cinco camadas, depositadas sobre um substrato.



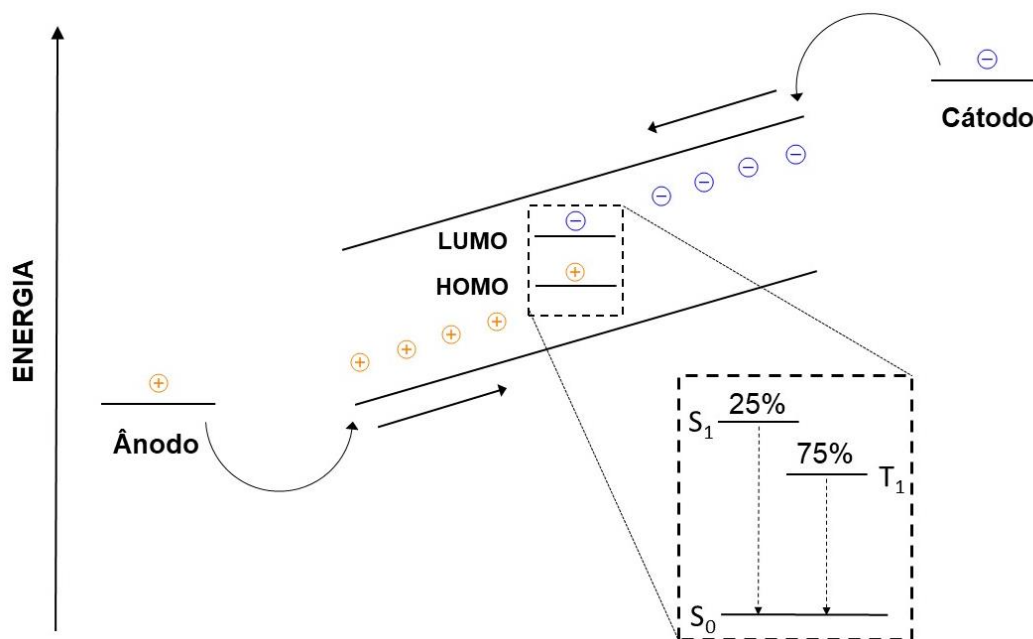
Fonte: Adaptado de TSUJIMURA, 2017.

### 2.3.1 Mecanismo emissão de dispositivos OLED

Quando uma diferença de potencial externa é aplicada nos eletrodos de um dispositivo OLED, um gradiente de energia é gerado nas camadas orgânicas, fazendo com que buracos e elétrons sejam injetados, do ânodo e do cátodo, respectivamente, para a camada emissora (Figura 6). Esse transporte, em geral, acontece por “saltos” (do inglês *“hopping”*) do HOMO para o LUMO, ou pelo primeiro nível da banda de valência e condução de semicondutores, respectivamente. Após o transporte dos elétrons e buracos, eles se encontram, idealmente na camada emissora e, em seguida, se recombinam dando origem ao estado ligado neutro de alta energia chamado éxciton. A energia dos éxcitons pode ser então transmitida para o material emissor, excitando-o para um estado singleto ou tripleto, ocorrendo na proporção estatística de 1:3. A emissão ocorre em seguida, pelo decaimento radiativo dos

estados excitados para estados de menor energia (normalmente o fundamental), e a diferença de energia entre eles define a cor emitida (PEKKOLA, et. al., 2014; KODEN, 2017; KITAI, 2017; TSUJIMURA, 2017; BIZZARRI, et. al, 2018).

Figura 6 - Diagrama do mecanismo de emissão OLED.



Fonte: Adaptado de KODEN, 2017.

Essa proporção estatística (1:3), entre estados singleto e tripleto, ocorre devido a excitação elétrica nestes dispositivos, pois, diferente da absorção de fótons, a excitação elétrica não requer que a mudança total de spin seja igual a zero. E como a probabilidade estatística é de 75% tripleto e 25% singleto, e o estado fundamental da maioria das moléculas emissivas orgânicas possui spin singleto, a probabilidade de fluorescência é reduzida sob excitação elétrica para 25%, já que o decaimento do estado tripleto é formalmente proibido por spin (KITAI, 2017). No entanto, os emissores fosforescentes podem ter a eficiência quântica interna de até 100%, utilizando os éxcitons singleto e tripleto, devido o acoplamento spin-órbita (ZHANG, et. al., 2015; YOOK; LEE, 2014).

Porém, como os éxcitons fosforescentes têm um tempo de decaimento especialmente longo, são suscetíveis à perda de energia por *quenching*. Uma maneira de contornar este problema, melhorando a eficiência do dispositivo, é adicionar uma pequena quantidade de material emissivo fosforescente (dopante) em um material hospedeiro (do inglês “*host*”). Nesses sistemas, o *gap* de energia do dopante deve ser

menor que do material hospedeiro. E a concentração de dopagem é geralmente baixa (0,5 a 5%), já que altas concentrações podem levar ao *quenching* por concentração (TSUJIMURA, 2017; MINAEV; BARYSHNIKOV; AGREN, 2014).

Deste modo, o design de materiais hospedeiros adequados é importante para a melhoria do desempenho de OLEDs. Para garantir uma transferência de energia exotérmica do hospedeiro para o dopante e um confinamento de éxcitons tripleto no dopante, é necessária uma maior energia de tripleto dos materiais hospedeiros em relação aos dopantes fosforescentes. Além disso, como é importante manter o equilíbrio das mobilidades de carga para melhorar a eficiência dos dispositivos, uma abordagem que vem sendo a utilização de materiais hospedeiros bipolares (ZHUANG, et. al., 2012; YOOK; LEE, 2014; KODEN, 2017).

Além de materiais hospedeiros, também é de grande importância o desenvolvimento de materiais emissores, camadas de injeção e transporte de elétrons, assim como injeção e transporte de buracos, que podem também contribuir para aumentar a eficiência de dispositivos OLEDs (TSUJIMURA, 2017).

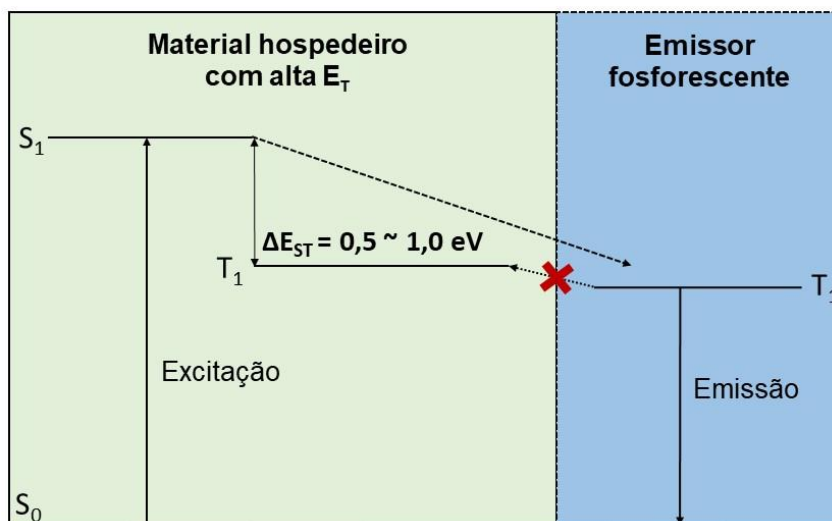
## 2.4 MOLÉCULAS BIPOLARES

Entre os grupos mais importantes de materiais orgânicos, que podem ser usados em dispositivos optoeletrônicos, estão os compostos orgânicos doador-aceitador, conhecidos como moléculas bipolares (LEDWON, 2019; ZHENG, et. al., 2011). Estes compostos podem aceitar e transportar tanto buracos como elétrons e, deste modo, equilibram a recombinação de cargas, contribuindo para simplificar a estrutura dos dispositivos. Além disso, eles mostram altos rendimentos quânticos fluorescentes, devido ao decaimento radiativo eficaz de seu estado de transferência de carga intramolecular (ICT) excitado, por este motivo, podem ser também utilizados como emissores. A obtenção destes materiais se dá pela junção de um grupo doador a um aceitador de densidade eletrônica (CHEN, et. al., 2015, ZHAO, et. al., 2017; TAO, et. al., 2008; YE, et. al., 2013).

Como já foi dito, OLEDs altamente eficientes podem ser obtidos utilizando materiais fosforescentes, pois eles podem utilizar transições radiativas do estado

triplete, podendo atingir uma eficiência quântica interna máxima (ZHAO, et. al., 2017). Entretanto, emissores fosforescentes em geral precisam ser dispersos em uma matriz orgânica para evitar processos de decaimento não radiativo. Deste modo, o desenvolvimento de materiais hospedeiros orgânicos de alto desempenho é de grande importância. Materiais bipolares podem ser utilizados como hospedeiros, já que suas propriedades de transporte de carga, funcionam também como centro de recombinação de buracos e elétrons, gerando estados eletricamente excitados, seguidos de transferência de energia do hospedeiro para o material emissor (dopante) (KAUTNY, et. al., 2015; ZHAO, et. al., 2017). E para impedir a transferência de energia do dopante para o hospedeiro, este último deve ter a energia de tripleto maior que o material dopante (Figura 7). Além disso, boa estabilidade térmica e morfológica são também características desejadas para hospedeiros orgânicos (LI, et. al., 2014; HLADKA, et. al, 2018).

Figura 7 - Modelo de transferência de energia de OLED fosforescente com material hospedeiro e emissor fosforescente



Fonte: Adaptado de KODEN, 2017.

No entanto, para aplicações em OLEDs, uma grande desvantagem dos materiais bipolares como hospedeiros ainda é a compressão do *gap* HOMO-LUMO devido à transferência de carga intramolecular entre as porções doadoras e aceitadoras de elétrons. Isso resulta na redução das energias singleto e tripleto, que, por sua vez, podem levar à transferência de energia do emissor para o hospedeiro, reduzindo a eficiência do dispositivo (Figura 7). Portanto, ainda é um desafio obter um

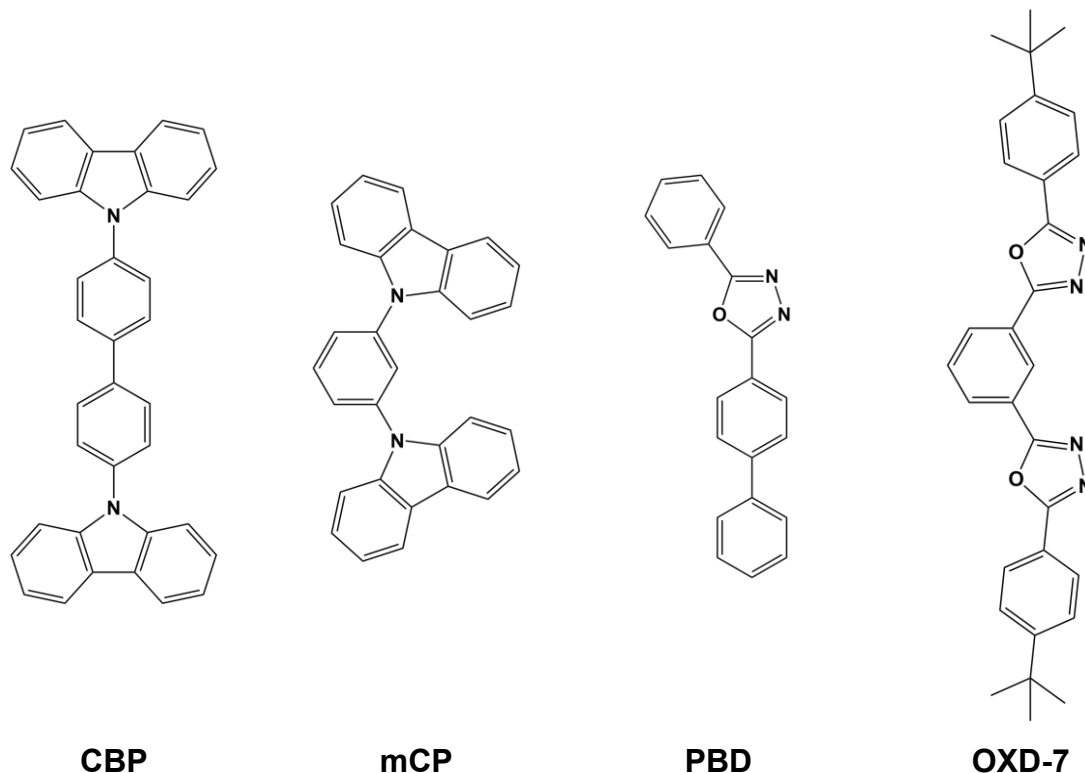
alto estado de energia de tripleto em um sistema bipolar e ao mesmo tempo, manter o *gap* HOMO-LUMO em um nível que permita fácil injeção de elétrons e buracos na camada emissora ou, pelo menos, que forneça a injeção fácil de uma carga e bom bloqueio da carga oposta, especialmente para a fosforescência azul. Deste modo, atualmente, o objetivo mais importante é alcançar de forma independente a sintonia dos níveis tripleto e singleto de uma molécula (ZHENG, et. al., 2011, TAO, et. al., 2008; YE, et. al., 2013; LI, et. al., 2014).

#### **2.4.1 Moléculas Bipolares carbazol/1,3,4-oxadiazol**

Derivados de carbazol de baixa massa molar são um dos blocos de construção mais utilizados em eletrônica orgânica. O grande interesse em derivados de carbazol está no baixo custo do material de partida, fácil funcionalização, boas propriedades de transporte de buracos, estabilidade térmica, alta eficiência de fluorescência e energias de tripletos altas (3,0 eV) o suficiente para aplicações como materiais hospedeiros (LEDWON, 2019; KRUCAITE; GRIGALEVICIUS, 2019; CHENG, et. al., 2013). Por exemplo o 4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil (CBP) e o 1,3-bis(carbazol-9-il)benzeno (mCP) são *hosts* de transporte de buracos bastante utilizados para emissores fosforescentes (Figura 8). Porém, esses compostos ainda possuem algumas desvantagens, o CBP, por exemplo, possui baixa energia de tripleto (2,56 eV) e injeção desequilibrada de cargas e o mCP, apesar de alta energia de tripleto (2,9 eV), possui baixa estabilidade térmica e morfológica (ZHENG, et. al., 2011; ZHAO, et. al., 2017; LINTON, et. al., 2012). Já grupos heteroaromáticos retiradores de elétrons, como o 1,3,4-oxadiazol e seus derivados, têm se mostrado muito eficientes em aplicações de injeção e transporte de elétrons. Seus orbitais LUMO de baixa energia são compatíveis com a camada de transporte de elétrons, diminuindo a barreira de injeção, para um transporte efetivo para a camada emissora (ZHAO, et. al., 2017; CHENG, et. al., 2013; LI, et. al., 2014; TAO, et. al., 2008). Por exemplo, o 2-(4-Bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD) e 2,2'-(1,3-fenileno)bis[5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol] (OXD-7) são amplamente utilizados como materiais de transporte de elétrons em OLEDs (Figura 8), devido à sua alta mobilidade eletrônica. No entanto, o

PBD e o OXD-7 têm baixas energias de tripleto (2,46 e 2,56 eV, respectivamente). E para obter uma alta energia de tripleto em uma molécula bipolar, ambos os fragmentos transportadores, devem possuir alta energia de tripleto (ZHAO, *et. al.*, 2017; ZHENG, *et. al.*, 2011; MEI, *et. al.*, 2016).

Figura 8 – Estruturas dos transportadores de carga CBP, mCP, PBD e OXD-7.

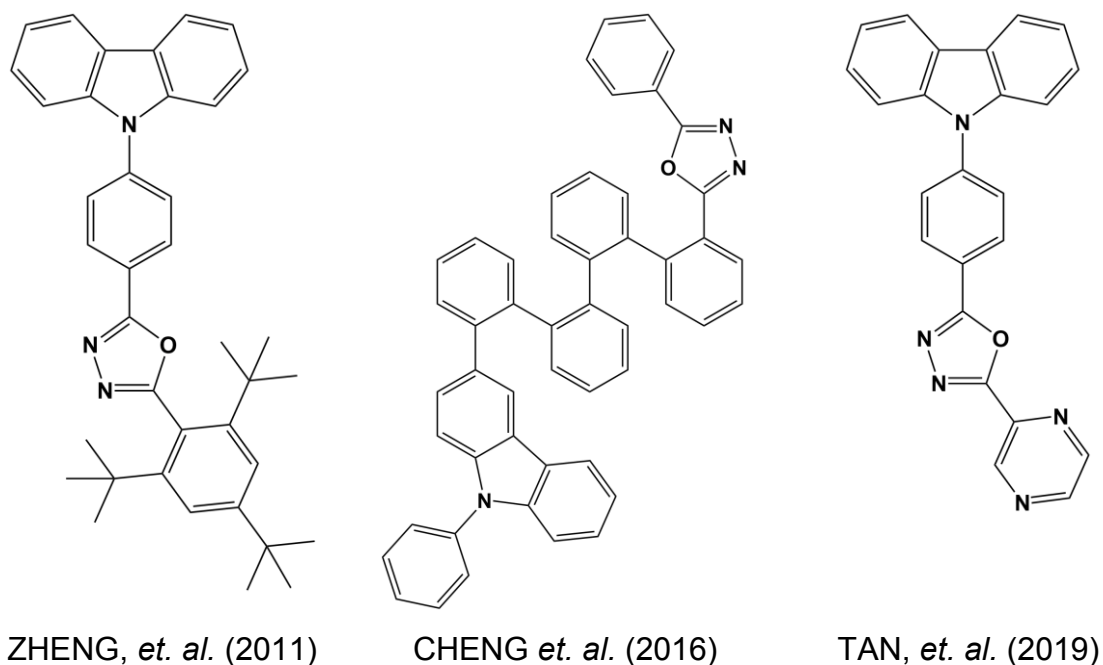


Devido às características inerentes aos grupos citados, uma alternativa interessante que vem sendo empregada é a junção das unidades carbazol e 1,3,4-oxadiazol em uma mesma molécula, obtendo-se deste modo moléculas bipolares, as quais podem atuar como hospedeiros para materiais fosforescentes e simplificar a estrutura dos dispositivos OLEDs devido suas propriedades de transporte de carga.

Diversos artigos têm relatado a obtenção de materiais bipolares eficientes utilizando a estrutura carbazol/1,3,4-oxadiazol, como por exemplo ZHENG, *et. al.* (2011), que descreveu a síntese, estudos das propriedades fotofísicas, eletroquímicas e cálculos para uma série de moléculas carbazol/1,3,4-oxadiazol variando propriedades optoeletrônicas sistematicamente pela mudança de substituintes que modificaram os ângulos de torção intramoleculares, interferindo deste modo na conjugação e nas energias dos estados singlete e tripleto (Figura 9). Com isso, foi

possível ajustar o nível tripleto da molécula, e ao mesmo tempo limitar o aumento da energia do singleto, características fundamentais para o design de materiais para dispositivos. Assim, foram obtidos compostos com potencial para aplicação como hospedeiros bipolares em OLEDs. CHENG *et. al.* (2016), por sua vez, obteve moléculas bipolares de carbazol-oxadiazol em ponte com diferentes espaçadores  $\pi$  (bifenil ou o -terfenil) (Figura 9), caracterizou estes compostos e utilizou como materiais hospedeiros para OLEDs fosforescentes coloridos. Obtendo eficiências quânticas externas máximas ( $\eta_{\text{ext}}$ ) de 19,4 %, 21,3%, 20,9%, 20,1% e 19,0% para OLEDs fosforescentes azuis, verdes, amarelos, laranja e vermelhos, respectivamente. A geometria com alto grau de distorção, estabelecida por meio de múltiplas conexões orto e meta, inibiram efetivamente o acoplamento eletrônico doador-aceitador direto e fornecendo a essas moléculas bipolares energias de tripleto altas (aproximadamente 2,70 eV).

Figura 9 – Alguns compostos do tipo carbazol/1,3,4-oxadiazol com aplicação em dispositivos OLEDs, descritos na literatura.



Além de sua aplicação como hospedeiros bipolares em OLEDs, tais compostos também podem ser utilizados na camada emissora destes dispositivos, o

que foi demonstrado por TAN, *et. al.* (2019), que sintetizou compostos emissores com estrutura bipolar baseada em unidades de carbazol e oxadiazol, com emissão azul, e efetuou estudos das suas propriedades fotofísicas, térmicas e eletroquímicas (Figura 9). As propriedades fotoluminescentes obtidas através da alteração das estruturas eletrônicas do grupo aromático que se conecta ao oxadiazol foram sintonizadas com êxito, obtendo altos rendimentos quânticos fotoluminescentes. Foram construídos dispositivos OLED não dopados a partir destes compostos carbazol/oxadiazol, obtendo alta eficiência quântica externa máxima ( $\eta_{\text{ext}}$ ) de até 4,0%. Além disso, o desempenho do dispositivo obtido foi competitivo entre os melhores OLEDs fluorescentes azuis profundos relatados, de acordo com coordenadas CIE (Comissão Internacional de L'Eclairage) de azul padrão da EBU (União Europeia de Radiodifusão).

## 2.5 CRISTAIS LÍQUIDOS

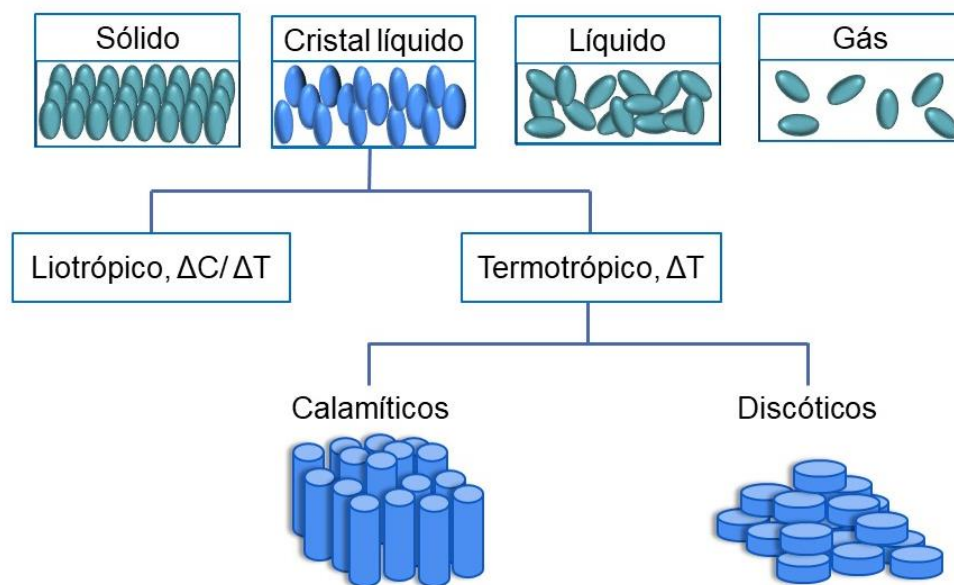
O estado líquido cristalino da matéria existe entre a fase sólida e a fase líquida isotrópica (Figura 10). Cristais líquidos (LCs) consistem em moléculas anisotrópicas termodinamicamente estáveis que apresentam ordem e mobilidade molecular, supramolecular e macroscópico. Tais materiais combinam a fluidez dos líquidos e a ordem dos cristais moleculares sólidos, sendo, deste modo, descritos como fluidos ordenados. O material pode passar por uma ou várias fases diferentes de cristal líquido, caracterizadas por ordem e simetria, antes de se transformar em um fluido verdadeiramente isotrópico (fase líquida). Existem duas classes principais nas quais os cristais líquidos se dividem: aquelas cujas transições são conduzidas por processos térmicos, conhecidos como termotrópicos, e aqueles fortemente influenciados por solventes, liotrópicos (ONUMA, *et. al.*, 2018; KATO, *et. al.*, 2017; DIERKING, 2003; KHOO; SALEH, 2007).

Os cristais líquidos mais amplamente utilizados e estudados são os cristais líquidos termotrópicos, que manifestam polimorfismo com a variação de temperatura, devido suas propriedades ópticas lineares e não lineares (BLINOV, 2011; KHOO; SALEH, 2007). E os cristais líquidos termotrópicos, por sua vez, são classificados de acordo com suas formas moleculares básicas, sendo as formas mais comuns: calamítica e discótica (Figura 10) (DIERKING, 2003). Uma característica estrutural



comum dos mesógenos calamíticos (em forma de bastonete) é um núcleo relativamente rígido, geralmente incorporando grupos fenil e bifenil e dois grupos finais flexíveis, geralmente cadeias alquil ou alcóxi. Já os mesógenos discóticos, possuem seis grupos finais flexíveis, comumente ligados a um núcleo rígido, semelhante a um disco (DIERKING, 2003; PRAKASH; CHANDRAN; BIRADAR, 2016).

Figura 10 - Estados da matéria; Cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos; Fases termotrópicas de acordo com suas formas moleculares (calamítica e discótica).

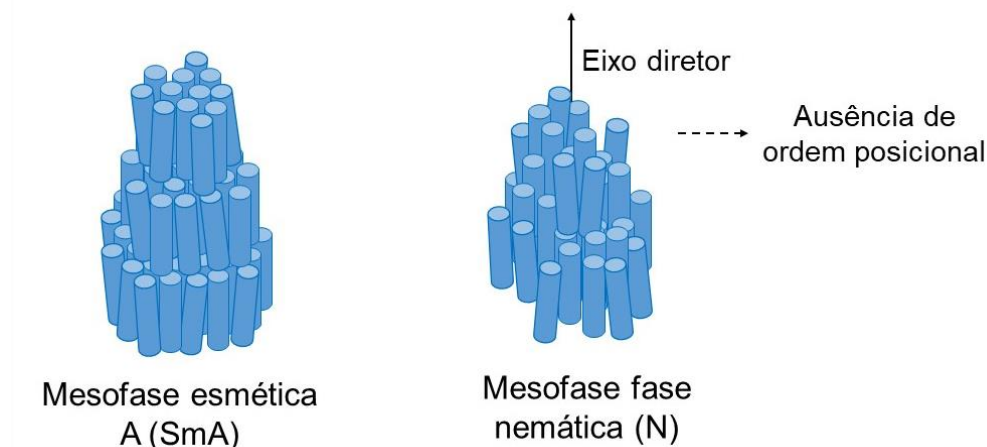


Fonte: Adaptado de DIERKING, 2003.

As estruturas moleculares de cristais líquidos podem também ser classificadas de acordo com seu arranjo molecular, podendo ser separados em três classes principais: nemático, colestérico e esmético (PRAKASH; CHANDRAN; BIRADAR, 2016). A fase nemática é a fase líquido-cristalina mais comum e mais simples, onde as moléculas são posicionalmente aleatórias, semelhante aos líquidos. Essas moléculas são, no entanto, alinhadas em uma direção geral definida por um vetor unitário, chamado eixo diretor, como ilustrado na Figura 11. Em geral, as moléculas nemáticas são centrossimétricas. A fase colestérica, ou cristais líquidos nemáticos quirais, são formadas quando é incorporada com uma molécula quiral a uma fase nemática. Por esta razão essa fase se assemelha a cristais líquidos

nemáticos em todas as propriedades físicas, exceto que as moléculas tendem a se alinhar de maneira helicoidal. Para os cristais líquidos esméticos, uma característica importante é o fato de as moléculas se organizarem em camadas e exibirem correlações em suas posições, além da ordem de orientação. E por esta razão, as camadas podem deslizar livremente uma sobre a outra. Dependendo da ordem molecular das camadas, vários tipos diferentes de LC esméticos são observados. O LC esmético A (SmA), por exemplo, possui moléculas alinhadas perpendicularmente às camadas, sem ordenamento cristalino de longo alcance dentro delas (Figura 11) (ANDRIENKO, 2018; PRAKASH; CHANDRAN; BIRADAR, 2016; KHOO; SALEH, 2007).

Figura 11 – Representação esquemática dos arranjos moleculares na mesofase esmética A (SmA), moléculas orientadas perpendicularmente ao plano das camadas e da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do eixo diretor.



Fonte: Adaptado de: DIERKING, 2003.

### 2.5.1 Cristais líquidos luminescentes

Nos últimos anos, a incorporação de propriedades luminescentes em materiais líquidos cristalinos despertou grande interesse em aplicações optoeletrônicas em decorrência das suas possíveis aplicações como emissores de luz. Além disso, sua organização anisotrópica é particularmente interessante para aplicações envolvendo luz polarizada. Por esta razão, os LC luminescentes são um grupo de materiais atraente na fabricação de OLEDs polarizados (LAKOWICZ, 2016).

Outra vantagem inerente aos cristais líquidos é sua facilidade de processamento, pois podem formar filmes finos por *spin-coating* a partir de soluções (ECCHER, et. al., 2015). Cristais líquidos discóticos, por exemplo, são bem conhecidos por suas aplicações como materiais emissivos em OLEDs, podendo atuar simultaneamente como uma camada emissora e de transporte de cargas (BALA, et. al., 2018; DE, et. al., 2019).

### 2.5.2 Oxadiazol aplicado a cristais líquidos luminescentes

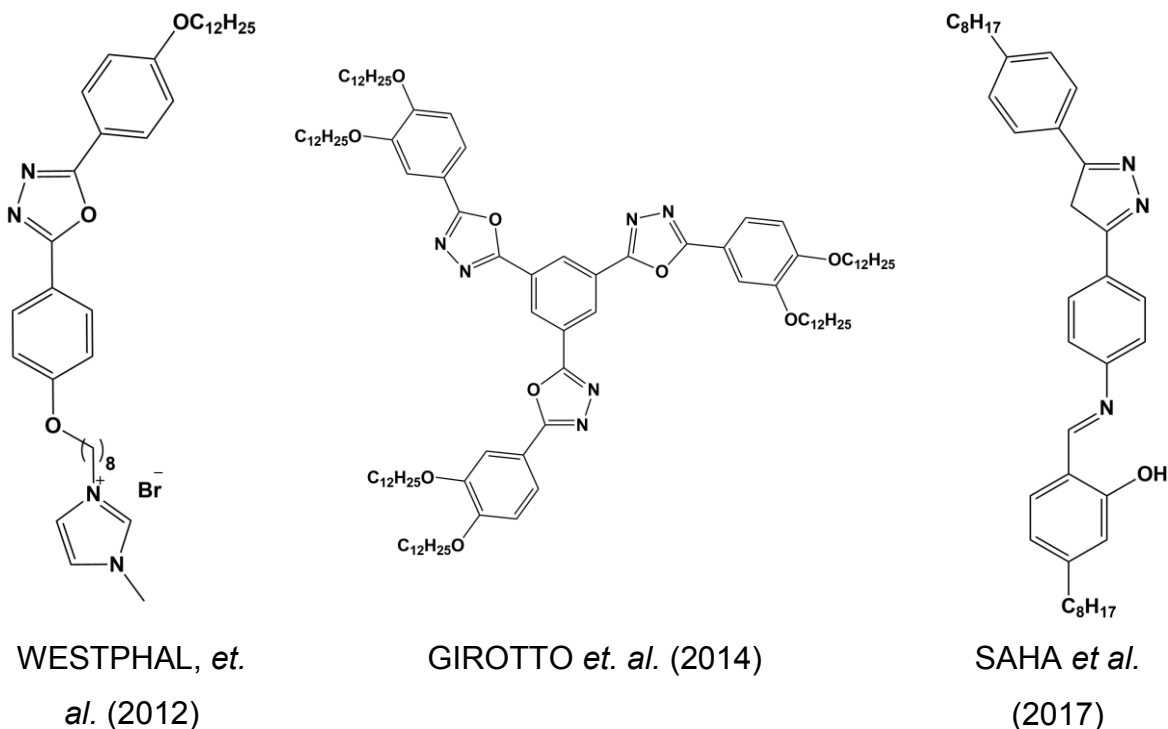
Compostos 1,3,4-oxadiazol têm despertado interesse para aplicação em cristais líquidos fluorescentes, pois podem apresentar mesofases muito ricas, incluindo fases nemática, esmética e colunar (HAN, et. al., 2018; FERREIRA, et. al., 2017). Além disso, a natureza deficiente em elétrons da porção 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituída leva a obtenção de materiais luminescentes, com alto rendimento quântico de fotoluminescência, boa capacidade de transporte de elétrons e alta estabilidade térmica. O heterociclo 1,3,4-oxadiazol, dá às moléculas um momento dipolar longitudinal, que pode induzir diferentes propriedades de cristais líquidos, devido a presença dos heteroátomos N e O em sua estrutura. Já foi mostrado também que a temperatura de transição e o comportamento de fase dos compostos oxadiazol é muito sensível a pequenas modificações estruturais, em particular substituinte lateral ou funcionalização do núcleo de 1,3,4-oxadiazol (SUBRAO, et. al., 2015; GIROTTO, et. al., 2014; YU, et. al., 2019; SAHA, et. al., 2017).

WESTPHAL, et. al. (2012), por exemplo, descreve a síntese e caracterização de diversas moléculas (iônicas e não iônicas), contendo o anel 1,3,4-oxadiazol em suas estruturas (Figura 12). Foram feitas variações estruturais sistemáticas: como número de contra-íons, número de cadeias alcóxi, tamanho da cadeia alquil, tipo de contra-íon e sua posição na molécula. E suas propriedades térmicas e fotofísicas foram estudadas, para efetuar uma avaliação completa do efeito das mudanças estruturais nas suas propriedades. Os compostos neutros obtidos neste estudo apresentaram emissão em torno de 360 nm e a maioria dos derivados de piridínio apresentaram emissão em torno de 530 nm, e rendimentos quânticos de até 0,91. A

mesofase predominante obtida para os compostos estudados foi esmética A entre os compostos iônicos, já que compostos não iônicos obtidos neste trabalho não apresentaram propriedades líquido-cristalinas.

Já GIROTTO *et. al.* (2014) obteve novos compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol utilizando diferentes cadeias alifáticas alcóxi de modo a investigar sua influência no comportamento mesomórfico (Figura 12). Os compostos apresentaram alta estabilidade térmica, mesomorfismo colunar hexagonal e forte fotoluminescência azul em solução e em filmes sólidos, além de bons rendimentos quânticos de fluorescência (0,49 a 0,63). Além disso, dois destes compostos tiveram suas propriedades de cristal líquido preservadas no resfriamento do estado isotrópico até a temperatura ambiente. Essas características fazem destes materiais bons candidatos para aplicação em eletrônica orgânica.

Figura 12 – Alguns compostos contendo o grupo oxadiazol descritos na literatura.



SAHA *et al.* (2017), por sua vez, obteve moléculas de núcleo dobrado assimétrico contendo o anel 1,3,4-oxadiazol (Figura 12). As moléculas exibiram absorção na região UV com emissão de fluorescência, cujo comprimento de onda de emissão sofreu grande influência do solvente, levando a um deslocamento batocrômico com o aumento de polaridade do solvente. Além disso, estudos do

comportamento líquido cristalino para estes compostos mostrou a presença de fases esmélicas e nemáticas, variando de acordo com o tamanho da cadeia alquílica.

Apesar de existirem compostos com características interessantes para aplicação em dispositivos eletrônicos, como sugerem diversos artigos, ainda falta um estudo mais aprofundado de suas características fotofísicas e eletroquímicas para de fato obter a aplicação desta classe de materiais em dispositivos OLEDs.

## 2.6 PROPOSTA DESTE TRABALHO

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de duas séries de moléculas, sendo uma delas com a estrutura 1,3,4-oxadiazol e outra com estrutura 1,3,4-oxadiazol/carbazol. A proposta deste trabalho foi unir as características líquido-cristalinas presentes em compostos contendo em sua estrutura a unidade 1,3,4-oxadiazol ao transporte de carga e emissão eficientes, apresentados em compostos bipolares 1,3,4-oxadiazol/carbazol. Mas além disso, este trabalho visa obter um estudo das propriedades fotofísicas e líquido-cristalinas em ambas as séries de compostos, de modo a entender mais detalhadamente a relação propriedade/estrutura para estas moléculas, se é possível obter as propriedades de organização dos cristais líquidos em compostos bipolares e também se tais compostos possuem as características necessárias para aplicação em OLEDs.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o composto 2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol e derivados juntamente da avaliação de suas propriedades luminescentes e líquido cristalinas para a aplicação em OLEDs.

##### 3.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos: 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-fluorofenil)-1,3,4-oxadiazol (**F1**), 2-(4-fluorofenil)-5-(4-(hexiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (**F6**) e 2-(4-fluorofenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**F12**);
- Sintetizar os compostos: 2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (**C1**), 2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-(hexiloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (**C6**) e 2-(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**C12**);
- Caracterizar os compostos **F1**, **F6**, **F12**, **C1**, **C6** e **C12** por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H NMR) e carbono (<sup>13</sup>C NMR), análise elementar de CHN, espectrometria de massas de alta resolução (APPI-MS), análise termogravimétrica (TGA), microscopia óptica de luz polarizada (POM), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios-X, eletroquímica, espectroscopia eletrônica de absorção e espectroscopia eletrônica de emissão;
- Determinar o tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico das moléculas obtidas;
- Calcular, utilizando da Teoria do Funcional de Densidade, as estruturas moleculares otimizadas e as estruturas eletrônicas para os compostos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental.





## 4 METODOLOGIA

### 4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os seguintes reagentes, materiais, e gases e solventes empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: iodometano (Aldrich), carbazol (Aldrich), carbonato de potássio anidro (Aldrich), 1-bromododecane (Aldrich), 1-bromohexano (Aldrich), 4-hidroxibenzonitrila (Aldrich), azida de sódio (Across), cloreto de amônio (Vetec), ácido clorídrico (Merck), hidróxido de sódio (Neon), anidrido acético (Merck), cloreto de cálcio (Aldrich), ácido 4-fluorobenzóico (Aldrich), cloreto de tionila (Merck), piridina (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), sulfato de sódio anidro (Neon), 2-butanona (Aldrich), argônio 5.0, acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), etanol PA (Vetec), dimetilsulfóxido (DMSO) PA (Vetec), metanol PA (Vetec), dimetilformamida (DMF) PA (Vetec), acetonitrila grau espectroscópico (Vetec), diclorometano grau espectroscópico (Vetec), hexano grau espectroscópico (Vetec), acetato de etila grau espectroscópico (Merck), clorofórmio deuterado (Aldrich).

### 4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

#### 4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

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

#### 4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  dos compostos foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 400 MHz, na Central de Análises do Departamento de

Química – UFSC. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0,00$  ppm), e empregando clorofórmio deuterado como solvente.

#### 4.2.3 Análise Elementar de C, H e N

As medidas para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os compostos sintetizados foram realizadas em um analisador elementar de C, H, N, O e S da marca CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra, as quais foram secas sob pressão reduzida antes de serem analisadas.

#### 4.2.4 Difractometria de raios-X

A análise por difratometria de raios-X foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação gerada por um tubo de molibdênio ( $\text{MoK}\alpha$   $\lambda = 0,71073$  Å) e monocromador de grafite. Durante a análise a amostra foi mantida à temperatura de 200K. A estrutura cristalina foi resolvida através dos métodos diretos e refinada pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 e SHELXL-97 respectivamente (SHELDRICK, et. al., 1997; ALTOMARE, et. al., 1999). As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON (SPEK, 2009).

#### 4.2.5 Espectrometria de Massa

As análises de espectrometria de massa dos compostos foram realizadas em um equipamento MicrOTOF QII Bruker de alta resolução, com fonte de ionização APPI (*Atmospheric Pressure Photoionization* - utilizando uma lâmpada UV (*Vacuum Ultraviolet*) de 10-200nm de Kr) no Centro de Biologia Molecular (CEBIME) – UFSC. As análises foram realizadas com soluções em acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) de grau

espectroscópico, vazão de  $3 \mu\text{L min}^{-1}$  e no modo positivo. Para os espectros simulados utilizou-se o programa gratuito mMass (versão 5.5.0).

#### **4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, e os dados foram coletados em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Foram utilizados aproximadamente 5 mg de amostra num cadinho de platina, com um fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Uma rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , num intervalo de temperatura de 30-700  $^\circ\text{C}$ , foi utilizada.

#### **4.2.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM)**

As temperaturas de transição e as texturas mesomórficas das moléculas foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-82 HT Hot Stage com temperatura controlada por um processador Mettler Toledo FP 90 com controle de temperatura de 0,1  $^\circ\text{C}$  de precisão. As análises foram realizadas no grupo de pesquisa Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares (LabCristais) do Departamento de Química - UFSC.

#### **4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As temperaturas de transição e as entalpias associadas foram determinadas através dos experimentos de DSC usando um equipamento TA módulo Q2000. A leitura dos dados é feita e registrada por um computador interligado ao calorímetro. O intervalo limite de temperatura deste equipamento encontra-se de -90  $^\circ\text{C}$  a +580  $^\circ\text{C}$ . O alumínio foi o material utilizado como referência. Para os ciclos de aquecimento e resfriamento uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

#### 4.2.9 Medidas Eletroquímicas

O comportamento redox dos complexos foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato-galvanostato BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) modelo Epsilon, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. Nos experimentos foram utilizadas soluções dos compostos em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), sob atmosfera de argônio e com tetrafluorborato de tetrabutilamônio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrólito suporte. Sendo a cela eletroquímica composta por três eletrodos: trabalho – carbono vítreo; auxiliar – fio de platina; referência – fio de platina. Para correção do eletrodo de referência será utilizado o ferroceno como padrão interno (GAGNÉ, et. al., 1980).

A reversibilidade dos processos eletroquímicos foi analisada considerando os seguintes pontos:

Processos reversíveis:

- O módulo da diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$ ) deve ser de 58 mV para processos reversíveis que transferem apenas  $1 e^-$ .
- A razão  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  deve ser aproximadamente igual a 1, sendo  $i_{pc}$  a corrente máxima catódica e  $i_{pa}$  a corrente máxima anódica.

Processos irreversíveis:

- Ao efetuar varreduras em diferentes velocidades os potenciais deslocam-se sempre para sentidos anódicos ( $E_{pa}$ ) ou catódicos ( $E_{pc}$ ) não se observando, geralmente, o pico de retorno.

#### 4.2.10 Espectroscopia Eletrônica de absorção (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos para todos os compostos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando soluções de concentração  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em diclorometano de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Também foram efetuadas análises em estado sólido, utilizando matriz PMMA (polimetilmetacrilato) na proporção mássica de 1:10.

#### 4.2.11 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando soluções de concentração  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> em diclorometano de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à  $25 \pm 1$  °C. Também foram efetuadas análises em estado sólido, utilizando matriz PMMA (polimetilmetacrilato) na proporção 1:10.

#### 4.2.12 Rendimento quântico

O rendimento quântico foi obtido de duas maneiras: absoluto e relativo. O rendimento quântico absoluto foi aplicado às medições de fase sólida para **C1**, **C6** e **C12**, sendo neste caso o  $\Phi$  foi determinado em uma única medida sem a necessidade de um padrão de referência ou dados de absorvância. O rendimento quântico absoluto ( $\Phi$ ) foi medido em filmes depositados sobre o quartzo em matriz de PMMA (proporção mássica 1:10) num Sistema Absoluto de Medição de Rendimento Quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC.

Já o método relativo foi utilizado para medidas de rendimento quântico em solução. Para calcular o valor de  $\Phi$  o método relativo compara a intensidade de fluorescência integrada ( $E_R$ ) e a absorvância ( $A_R$ ) de um padrão de  $\Phi$  conhecido (referência), com a intensidade de fluorescência integrada ( $E_A$ ) e a absorvância ( $A_A$ ) do composto de  $\Phi$  desconhecido (amostra), conforme a Equação 2. Porém, o rendimento quântico relativo para as amostras em solução foi calculado a partir da Equação 3, onde  $m_A$  e  $m_R$  são os coeficientes angulares dos gráficos de intensidade de emissão integrada contra absorvância para a amostra e a referência respectivamente (LAWSON-WOOD, et. al., 2018).

Os dados de absorção coletados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750 e dados de emissão coletados em um espectrofotômetro de

fluorescência Varian Cary Eclipse no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As medidas de rendimento quântico foram feitas com soluções de absorvância nos máximos de absorção entre 0,05 e 0,1. O solvente utilizado no preparo das soluções das amostras foi diclorometano e para a referência foi utilizado o etanol. Foi utilizado o antraceno como padrão, cujo rendimento de fluorescência em etanol é de 0,27 (BROUWER, 2011). Foram utilizados os seguintes valores de índice de refração ( $\eta$ ) a 25 °C para diclorometano (1,4242) e etanol (1,3611) (HAYNES, et. al., 2016).

$$\phi_A = \phi_R \times \frac{A_R}{A_A} \times \frac{E_A}{E_R} \times \left( \frac{\eta_A}{\eta_R} \right) \quad (2)$$

$$\phi_A = \phi_R \times \frac{m_A}{m_R} \times \left( \frac{\eta_A}{\eta_R} \right)^2 \quad (3)$$

- $\phi$  = Rendimento quântico de fluorescência;
- $m$  = Coeficiente angular do gráfico da intensidade de emissão integrada contra absorvância;
- $A$  = Absorvância da solução;
- $E$  = Intensidade de fluorescência integrada da luz emitida;
- $\eta$  = índice de refração do solvente;

Os subscritos R e A se referem à referência e a amostra respectivamente.

#### 4.2.13 Tempo de vida no estado excitado

As medidas de tempo de vida foram realizadas pelo Dr. Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte no Departamento de Química da Unicamp. Os decaimentos de fluorescência foram adquiridos usando a técnica de contagem de fótons correlacionados com o tempo (TCSPC) em um espectrofluorímetro da Edinburgh Analytical Instruments FL 900 com um MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50), com um diodo pulsado operando em um comprimento de onda de excitação de 289 nm (modelo ELED-290, FWHD 9,2 nm e uma largura de pulso de 875,7 ps). As amostras foram diluídas em 1,4-dioxano mantendo o O.D. entre 0,2 e 0,3 usando uma cubeta

de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. A função de resposta do instrumento foi registrada usando uma amostra Ludox®. Os decaimentos de emissão foram ajustados como funções exponenciais usando o software FAST, utilizando a Equação 4:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (4)$$

Onde  $I(t)$  é a soma da intensidade do sinal das espécies eletrônicas excitadas ponderadas por  $B_i$  (fator pré-exponencial) e com uma constante de vida útil  $\tau_i$ . Para todos os decaimentos de fluorescência, 10.000 contagens no canal de pico foram acumuladas para determinação da vida útil.

#### 4.2.14 Cálculos

Os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa ORCA (versão 4.2.1, licença gratuita) empregando-se a teoria do funcional de densidade (DFT) (NEESE, 2012). O funcional de correlação e troca escolhido foi B3LYP revisado por Axel D. Becke (BECKE, 1993). Foram testados outros métodos (PBE0, PBE, PW6B95, M06L), porém o B3LYP se mostrou o mais exato. As otimizações da geometria para os compostos foram realizadas utilizando conjunto de funções de base gaussianas def2-TZVP(-F), desenvolvida por Ahlrichs (AHLRICHS, et al., 1992 e 2005). A correção de dispersão D3 desenvolvida por Grimme foi empregada em conjunto com o esquema de amortecimento BJ (GRIMME, et al., 2010 e 2011). A estrutura resolvida por difratometria de raios-X foi utilizada como chute inicial e os critérios de convergência do SCF e da geometria tidos como “Very tight”. As geometrias foram confirmadas como sendo mínimo local pela ausência de valores imaginários na matriz Hessiana em cálculos de frequências harmônicas. A teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) foi empregada utilizando a geometria de equilíbrio ( $S_0$ ) incluindo as 30 excitações singleto-singleto de menor energia. Para incluir os efeitos do solvente, todos os cálculos utilizaram a abordagem “*conductor-like polarizable continuum model*” (CPCM) (MARENICH, et al., 2009). Nesta abordagem, o solvente que no caso era diclorometano, é representado por um dielétrico polarizável contínuo. A construção de modelos moleculares e visualização

dos mesmos se deu no software Chemcraft (ANDRIENKO, 2018) (versão 1.8, build 489).

### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.3.1 Síntese dos compostos F1, F6 e F12

O 1,3,4-oxadiazol **F1** foi sintetizado de acordo com o procedimento proposto em WESTPHAL et. al. (2013) e os 1,3,4-oxadiazóis **F6** e **F12** foram obtidos de acordo com o procedimento experimental apresentado por FERREIRA et. al. (2017) e GALLARDO et. al. (2011). Os compostos FOH, **F6** e **F12** foram sintetizados no Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares (LabCristais) pela Dra. Marli Ferreira.

##### 4.3.1.1 Procedimento geral para a síntese das nitrilas 2 e 3

Em um balão de fundo redondo a 4-hidroxibenzonitrila (7,00 g, 119,1 g mol<sup>-1</sup>, 58,8 mmol), o 1-bromoalcano (70,6 mmol) apropriado e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20,32 g, 138,2 g mol<sup>-1</sup>, 147,0 mmol) foram refluxados sob agitação em 2-butanona (250 mL) durante 24 horas. A suspensão foi filtrada e lavada com 2-butanona quente, o solvente foi evaporado e o produto foi purificado por recristalização. A 4-(hexiloxi)benzonitrila (**2**) foi recristalizada em metanol frio com rendimento de 73 % e a 4-(dodeciloxi)benzonitrila (**3**) em etanol com rendimento de 93% (Figura 14).

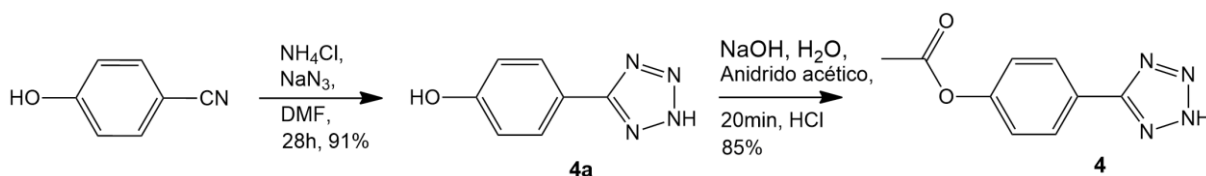
##### 4.3.1.2 Procedimento para a síntese do tetrazol 4

Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-hidroxibenzonitrila (15,00 g, 126,0 mmol), NaN<sub>3</sub> (24,60 g, 378,5 mmol), NH<sub>4</sub>Cl (20,20 g, 378,5 mmol) em 100 mL de DMF. A mistura foi aquecida a 125 °C com agitação vigorosa durante 28 horas, após este período foi arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água. O pH da suspensão foi ajustado para aproximadamente 1 com HCl (20%) e o produto em bruto foi recolhido por filtração. O produto foi recristalizado em água com rendimento de 91% de um sólido cristalino (**4a**) (Figura 13).



Em seguida em um balão de fundo redondo foram adicionados 19,00 g (117,0 mmol) de 5-(4-hidroxifenil)-tetrazol e 80 mL de H<sub>2</sub>O. À está suspensão sob forte agitação adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (3,0 mol L<sup>-1</sup>) até o sólido dissolver completamente. A mistura foi arrefecida a 5 °C em um banho de gelo e 12,0 mL (127 mmol) de anidrido acético foram então adicionados. A suspensão foi agitada a 5 °C durante 5 minutos e à temperatura ambiente durante mais 15 minutos e vertida em 300 ml de gelo/água. O pH foi ajustado para aproximadamente 2 com HCl (20 %) e o produto bruto foi recolhido por filtração e recristalizado sobre água, proporcionando um sólido cristalino (**4**) com rendimento de 85 % (Figura 13).

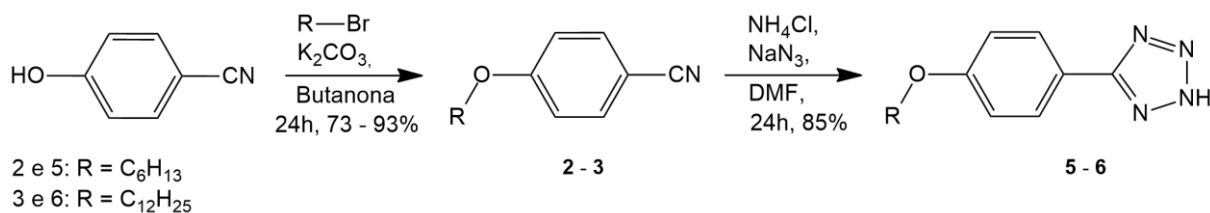
Figura 13 - Esquema de síntese para a obtenção do tetrazol **4**.



#### 4.3.1.3 Procedimento geral para a síntese de tetrazóis 5 e 6

Em um balão de fundo redondo foram adicionados, a nitrila apropriada, 2 ou 3 (34,5 mmol),  $\text{NaN}_3$  (6,73 g, 103,5 mmol) e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5,54 g, 103,5 mmol) em 100 mL de DMF e a mistura reacional foi refluxada sob agitação vigorosa por 24 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a suspensão foi vertida em água/gelo (400 mL) e acidificada com HCl (10%) até pH 2. O sólido foi recolhido por filtração, lavado com água e purificado por recristalização, sendo o 5-(4-(hexiloxi)fenil)-2H-tetrazol (**5**) em acetonitrila e o 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-2H-tetrazol (**6**) em acetona, com rendimento de 91 e 85 % respectivamente (Figura 14).

Figura 14 - Esquema de síntese das nitrilas **2** e **3** e dos tetrazóis **5** e **6**.

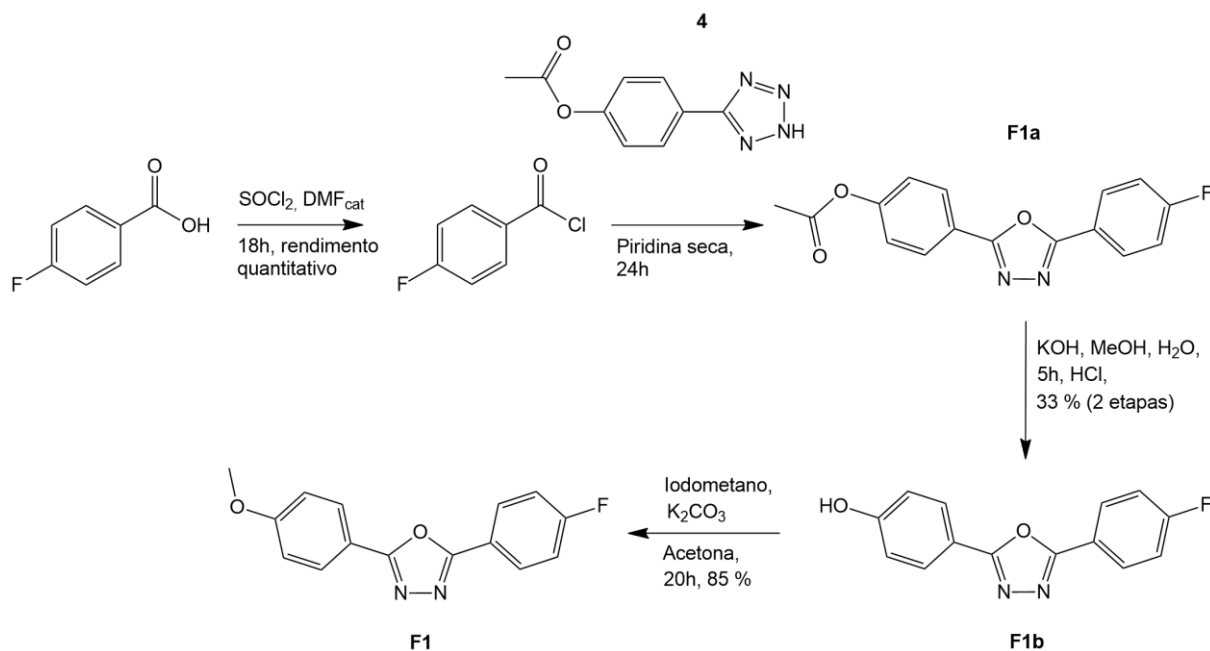


#### 4.3.1.4 Procedimento para síntese do 1,3,4-oxadiazol F1

Em um balão de fundo redondo equipado com um condensador e um tubo de secagem de CaCl<sub>2</sub> foram adicionados ácido 4-fluorobenzóico (1,1664 g, 8,33 mmol) e 5 mL de SOCl<sub>2</sub>. A mistura foi submetida a refluxo por 12 horas e o restante do SOCl<sub>2</sub> foi removido por destilação a vácuo. Ao cloreto de ácido preparado foram adicionados 5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (1,70 g, 8,33 mmol) e 15 ml de piridina seca e a mistura foi refluxada durante mais 24 horas. A solução foi então arrefecida até à temperatura ambiente, vertida em 400 mL de água/gelo, filtrada e lavada com água. O produto em bruto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando acetato de etila como eluente. O produto (**F1a**) foi usado na próxima etapa sem caracterizações (Figura 15).

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 2,5-di(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (1,10 g, 3,25 mmol), KOH em pastilhas (0,73 g, 13,0 mmol), 50 mL de metanol e 25 mL de água. A solução foi aquecida a 70 °C sob agitação durante 5 horas. Parte do solvente foi removido sob pressão reduzida e adicionou-se 100 mL de água e o pH foi ajustado para aproximadamente 1 com HCl concentrado. O sólido formado foi filtrado, lavado com água e seco em um dessecador, proporcionando um rendimento 37% após 2 etapas do composto puro (**F1b**) (Figura 15).

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 4-(5-(4-fluorofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenol (0,5124 g, 2,0 mmol), iodometano (0,37 mL, 6,0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,5528 g, 4,0 mmol) e 30 mL de acetona. A mistura foi submetida a refluxo sob agitação durante 20 horas, arrefecida até à temperatura ambiente, filtrada e lavada com clorofórmio. O produto bruto obtido após remoção do solvente foi purificado por recristalização em diclorometano e etanol, obtendo-se o **F1** como um sólido branco amarelado, com rendimento de 85 % (ponto de fusão: 180,0-180,6 °C) (Figura 15).

Figura 15 - Esquema de síntese do composto **F1**.

#### 4.3.1.5 Procedimento para síntese dos 1,3,4-oxadiazóis **F6** e **F12**

Em um balão de fundo redondo equipado com um condensador e um tubo de secagem de  $\text{CaCl}_2$  uma mistura do ácido 4-fluorobenzóico (0,5 g, 3,6 mmol),  $\text{SOCl}_2$  (3 mL) e DMF (1 gota) foi refluxada durante 18 horas para obter o cloreto de 4-fluorobenzóil. O excesso de  $\text{SOCl}_2$  foi removido por destilação a vácuo e foram adicionados 2,4 equivalentes do tetrazol apropriado (5-(4-(hexiloxi)fenil)-2H-tetrazol ou 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-2H-tetrazol) e piridina seca (9 mL) e a mistura foi agitada sob refluxo, sem presença de umidade, durante 24 horas para a obtenção do **F12** e 48h para o **F6**. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, a solução foi vertida em gelo/água (150 mL) e o precipitado foi filtrado, lavado com água e purificado por cromatografia em coluna de sílica com uma mistura de clorofórmio/acetato de etila (98:2) para **F6** com rendimento de 30% (ponto de fusão: 125,6-126,5 °C) e diclorometano **F12** com rendimento 47% (ponto de fusão: 95,8-97,0 °C) (Figura 16).

Figura 16 - Esquema da síntese dos compostos **F6** e **F12**.

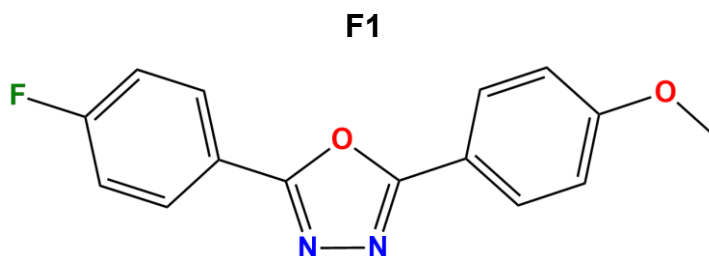
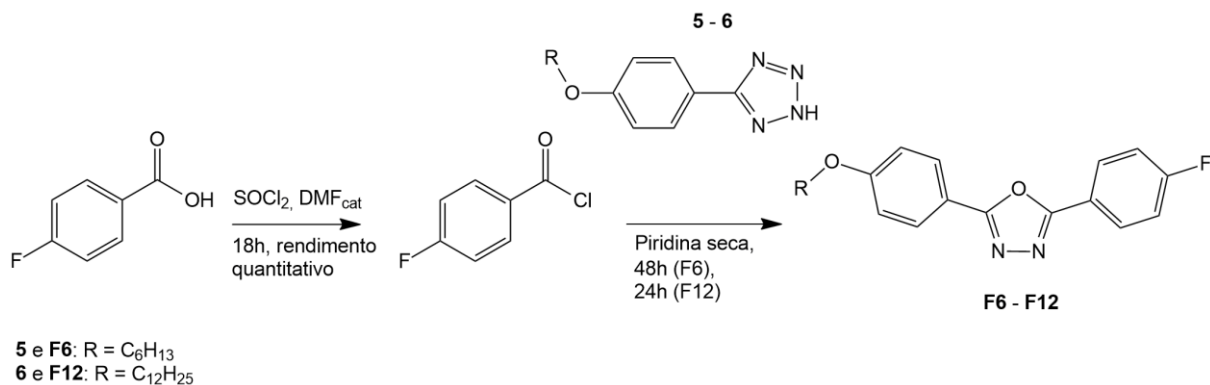
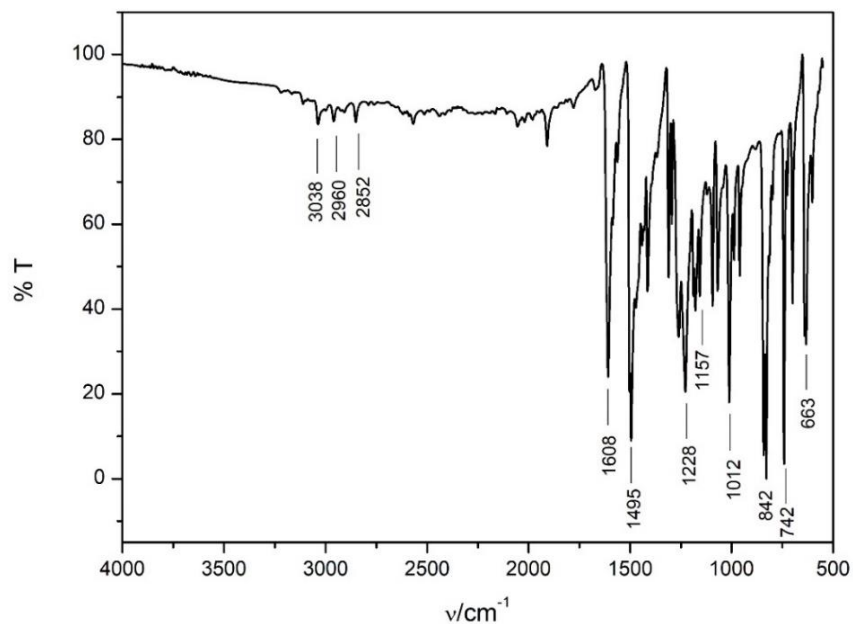
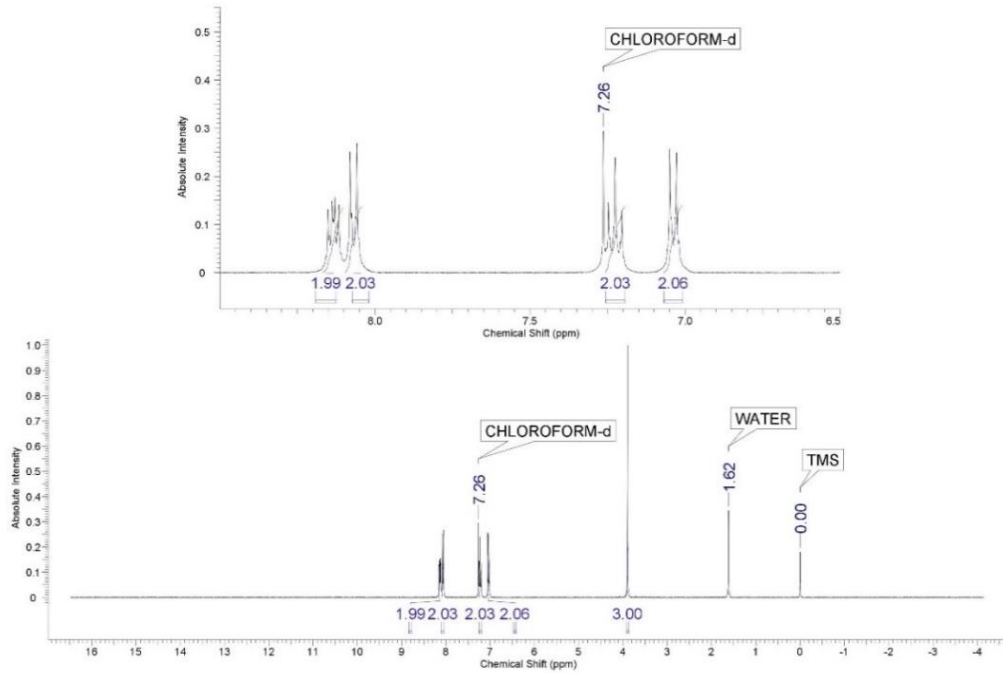


Figura 17 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **F1**.



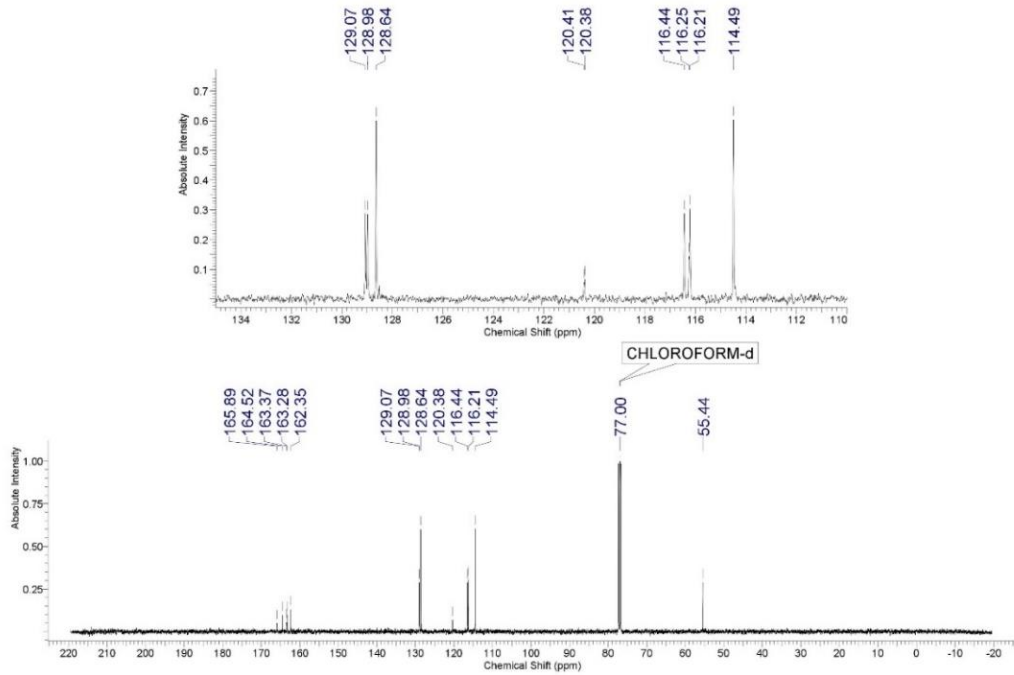
IR (ATR), em cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3034,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2850-2962,  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 1908,  $\nu$  (C=N) 1609,  $\nu$  (C=C) 1495,  $\nu$  (C-O) 1228,  $\nu$  (C-F) 1011,  $\nu$  (C-H 1,4-dissubstituído) 830.

Figura 18 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F1**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,13 (2H, m), 8,07 (2H, m), 7,23 (2H, m), 7,04 (2H, m), 3,90 (3H, s).

Figura 19 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F1**.



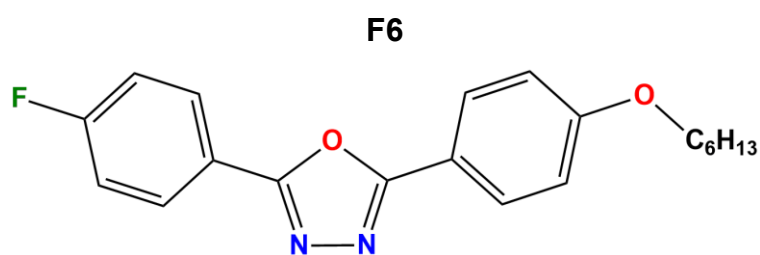
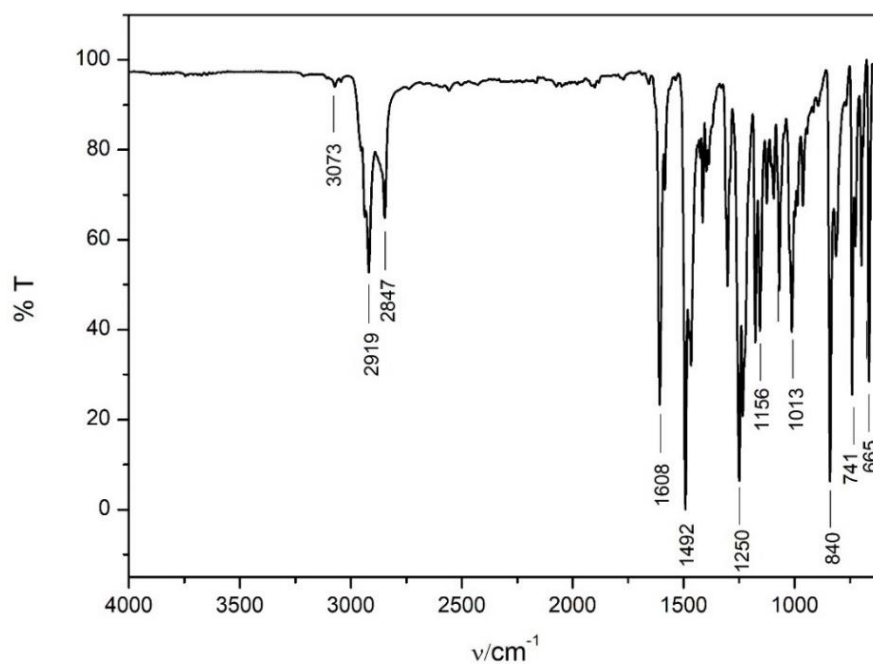
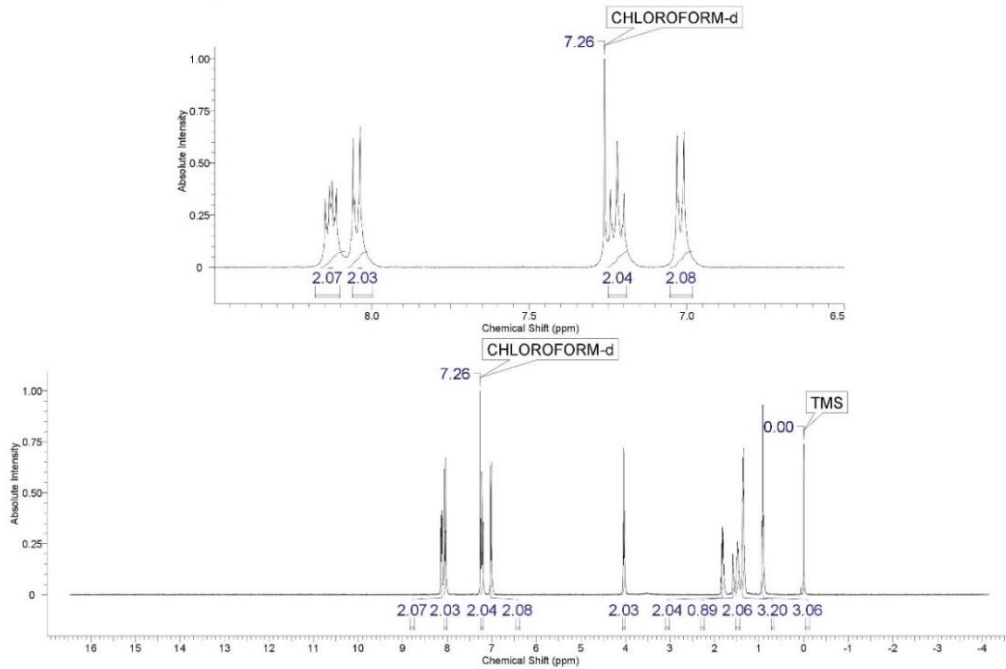


Figura 20 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **F6**.



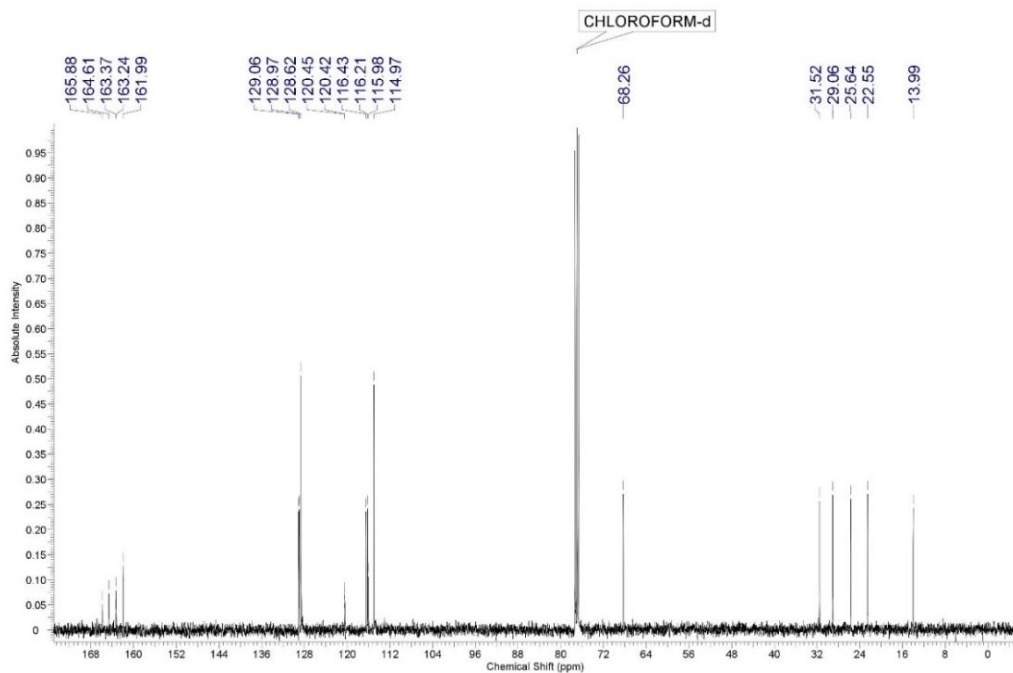
IR (ATR), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3073,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2845-2935,  $\nu$  (C=N) 1608,  $\nu$  (C=C) 1492,  $\nu$  (C-O-C<sub>simétrico</sub>) 1250,  $\nu$  (C-F) 1156,  $\nu$  (C-O-C<sub>assimétrico</sub>) 1013,  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 841.

Figura 21 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F6**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,13 (2H, m), 8,05 (2H, m), 7,22 (2H, m), 7,02 (2H, m), 4,02 (2H, t), 1,82 (2H, m), 1,58 (1H, m), 1,48 (2H, m), 1,36 (3H, m), 0,92 (3H, m).

Figura 22 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F6**.



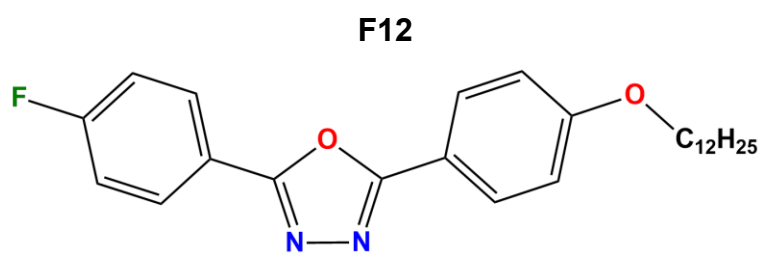
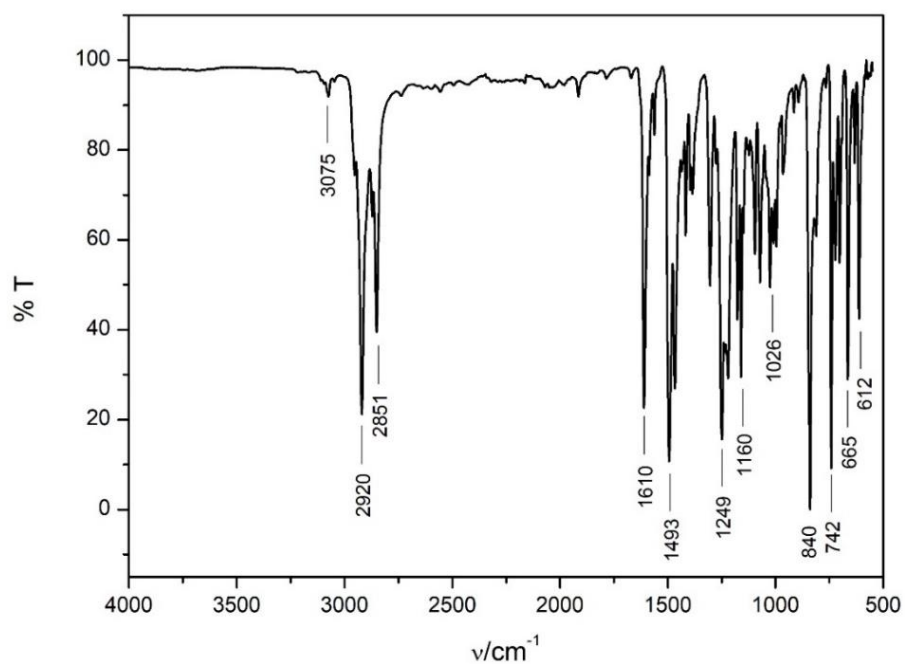


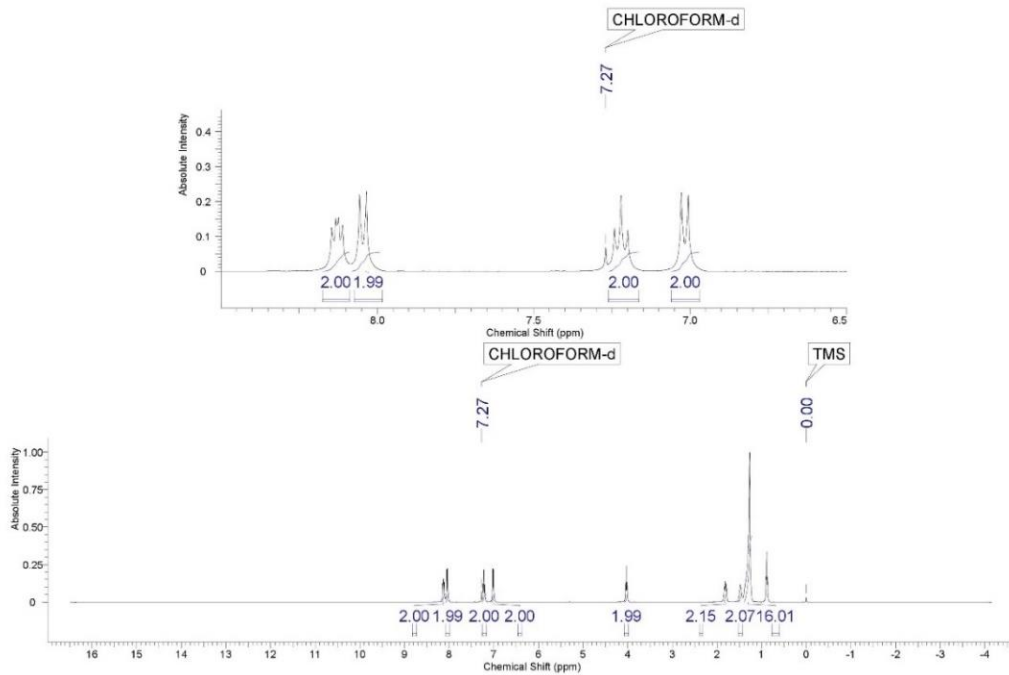
Figura 23 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **F12**.



IR (ATR), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3073,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2851-2954,  $\nu$  (C=N) 1610,  $\nu$  (C=C) 1493,  $\nu$  (C-O) 1249,  $\nu$  (C-F) 1026,  $\nu$  (C-H 1,4-dissubstituido) 840.

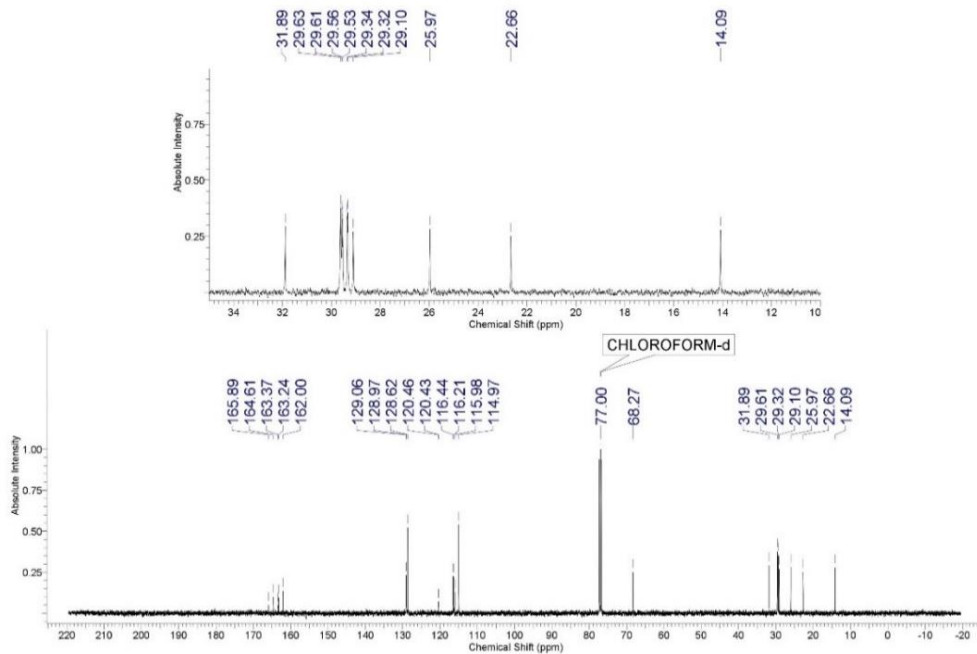


Figura 24 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F12**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,13 (2H, m), 8,05 (2H, d), 7,22 (2H, t), 7,02 (2H, d), 4,03 (2H, t), 1,82 (2H, m), 1,48 (2H, m), 1,27 (16H, m), 0,89 (3H, t).

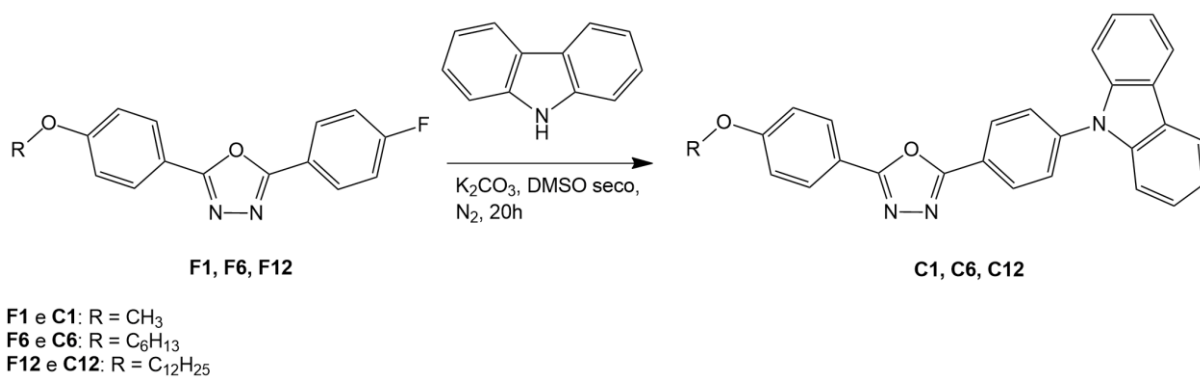
Figura 25 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **F12**.



### 4.3.1 Síntese dos compostos C1, C6 e C12

Os compostos foram preparados de acordo com o procedimento proposto em ZHENG *et al.* (2011) (Figura 26). Uma solução do composto F apropriado (0,6 mmol), carbazol (0,10 g, 0,6 mmol),  $K_2CO_3$  (200 mg) e DMSO seco (10 mL) foi aquecida a 150 °C *overnight* sob atmosfera inerte. Posteriormente a solução reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e foram adicionados 10 mL de água gelada. Um sólido branco precipitou, este sólido foi então filtrado e lavado com água gelada. Este sólido foi então recristalizado a partir da sua dissolução em uma pequena quantidade de diclorometano e adição de etanol gelado e mantendo-se a solução sob temperaturas negativas por algumas horas até a precipitação de um sólido branco. O sólido formado foi então filtrado e lavado com etanol gelado, com um rendimento de 79 (ponto de fusão: 203,6-204,9 °C), 83 (ponto de fusão: 159,1-161,4 °C) e 91% (ponto de fusão: 98,9-101,2 °C) para os compostos **C1**, **C6** e **C12** respectivamente.

Figura 26 - Esquema da síntese dos compostos **C1**, **C6** e **C12**.



**C1**

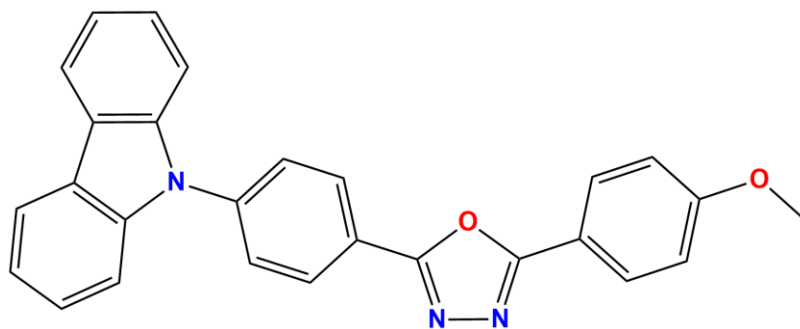
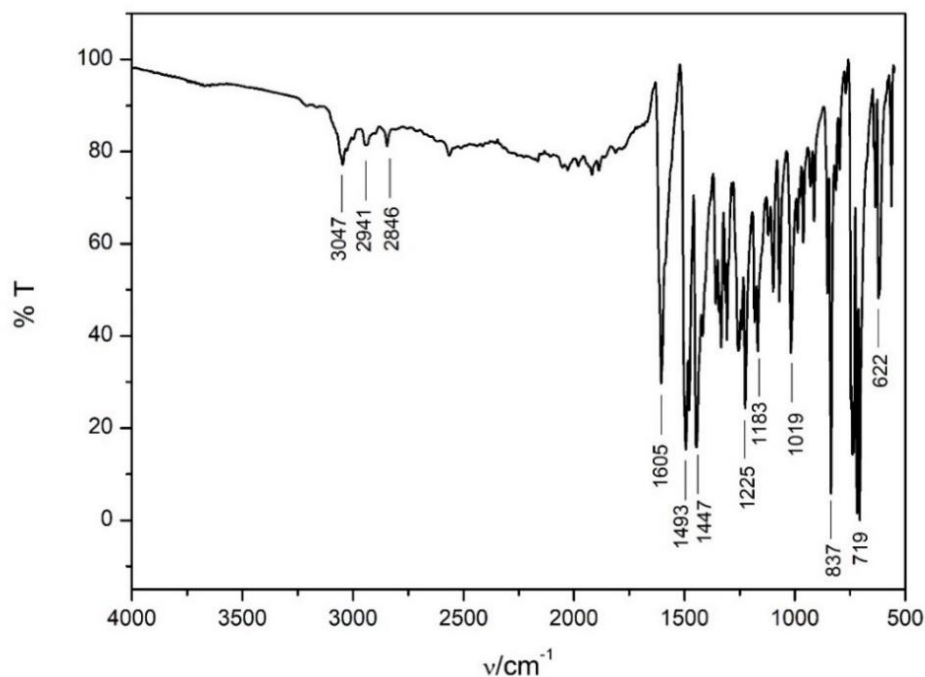
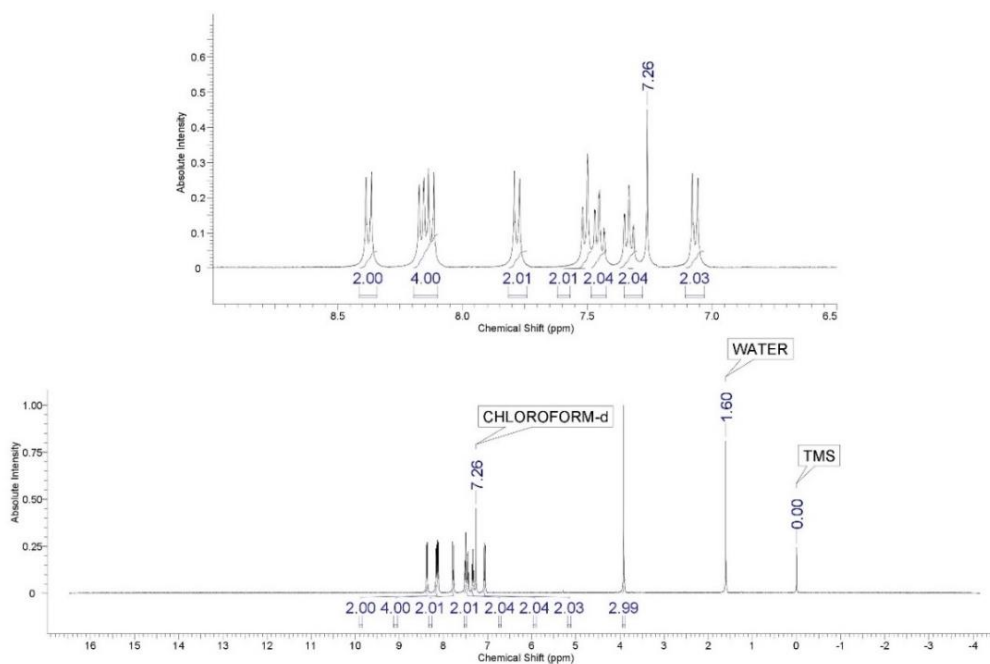


Figura 27 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **C1**.



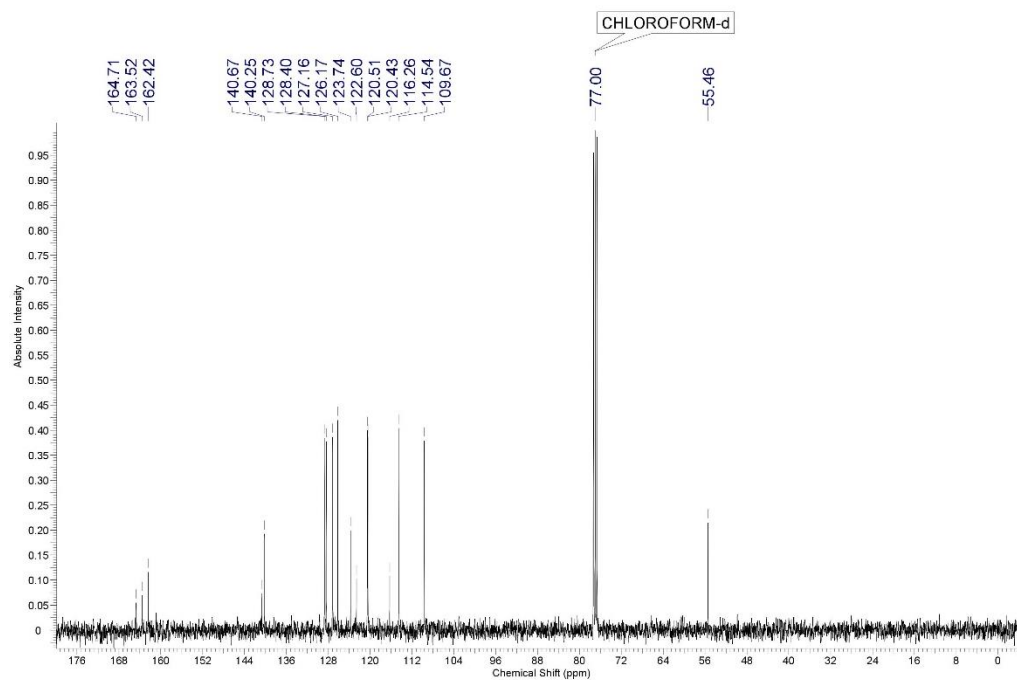
IR (ATR), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3043,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2846-2937,  $\nu$  (C=N) 1605,  $\nu$  (C=C) 1447-1494,  $\nu$  (C-O) 1019-1224,  $\nu$  (C-N) 1169,  $\nu$  (C-H 1,4-dissubstituído) 837.

Figura 28 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C1**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,38 (2H, d), 8,15 (4H, m), 7,78 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, t), 7,07 (2H, d), 3,92 (3H, s).

Figura 29 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C1**.



**C6**

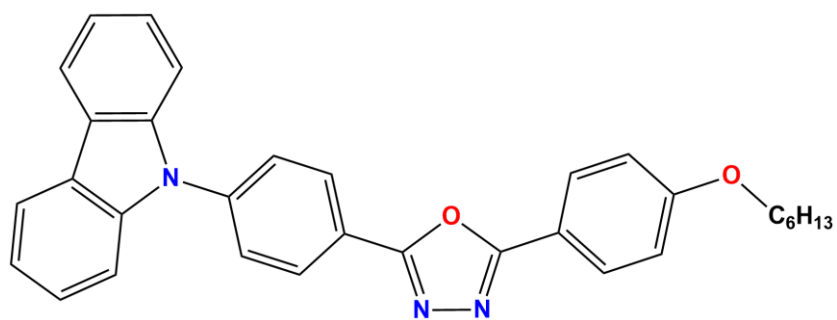
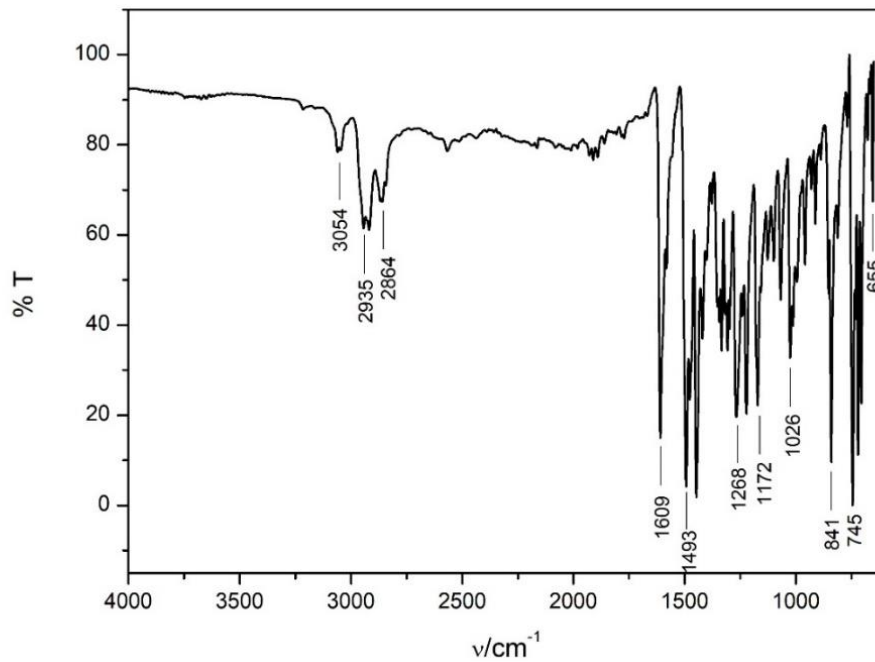
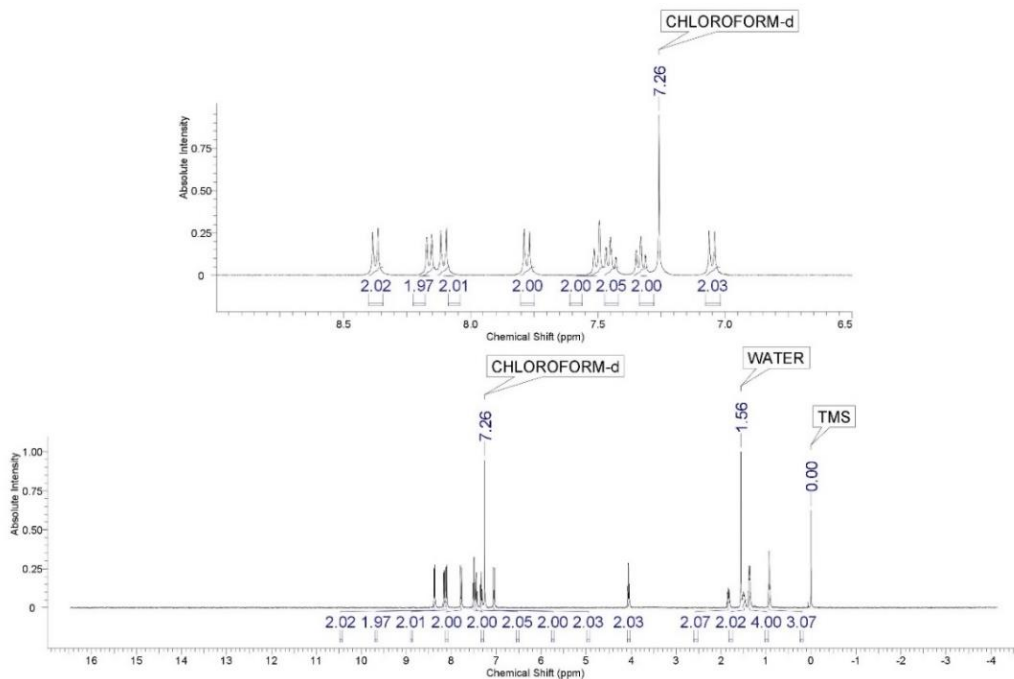


Figura 30 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **C6**.



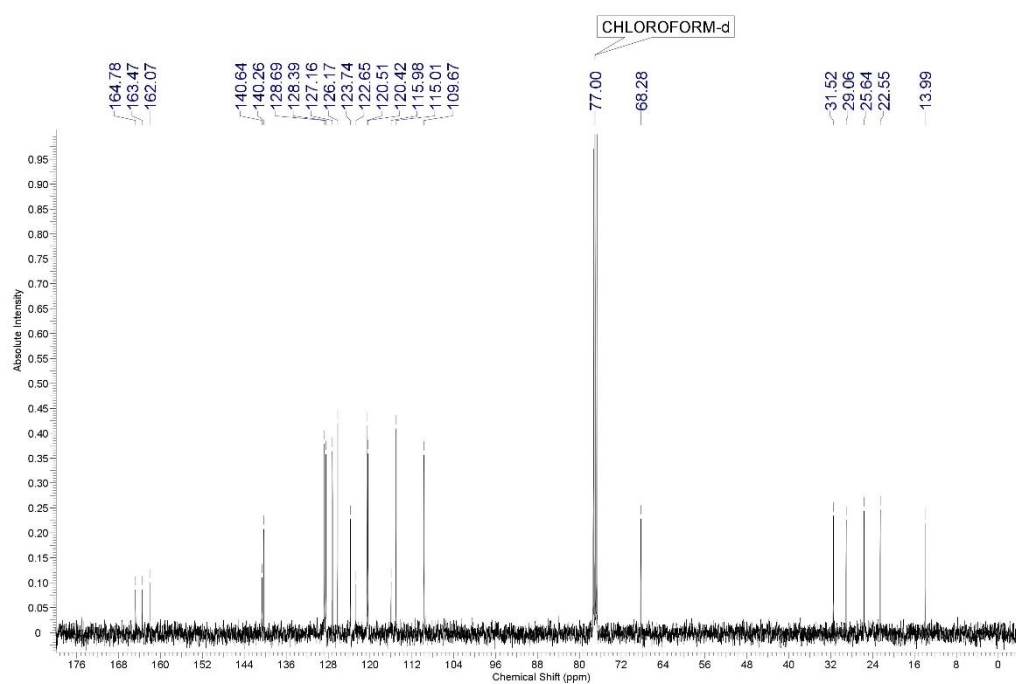
IR (ATR), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3060,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2857-2946,  $\nu$  (C=N) 1610,  $\nu$  (C=C) 1448-1494,  $\nu$  (C-O) 1025-1224,  $\nu$  (C-N) 1172,  $\nu$  (C-H 1,4-dissubstituído) 842.

Figura 31 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C6**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,37 (2H, d), 8,16 (2H, d), 8,11 (2H, d), 7,78 (2H, d), 7,50 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, m), 7,05 (2H, d), 4,06 (2H, t), 1,84 (2H, m), 1,50 (2H, m), 1,37 (4H, m), 0,93 (3H, t).

Figura 32 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C6**.



**C12**

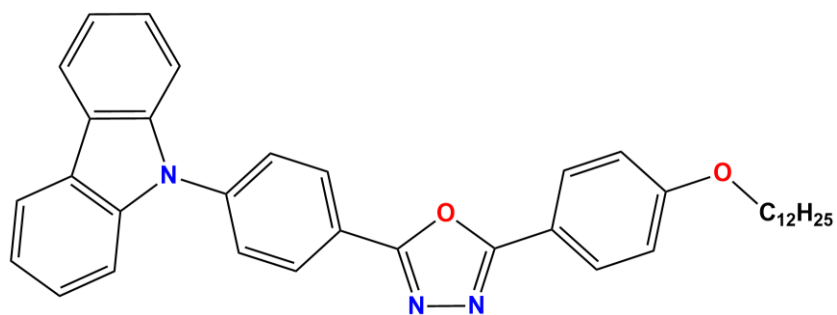
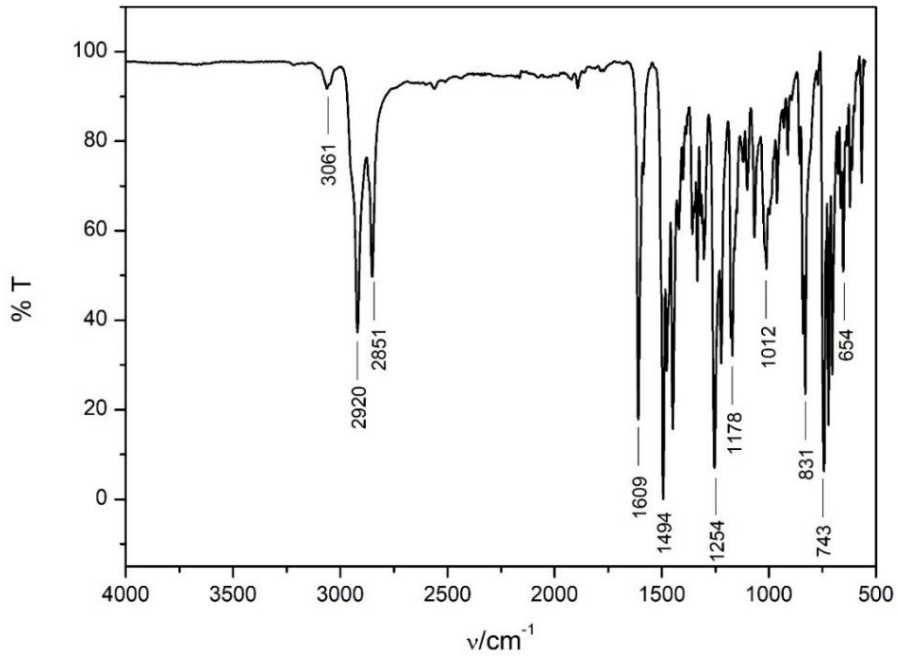
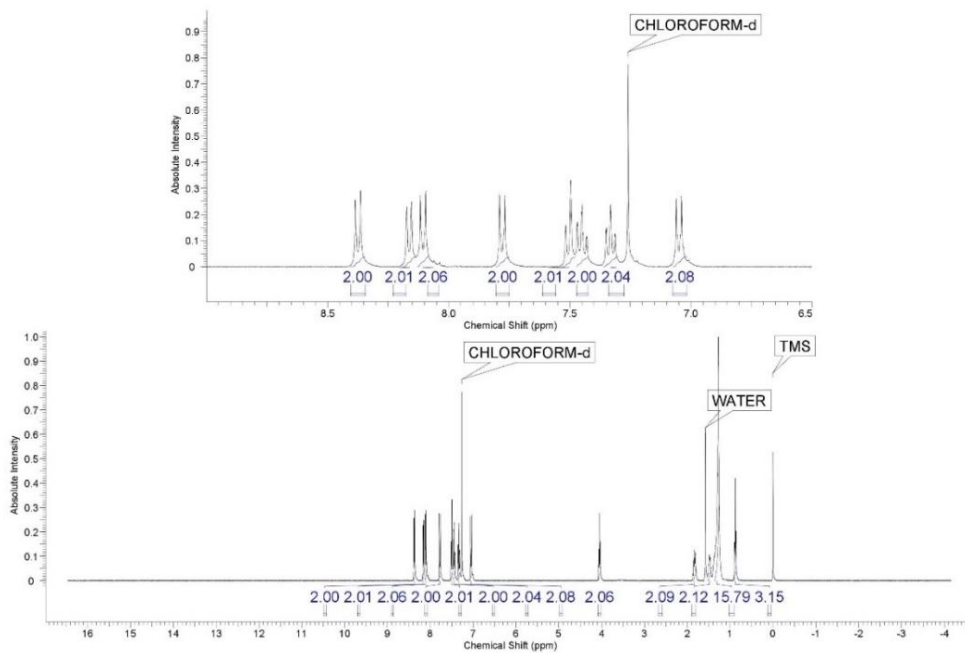


Figura 33 - Espectro na região do IR obtido a partir de Refletância Total Atenuada para o composto **C12**.



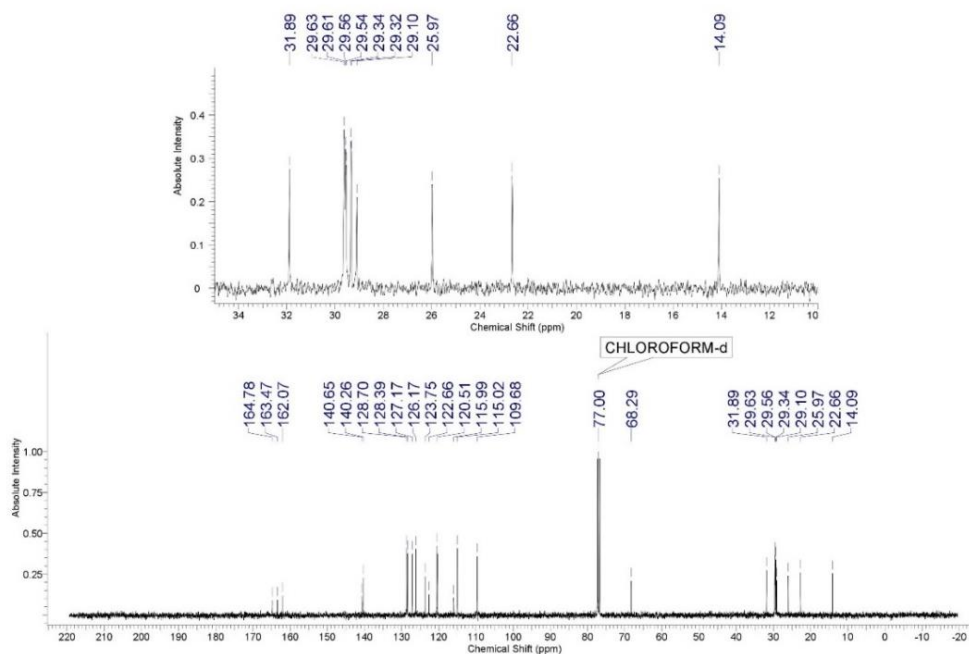
IR (ATR), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3065,  $\nu$  (C-H<sub>al</sub>) 2850-2920,  $\nu$  (C=N) 1609,  $\nu$  (C=C) 1449-1493,  $\nu$  (C-O) 1012-1253,  $\nu$  (C-N) 1171,  $\nu$  (C-H 1,4-dissubstituído) 831.

Figura 34 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C12**.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , em ppm: 8,37 (2H, d), 8,16 (2H, d), 8,11 (2H, d), 7,78 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, m), 7,05 (2H, d), 4,05 (2H, t), 1,83 (2H, m), 1,49 (2H, m), 1,27 (16H, m), 0,89 (3H, t).

Figura 35 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR em 400 MHz e  $\text{CDCl}_3$  do composto **C12**.





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE

#### 5.1.1 Síntese dos compostos F1, F6 e F12

Para a síntese dos compostos **F1**, **F6** e **F12**, inicialmente, foram preparados os tetrazóis intermediários **4**, **5** e **6**, conforme a rota sintética apresentada nas Figuras 13 e 14. A síntese teve início pela reação de Williamson da 4-hidroxibenzonitrila com o 1-bromoalcano correspondente como agente alquilante, carbonato de potássio como base e 2-butanona como solvente. Essa reação é uma substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), e deste modo o solvente influencia na cinética da reação. Solventes polares apróticos são em geral utilizados, por serem capazes de solvatar apenas cátions, deixando ânions livres, o que aumenta a energia do estado fundamental do nucleófilo. Em seguida, o grupo nitrila foi convertido no tetrazol correspondente através de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar pela reação com o ânion azida (gerado *in situ* a partir da azida de sódio e cloreto de amônio) em dimetilformamida (OUELLETTE; RAWN, 2014; MCMURRY, 2016; FERREIRA, 2016).

O heterociclo 1,3,4-oxadiazol foi obtido, primeiramente através da conversão do ácido 4-fluorobenzóico em seu respectivo cloreto de ácido na presença de SOCl<sub>2</sub> e DMF em quantidade catalítica. Posteriormente, os tetrazóis reagiram com o cloreto de ácido, recém preparados, na presença de piridina seca, formando os compostos-alvo (Figuras 15 e 16). Sendo que a reação responsável pela transformação do tetrazol substituído no 2,4-dissubstituído 1,3,4-oxadiazol correspondente pela reação do cloreto de ácido carboxílico na presença de uma base como a piridina, a temperatura elevada é o rearranjo Huisgen (LI; COREY, 2011).

#### 5.1.2 Síntese dos compostos C1, C6 e C12

Os compostos **C1**, **C6** e **C12** foram obtidos por uma reação de substituição nucleofílica aromática entre carbazol e **F1**, **F6** e **F12** na ligação C-F, que foi ativada

pelo oxadiazol de retirada de elétrons, com rendimentos acima de 80% (Figura 25). A reação prosseguiu na ausência de catalisadores, e os produtos foram facilmente purificados por recristalização a partir de uma mistura de diclorometano e etanol (TAO, et. al., 2008; ZHENG, et. al., 2011).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 Espectroscopia na região do IR

A radiação infravermelha (IR) refere-se à parte do espectro eletromagnético entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . A frequência ou comprimento de onda da absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e do arranjo geométrico dos átomos (isto é, a estrutura molecular). Deste modo a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como uma análise preliminar na caracterização de todos os compostos estudados. Foram obtidos espectros vibracionais típicos, com vibrações correspondentes a grupos existentes nas estruturas propostas (Figuras 17, 20, 23, 27, 30 e 32). Na Tabela 2 estão relacionadas às principais bandas e atribuições para os compostos (SILVERSTEIN, et. al., 2015; STUART, 2004).

Para todos os compostos foram observadas bandas na região de  $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$  associadas as vibrações C=C e C=N presentes nas moléculas, assim como as vibrações C-O-C<sub>assimétrica</sub> em  $1200\text{ cm}^{-1}$  e C-O-C<sub>simétrica</sub> em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (AL-OBAIDY, et. al., 2016). Também foram identificadas bandas devido a vibrações de hidrogênios aromáticos ( $3070\text{ a }3040\text{ cm}^{-1}$ ) e alifáticos ( $2960\text{ a }2852\text{ cm}^{-1}$ ) e deformações angulares das ligações C-H<sub>ar</sub> em torno de  $840\text{ a }740\text{ cm}^{-1}$ . O desaparecimento da banda em aproximadamente  $1150\text{ cm}^{-1}$  associada a vibração C-F para os compostos **C1**, **C6** e **C12** é a principal diferença nos espectros dos compostos contendo o grupo carbazol em relação aos demais compostos (FERREIRA, et. al., 2017; ZHENG, et. al., 2011; WESTPHAL, et. al., 2013; GALLARDO, et. al., 2011).

Tabela 2 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições dos espectros na região do infravermelho para os compostos.

	<b>F1</b>	<b>F6</b>	<b>F12</b>	<b>C1</b>	<b>C6</b>	<b>C12</b>
C-H <sub>ar</sub>	3038	3073	3075	3047	3054	3061
C-H <sub>al</sub>	2960-2852	2919-2847	2920-2851	2941-2846	2935-2864	2920-2851
C=N	1608-1585	1608-1585	1610-1586	1605-1586	1609-1582	1609-1585
C=C	1495	1492	1493	1493-1447	1493-1448	1494-1449
C-O-C	1228-1012	1250-1013	1249-1026	1225-1019	1268-1026	1254-1012
C-F	1157	1156	1160	-	-	-
C-H <sub>ar</sub>	842-742	840-741	840-742	837-740	841-740	831-743

### 5.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A partir dos espectros de  $^1\text{H}$  NMR foi possível obter mais informações estruturais em relação aos espectros de IR, pois a partir deles podem ser obtidos, além dos deslocamentos químicos ( $\delta\text{H}$  em ppm), o número de átomos de hidrogênio presentes na molécula assim como o tipo de hidrogênio. Esta técnica se baseia na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos dos átomos, sendo que o espectro é obtido devido aos diferentes efeitos de blindagem sofridos por átomos quimicamente diferentes (SILVERSTEIN, et. al., 2015).

Todos os compostos sintetizados tiveram seus espectros de  $^1\text{H}$  NMR obtidos (Figuras 18, 21, 24, 28, 31 e 34), auxiliando a verificar a formação dos compostos a partir do número de hidrogênios e de suas posições no espectro, de acordo com a estrutura proposta e com dados encontrados na literatura para compostos com estrutura semelhante (WESTPHAL, et. al., 2013; ZHENG, et. al., 2011; ZHANG, et. al., 2008; LINTON, et. al., 2012). A alteração dos espectros para os compostos contendo o grupo carbazol em relação aqueles com o flúor, devido ao aparecimento do número condizente de átomos de hidrogênio aromáticos, indicou que os compostos **C1**, **C6** e **C12** foram obtidos. Os valores de deslocamento químico ( $\delta$  em ppm), número de átomos de hidrogênio e as atribuições dos sinais estão sumarizados na Tabela 3.

São observados todos os hidrogênios aromáticos na região de 7 a 8 ppm para os compostos, sendo 8 hidrogênios aromáticos para os compostos **F1**, **F6** e **F12** e 16 para os compostos **C1**, **C6** e **C12**. Também é possível observar para todos os compostos em torno de 4 ppm os hidrogênios do grupo éter e entre 1 e 2 ppm estão localizados os hidrogênios da cadeia alcóxi para os compostos **F6**, **F12**, **C6** e **C12**.

Tabela 3 - Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN para os compostos sintetizados.

Compostos	$\text{CH}_{\text{ar}}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
<b>F1</b>	8,13 (2H, m), 8,07 (2H, m), 7,23 (2H, m), 7,04 (2H, m)	-	3,90 (3H, s)
<b>F6</b>	8,13 (2H, m), 8,05 (2H, m), 7,22 (2H, m), 7,02 (2H, m)	4,02 (2H, t), 1,82 (2H, m), 1,58 (1H, m), 1,48 (2H, m), 1,36 (3H, m)	0,92 (3H, m)
<b>F12</b>	8,13 (2H, m), 8,05 (2H, d), 7,22 (2H, t), 7,02 (2H, d)	4,03 (2H, t), 1,82 (2H, m), 1,48 (2H, m), 1,27 (16H, m)	0,89 (3H, t)
<b>C1</b>	8,38 (2H, d), 8,15 (4H, m), 7,78 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, t), 7,07 (2H, d)	-	3,92 (3H, s)
<b>C6</b>	8,37 (2H, d), 8,16 (2H, d), 8,11 (2H, d), 7,78 (2H, d), 7,50 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, m), 7,05 (2H, d)	4,06 (2H, t), 1,84 (2H, m), 1,50 (2H, m), 1,37 (4H, m)	0,93 (3H, t)
<b>C12</b>	8,37 (2H, d), 8,16 (2H, d), 8,11 (2H, d), 7,78 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,45 (2H, m), 7,33 (2H, m), 7,05 (2H, d)	4,05 (2H, t), 1,83 (2H, m), 1,49 (2H, m), 1,27 (16H, m)	0,89 (3H, t)

Tabela 4 - Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN para os compostos sintetizados.

Composto	$\text{C}_{\text{ar}}$	$\text{C-O}$	$\text{C}_{\text{al}}$
<b>F1</b>	165,89; 164,52; 163,37; 163,28; 162,35; 129,07; 128,98; 128,64; 120,41; 120,38; 116,44; 116,25; 116,21; 114,49.	55,44	-
<b>F6</b>	165,88; 164,61; 163,37; 163,24; 161,99; 129,06; 128,97; 128,62; 120,45; 120,42; 116,43; 116,21; 115,98; 114,97.	68,26	31,52; 29,06; 25,64; 22,55; 13,99.
<b>F12</b>	165,89; 164,61; 163,37; 163,24; 162,00; 129,06; 128,97; 128,62; 120,46; 120,43; 116,44; 116,21; 115,98; 114,97.	68,27	31,89; 29,63; 29,61; 29,56; 29,53; 29,34; 29,32; 29,10; 25,97; 22,66; 14,09.
<b>C1</b>	164,71; 163,52; 162,42; 140,67; 140,25; 128,73; 128,40; 127,16; 126,17; 123,74; 122,60; 120,51; 120,43; 116,26; 114,54; 109,67.	55,46	-
<b>C6</b>	164,84; 163,53; 162,13; 140,70; 140,32; 128,75; 128,45; 127,22; 126,23; 123,80; 122,71; 120,57; 120,48; 116,04; 115,07; 109,73.	68,34	31,58; 29,12; 25,70; 22,62; 14,05.
<b>C12</b>	164,78; 163,47; 162,07; 140,65; 140,26; 128,70; 128,39; 127,17; 126,17; 123,75; 122,66; 120,43; 120,51; 115,99; 115,02; 109,68.	68,29	31,89; 29,63; 29,61 29,56; 29,54; 29,34; 29,32; 29,10; 25,97; 22,66; 14,09.

Também foram obtidos espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR para os compostos, e a partir deles foi possível determinar o número de átomos de carbono presentes nas moléculas (Figuras 19, 22, 25, 29, 32 e 35). Os valores de deslocamento químico ( $\delta$ )

em ppm), número de átomos de carbono e as atribuições dos sinais estão sumarizados na Tabela 4 e são compatíveis com os resultados apresentados na literatura (WESTPHAL, et. al., 2013; ZHENG, et. al., 2011; ZHANG, et. al., 2008; LINTON, et. al., 2012).

Para os compostos **F1**, **F6** e **F12** os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN apresentaram os 14 sinais correspondentes aos carbonos aromáticos entre 114 e 167 ppm. Já os compostos **C1**, **C6** e **C12** mostraram 16 sinais na região dos carbonos aromáticos, isto ocorre devido a sobreposição de sinais, já que existem muitos carbonos simétricos nestas moléculas. A estrutura comum entre os compostos **C1**, **C6** e **C12** possui 10 carbonos equivalentes, deste modo os 26 carbonos aromáticos para estes compostos podem ser propostos, sendo 10 deles sobrepostos no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para **C1**, **C6** e **C12**.

Todos os compostos analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono apresentaram um pico atribuído ao carbono alifático ligado ao oxigênio. Para os compostos **F1** e **C1** contendo o grupo metóxi este sinal apareceu em 55,44 e 55,46, com deslocamentos menores que para os demais compostos nos quais o sinal referente ao carbono equivalente apareceu em aproximadamente 68,30 ppm. E por fim na região entre 14 a 32 ppm os compostos **F6**, **F12**, **C6** e **C12** apresentaram sinais referentes aos carbonos da cadeia alifática. Sendo 6 carbonos para **F6** e **C6** e 12 para **F12** e **C12**.

### 5.2.2 Análise elementar de C, H e N

As proporções entre os principais elementos (carbono, hidrogênio e nitrogênio) presentes nos compostos sintetizados foram determinados utilizando um analisador CHN.

Os resultados obtidos apresentaram uma boa correlação com as estruturas moleculares propostas. Porém, pequenos desvios são observados, os quais podem ser atribuídos a possível presença de água ou moléculas de solvente adsorvidas na amostra. Na Tabela 5 são apresentados os dados de fórmula molecular, massa molar e as porcentagens de C, H e N (calculada/obtida) para os todos os compostos.

Tabela 5 - Porcentagens de C, H e N para os compostos **F1**, **F6**, **F12**, **C1**, **C6** e **C12** via análise elementar (calculado/obtido).

<b>Composto</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Massa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
<b>F1</b>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	270,2584	66,66/66,02	4,10/3,63	10,37/10,02
<b>F6</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	340,3913	70,57/70,16	6,22/6,03	8,23/8,20
<b>F12</b>	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	424,5508	73,55/73,76	7,83/7,98	6,60/6,69
<b>C1</b>	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	417,4587	77,68/77,37	4,59/3,77	10,07/9,70
<b>C6</b>	C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	487,5916	78,82/77,95	5,99/5,8	8,62/8,4
<b>C12</b>	C <sub>38</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	571,7510	79,83/79,47	7,23/7,18	7,35/7,42

### 5.2.3 Difractometria de raios-X

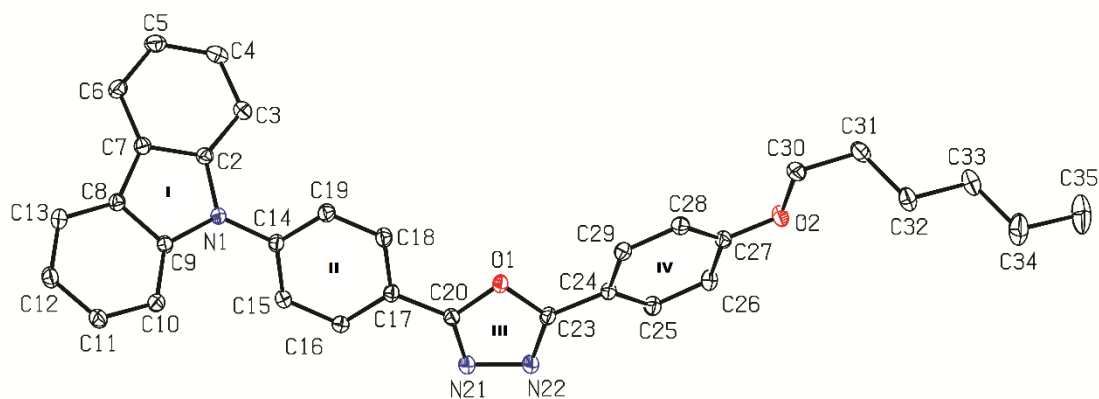
O composto **C6** foi cristalizado pela sua solubilização em uma mistura de diclorometano e etanol, e a solução resultante foi mantida em repouso a temperatura ambiente, o que levou a formação de monocristais translúcidos. Assim, foi possível utilizar a difratometria de raios-X para confirmação de sua estrutura. As distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto **C6** são listados na Tabela 6 e os dados cristalográficos do refinamento da estrutura do composto na Tabela 17 e as coordenadas moléculas na Tabela 18 do Apêndice B.

Tabela 6 - Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para o composto **C6**.

<b>Ligação</b>	<b>Comprimento (Å)</b>	<b>Ângulo</b>	<b>Valor (°)</b>
<b>C(14)-N(1)</b>	1,4174(12)	<b>C(2)-N(1)-C(9)</b>	108,18(8)
<b>C(27)-O(2)</b>	1,3654(12)	<b>C(20)-O(1)-C(23)</b>	102,34(8)
<b>N(21)-N(22)</b>	1,4118(12)	<b>C(27)-O(2)-C(30)</b>	117,75(8)
<b>C(20)-O(1)</b>	1,3688(12)	<b>C(18)-C(17)-C(20)-O(1)</b>	0,21(14)
<b>C(7)-C(8)</b>	1,4500(14)	<b>O(1)-C(23)-C(24)-C(29)</b>	25,50(14)
<b>C(34)-C(35)</b>	1,5228(18)	<b>C(19)-C(14)-N(1)-C(2)</b>	46,57(14)

O composto **C6** cristalizou na forma de monocristais translúcidos pertencentes ao sistema triclinico e grupo espacial P-1 (Figura 36). Na estrutura cristalina, o anel oxadiazol (III) de cinco membros e o grupo fenil II são praticamente coplanares, com um ângulo diédrico (C(18)-C(17)-C(20)-O(1)) de 0,21(14), permitindo que ocorra conjugação entre eles. Já o anel oxadiazol não é coplanar ao anel fenil IV, apresentando um ângulo diédrico (O(1)-C(23)-C(24)-C(29)) de 25,50(14), o que ocorre provavelmente devido a efeitos estéricos relacionados a cadeia alcóxi. O ângulo de torção (C(19)-C(14)-N(1)-C(2)) entre o anel de cinco membros do grupo carbazol (I) e o anel fenil II é de 46,57(14), o que pode ser atribuído à repulsão estérica entre os grupos fenil da porção carbazol e o anel fenil II, que produz essa forma distorcida na molécula, como já relatado para compostos com estrutura análoga (HAN; WEI, 2010; ZHENG, et. al., 2011; DU, et. al., 2019; RECK, et. al., 2003).

Figura 36 - Representação ORTEP da estrutura molecular do composto **C6** com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 50% de probabilidade.



#### 5.2.4 Espectrometria de massas

Na espectrometria de massa o composto é ionizado e os íons são separados com base em sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e o número de íons representando cada unidade de massa/carga é registrado como um espectro. A espectrometria de massas com ionização por fotoionização por pressão atmosférica (APPI) foi utilizada na caracterização dos compostos em solução, que produziu íons em fase gasosa



diretamente da solução contendo o composto a ser analisado, permitindo obter informações qualitativas acerca das espécies carregadas existentes em solução (SILVERSTEIN, et. al., 2015).

Na ionização via APPI as moléculas de analito são inicialmente vaporizadas para uma ionização eficaz. O APPI usa um conjunto de nebulizador/vaporizador e fonte de lâmpadas ultravioleta a vácuo (UV), que são baseadas na descarga de uma mistura de gás composta principalmente por Kr e operam nas linhas de emissão atômica em 10,0 e 10,6 eV (KAUPPILA, et. al., 2015). Os fótons podem ionizar compostos com energias de ionização (IEs) abaixo de 10 eV, que inclui a maioria dos compostos orgânicos, mas exclui os gases atmosféricos e alguns solventes, como metanol e acetonitrila. Portanto, a APPI é mais seletiva se comparada a, por exemplo, fonte APCI (ionização química por pressão atmosférica), que também ioniza gases e solventes. Deste modo a ionização via APPI é bastante utilizada para caracterização de compostos orgânicos (REVEL'SKII, et. al., 2019; KAUPPILA, et. al., 2015; RAFFAELLI; SABA, 2003).

Os compostos foram estudados em solução de acetonitrila (grau espectroscópico) por análise qualitativa. Observou-se para todos os compostos um sinal referente a razão massa/carga referente ao íon molecular +1 [ $M + H^+$ ], com intensidade relativa de 100 %, de acordo com a distribuição isotópica de cada elemento. Os resultados obtidos nos espectros de massas para os compostos são mostrados na Tabela 7 e os espectros de massas e as simulações de distribuição isotópica estão contidos nas Figuras 56 a 67 do Apêndice A.

A característica comum a todos os espectros foi a pequena fragmentação, que é característica do processo de ionização via APPI. Sendo que para **F6**, **F12**, **C6** e **C12** foi observado apenas o sinal referente a m/z do íon molecular mais  $H^+$ . E para os compostos **F1** e **C1**, além dos sinais referentes aos íons moleculares e  $H^+$ , foi possível identificar também sinais alguns fragmentos estáveis obtidos pela ionização via APPI.

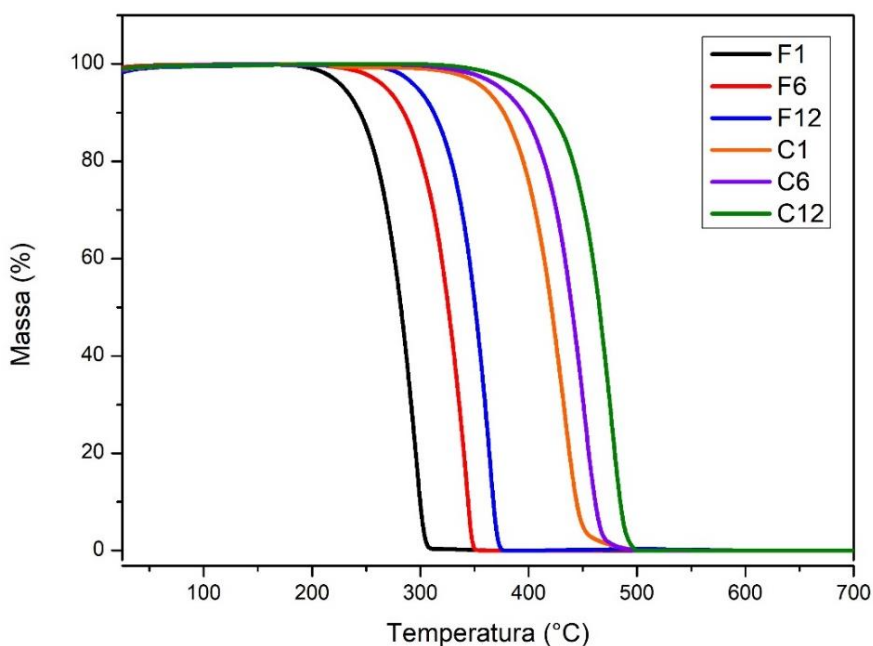
Tabela 7 - Espécies referentes ao íon molecular dos compostos e relação  $m/z$  calculada e experimental.

Íon Molecular	$m/z$ (Da)	$m/z$ (Da) calculado	Abundância Relativa
$[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$	271,1009	271,0883	100
$[C_{20}H_{22}FN_2O_2]^+$	341,2147	341,1665	100
$[C_{26}H_{34}FN_2O_2]^+$	425,3023	425,2604	100
$[C_{27}H_{20}N_3O_2]^+$	418,1516	418,1556	100
$[C_{32}H_{30}N_3O_2]^+$	488,3003	488,2338	100
$[C_{38}H_{42}N_3O_2]^+$	572,3419	572,3277	100

### 5.2.5 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos compostos foi investigada pela técnica de TGA, pois o conhecimento da temperatura de degradação dos compostos é fundamental na montagem de dispositivos, já que permite avaliar a possibilidade de deposição via evaporação ou possíveis tratamentos térmicos (HAN, et. al., 2009). Os resultados são mostrados na Figura 37 e Tabela 8.

Figura 37 - Termogramas para os compostos **F1**, **F6**, **F12**, **C1**, **C6** e **C12**.



A análise termogravimétrica mostra a estabilidade do composto com a variação de temperatura, e ao analisar o perfil de perda de massa dos compostos sintetizados, nota-se que todas as moléculas perdem praticamente toda a sua massa de uma só vez, ou seja, a primeira derivada mostra apenas um processo principal, que está de acordo com a estrutura das moléculas, as quais não possuem contra-íons (WESTPHAL, et. al., 2013). Os compostos **F1**, **F6** e **F12** apresentaram perda de massa em temperaturas menores que os compostos contendo o grupo carbazol, sendo os valores de *onset*, respectivamente, 248, 290 e 320 °C. Já os compostos **C1**, **C6** e **C12**, mostraram perda de massa em 386, 404 e 430 °C.

Ao final do processo de decomposição dos compostos analisados a massa dos compostos foi reduzida praticamente a 0% da massa inicial. Também é possível observar que o aumento da cadeia alcóxi levou a um aumento de estabilidade térmica dos compostos estudados, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura (WESTPHAL, et. al., 2013; HAN, et. al., 2009; ZHANG, et. al., 2008). E o aumento da estabilidade térmica com a inserção do grupo carbazol nos compostos é atribuída a sua estrutura rígida (JOSEPH, et. al., 2017; KUKHTA, et. al., 2018).

### **5.2.6 Microscopia Ótica de Luz Polarizada e Calorimetria Diferencial de Varredura**

O estudo das propriedades mesomórficas dos compostos sintetizados foi inicialmente realizada por Microscopia Ótica de Luz Polarizada (POM) e em seguida foi utilizada a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para melhor investigar as temperaturas de transição e possíveis comportamentos líquido-cristalinos apresentados pelos compostos sintetizados. As temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os compostos **F1**, **F6**, **F12**, **C1**, **C6** e **C12** são apresentados na Tabela 8, e as imagens do POM dos compostos são mostradas nas Figuras 38-43.

Para a análise de POM, uma pequena quantidade do composto foi inicialmente colocada entre uma lâmina de vidro e uma lamínula. A amostra foi então submetida a um estágio de aquecimento acoplado com o microscópio óptico,

permitindo assim a aquisição das texturas exibidas pela amostra em função da temperatura de transição.

A redução do comprimento da cadeia alcóxi levou a um aumento no ponto de fusão de ambas as séries de compostos. Estas observações podem ser atribuídas ao efeito estéreo, que dificulta a auto-organização molecular, diminuindo na temperatura de fusão (SRIVASTAVA, et. al., 2008; WĘGŁOWSKA; KULA; HERMAN, 2015).

Tabela 8 - Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os compostos **F1**, **F6**, **F12**, **C1**, **C6** e **C12**.

Compostos	T / °C ( $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>		T <sub>dec</sub> / °C <sup>b</sup>
<b>F1</b>	1° aquec.	Cr - 179,4(79,9) - Iso	248
	1° resfr.	Cr - 148,5(62,649) - Iso	
<b>F6</b>	2° aquec.	Cr - 77,3(7,3) - Cr - 126,4(42,2) - Iso	290
	2° resfr.	Cr - 90,0(28,3) - Iso	
<b>F12</b>	2° aquec.	Cr - 91,8(24,5) - SmA - 96,2(5,0) - Iso	320
	2° resfr.	Cr - 28,0(3,6) - Cr - 79,5(16,8) - SmA - 95,9(4,7) - Iso	
<b>C1</b>	1° aquec.	Cr - 202,7(42,1) - Iso	386
	1° resfr.	Cr - 164,8(38,8) - Iso	
<b>C6</b>	1° aquec.	Cr - 158,5(51,2) - Iso	404
	2° aquec.	Iso - 119,0(8,7) - Cr - 145,4(27,3) - Iso	
<b>C12</b>	1° aquec.	Cr - 98,2(32,4) - SmA - 102,0(2,1) - Iso	430
	2° aquec.	Iso - 79,0(6,5) - Cr - 102,0(7,2) - Iso	

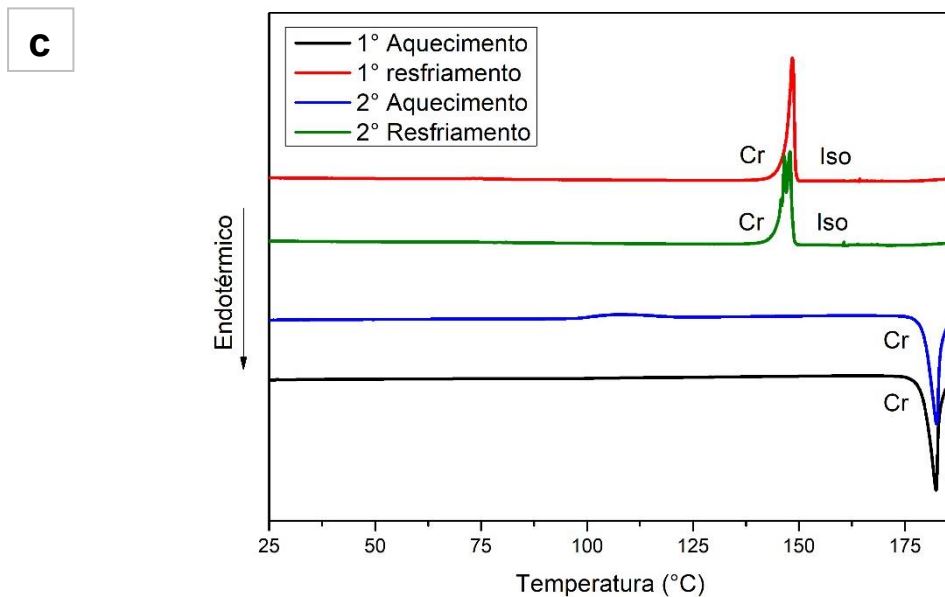
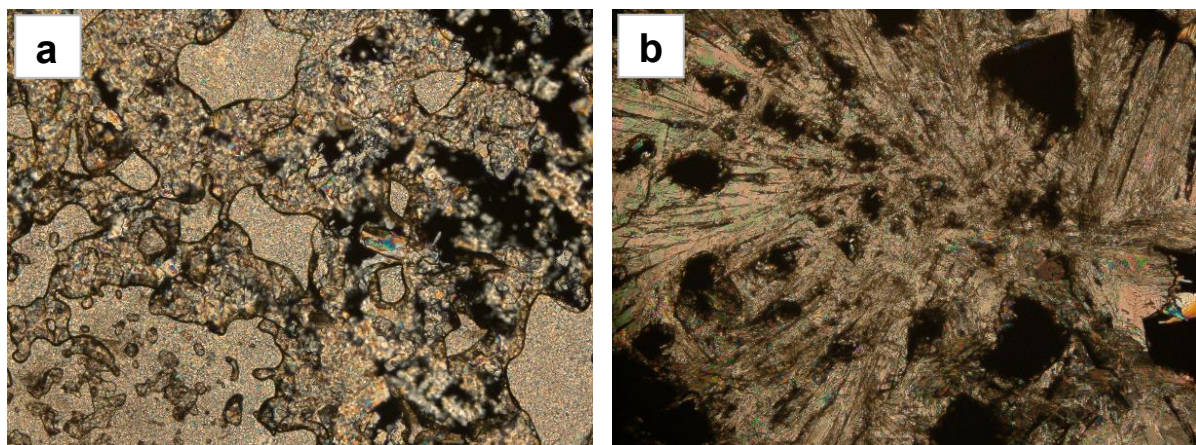
<sup>a</sup> Transição determinada por DSC (temperatura obtida pelo *onset*) durante o segundo ciclo de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) a 10 °C min<sup>-1</sup>: Cr = fase cristal; SmA = mesofase esméctica A; Iso = líquido isotrópico;

<sup>b</sup> Início da perda de massa obtida pelo *onset*;

Os dados de DSC para o composto **F1** na Figura 38(c), mostram no segundo ciclo de resfriamento a presença de uma transição exotérmica, atribuída a transição do tipo cristal-cristal (Cr-Cr) em 148,5 °C, a qual não foi observada no primeiro ciclo de resfriamento. Para o composto **C1** esta transição aparece em torno de 164,8 °C no primeiro ciclo de resfriamento (ver Figura 41c). Devido à proximidade entre os picos

não foi possível observar a textura através de POM neste intervalo de temperatura para os compostos **F1** e **C1**. Já os ciclos de aquecimento de ambos os compostos apresentam apenas uma transição endotérmica Cr-Iso em 179,4 e 202,7 °C, para **F1** e **C1**, respectivamente, que pode ser observada também por POM.

Figura 38 - Composto **F1**: a) Início da passagem de cristal para fase isotrópica visualizada com POM em 177 °C no segundo ciclo de aquecimento b) Cristalização da fase isotrópica a partir do primeiro ciclo de resfriamento a 147 °C c) Curvas de DSC do primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento.



O composto **F6** mostrou apenas uma transição endotérmica Cr-Iso em 126,4 °C durante seu primeiro ciclo de aquecimento. No segundo ciclo de aquecimento foi possível também observar a presença de uma transição exotérmica atribuída a uma transição Cr-Cr, que pode ser visualizado com o auxílio da POM em 77,3 °C. Seu resfriamento apresentou apenas a transição exotérmica Iso-Cr em 90,0 °C, tanto no primeiro como no segundo ciclos, Figura 39 (c).

Figura 39 - Composto **F6**: a) Cristalização da fase isotópica visualizada por POM no segundo ciclo de resfriamento em 88,2 °C b) Fase cristalina visualizada em 77,3 °C no segundo ciclo de aquecimento c) Curva de DSC do primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento.

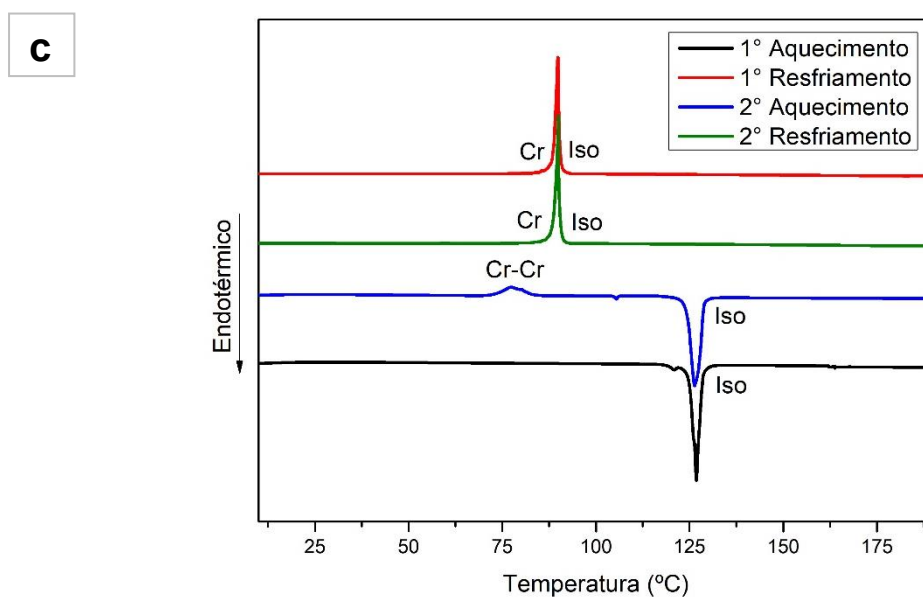
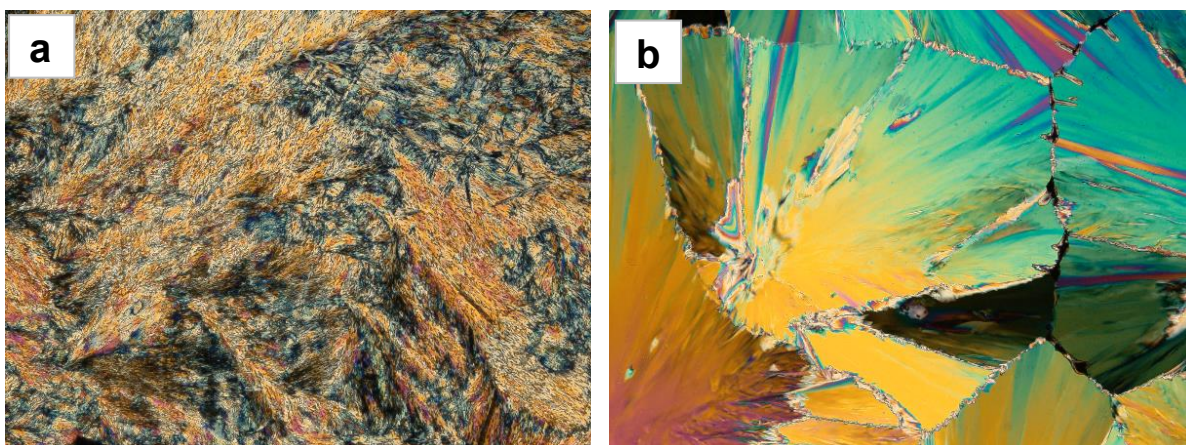
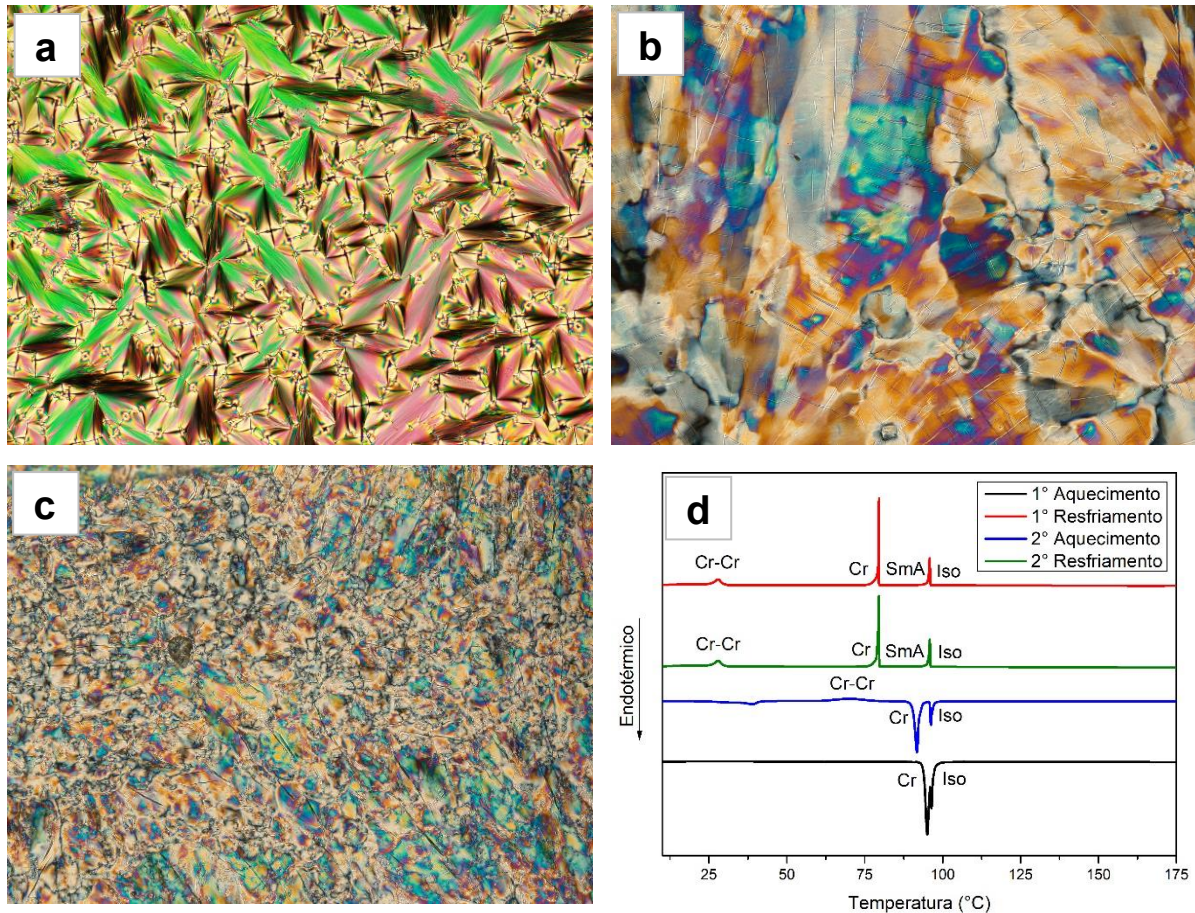




Figura 40 - Composto **F12**: a) Textura *fan-shaped* visualizada na mesofase SmA em 88,4 °C no segundo ciclo de resfriamento b) Transição Cr-Cr no primeiro ciclo de aquecimento a 79,1° C c) Cristalização no segundo ciclo de resfriamento a partir da fase SmA na temperatura de 77,5 °C d) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos.



A Figura 40 mostra as texturas obtidas a partir da POM para o composto **F12**, o qual apresentou mesomorfismo esmétrico A (SmA). A Figura 40(a) claramente mostra a textura *fan-shaped*, capturada no seu segundo ciclo de resfriamento em 88,4 °C, a qual é característica da mesofase SmA (HAN, et. al., 2009; PRAJAPATI; MODI, 2010; WESTPHAL, et. al., 2013; PIBIRI, et. al., 2019). Este comportamento está de acordo com o esperado, pois, em geral o mesomorfismo SmA é favorecido com o aumento do número de átomos de carbonos da cadeia alifática e também devido a presença de grupos eletronegativos, como o flúor (HAN, 2013; FERREIRA, 2016;

PIBIRI, et. al., 2019). Nos gráficos de DSC, para o segundo ciclo de aquecimento é possível notar uma maior estabilidade da mesofase SmA, que passa de Cr-SmA em 91,8 °C, em relação ao primeiro ciclo de aquecimento, no qual a passagem para a mesofase ocorre em 95,0 °C. Em ambos os ciclos de aquecimento é também observado um pico endotérmico para a passagem de SmA-Iso em 96,2 °C. Já nos ciclos de resfriamento é observado o pico exotérmico para a passagem de Iso-SmA em 95,9 °C, e em 79,5 °C a passagem SmA-Cr.

Figura 41 - Composto **C1**: a) Transição de cristal para fase isotrópica visualizada a partir POM em 202,7 °C no primeiro ciclo de aquecimento e b) fase cristal em 170 °C no resfriamento c) Curva de DSC para o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento.

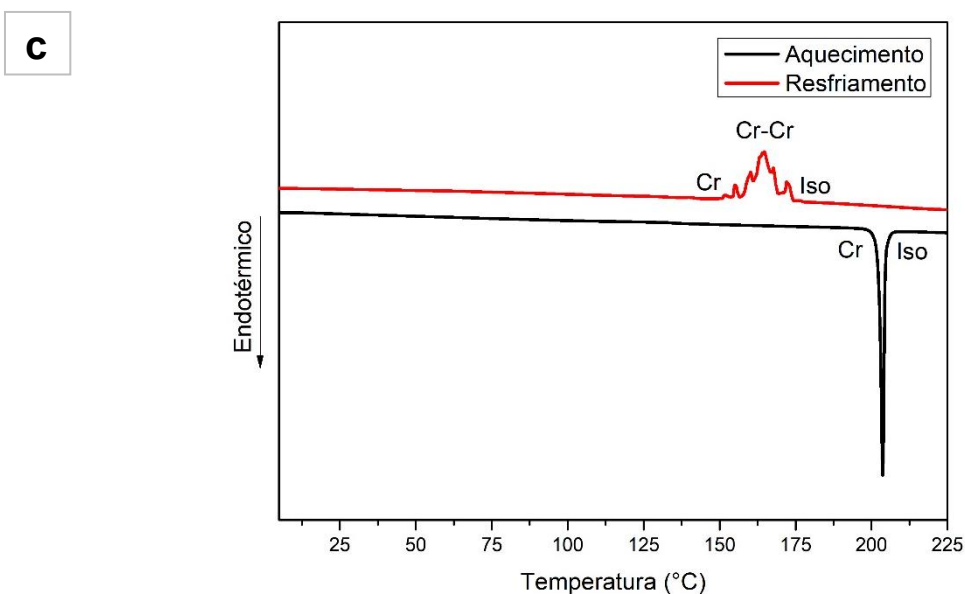
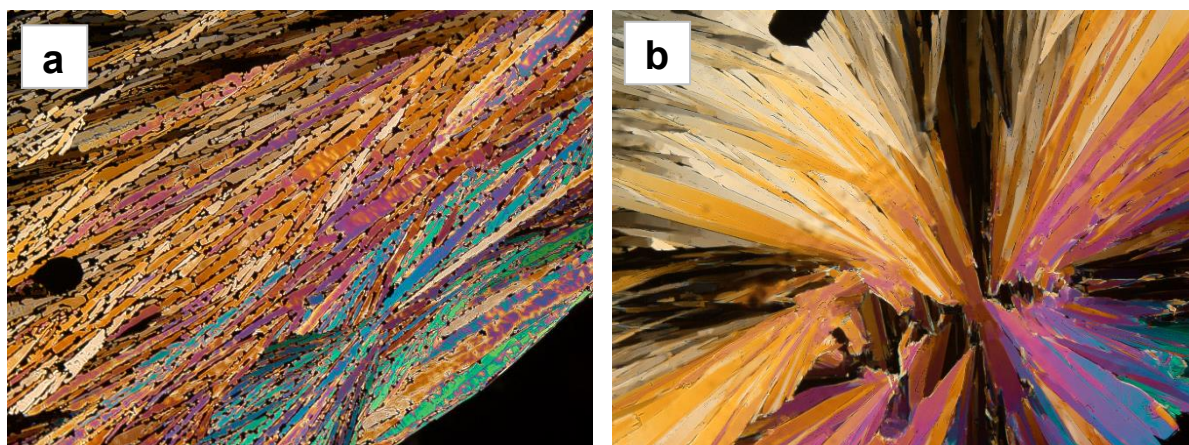




Figura 42 - Composto **C6**: a) Passagem de Cr-Iso visualizada por POM em 202,7 °C no primeiro ciclo de aquecimento; b) Cristalização da fase isotópica a partir do segundo ciclo de aquecimento em 119,0 °C; c) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento.

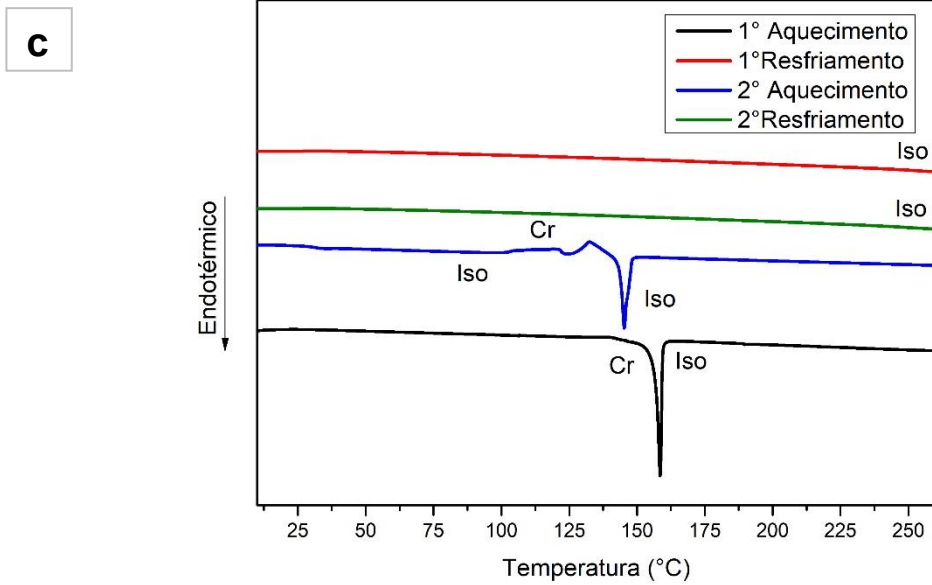
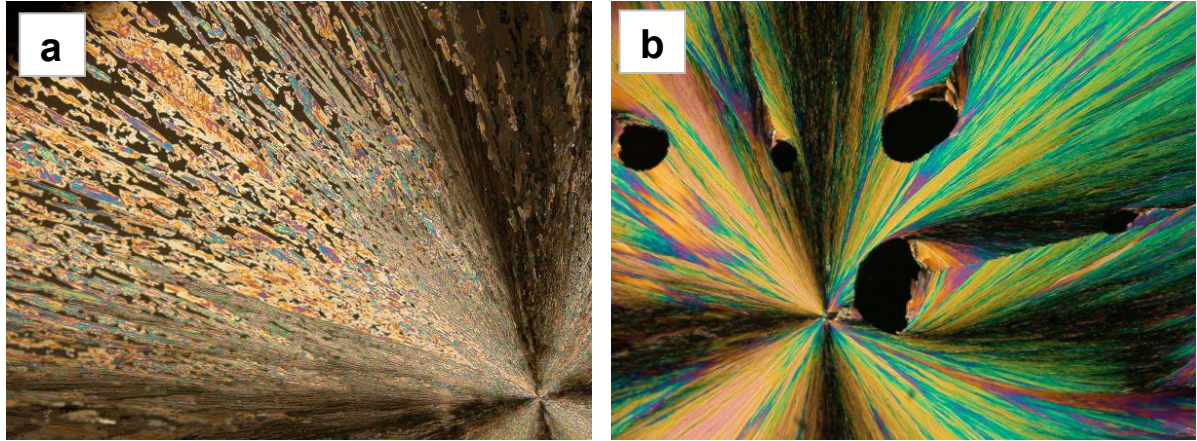
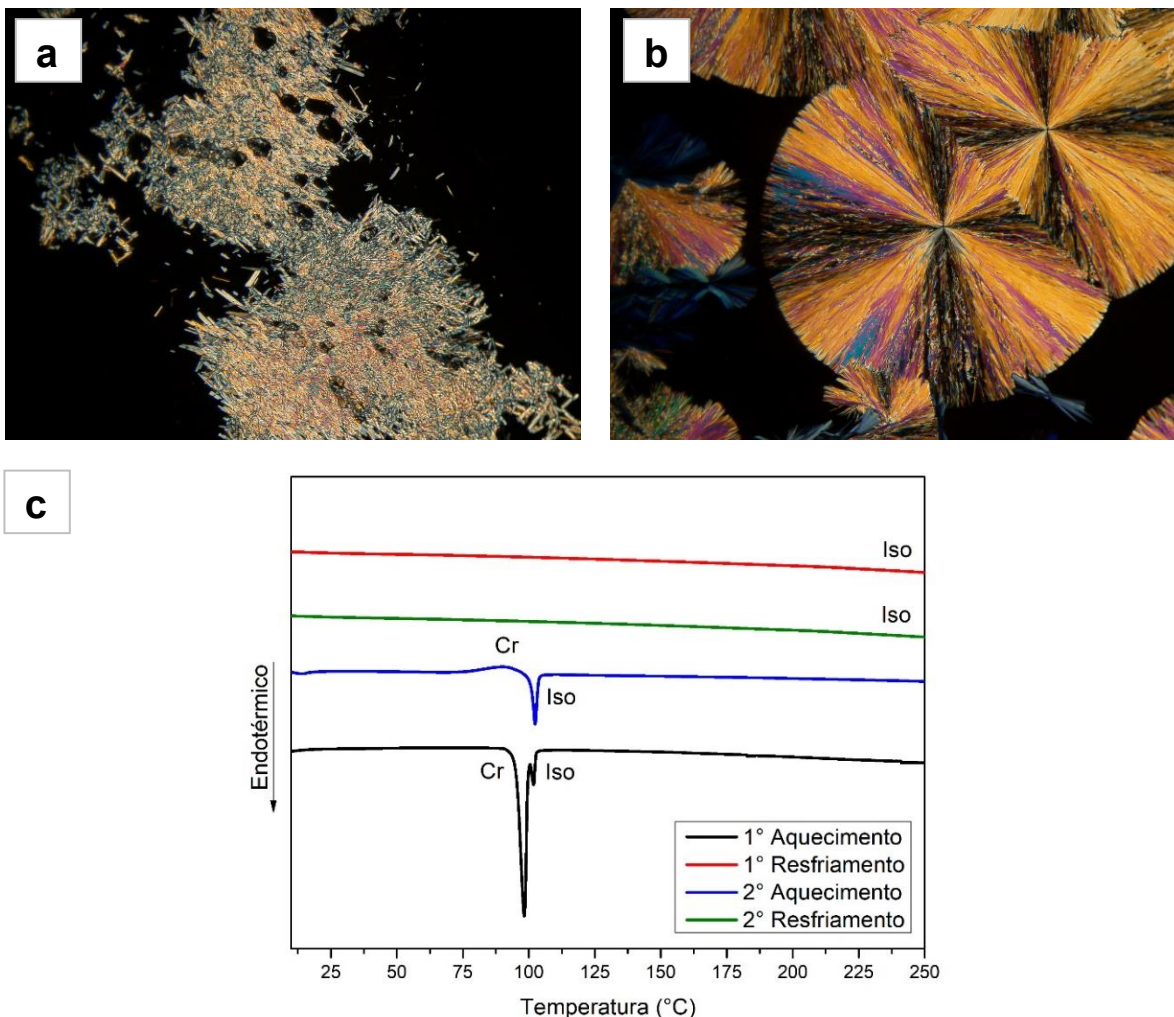


Figura 43 - Composto **C12**: a) Passagem de cristal para isotrópico visualizada por POM em 98,2 °C no primeiro ciclo de aquecimento; b) Cristalização visualizada no segundo ciclo de aquecimento a 79,0 °C c) Curva de DSC para o primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento.



O composto **C6** apresentou apenas a transição Cr-Iso no primeiro ciclo de aquecimento em 158,5 °C, mostrado na Figura 42(c). Porém este composto não apresentou cristalização durante seus ciclos de resfriamento, sendo que o composto apenas passou para a fase cristal no segundo ciclo de aquecimento, em 119,0 °C. Um comportamento semelhante foi observado para o composto **C12** (Figura 43(c)), que também apenas cristalizou no segundo ciclo de aquecimento em 79 °C. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito estéreo do material, que devido à dificuldade de empacotamento leva a supressão da cristalização no resfriamento, isso ocorre devido a geometria molecular destas moléculas, nas quais a forma plana do

segmento oxadiazol conjugado promove o empacotamento intermolecular, porém com a inserção da unidade de carbazol ocorre a desestabilização do empacotamento, devido a efeitos estéreos, o que já foi observado para compostos carbazol-oxadiazol (BUGATTI, et. al., 2006; CONCILIO, et. al., 2014; GIROTTI, et. al., 2014). O DSC do primeiro ciclo de aquecimento para o composto **C12** mostrou dois picos endotérmicos em 98,2 e 102,0 °C. A partir da observação em POM foi possível notar uma possível transição entre a fase cristal e uma fase mesomórfica (Figura 43(a)). Porém, como esta fase passa rapidamente para a fase isotrópica não foi possível identificá-la. Este comportamento pode ser também devido à presença do grupo carbazol, que por ser bastante volumoso dificulta a estabilização da fase mesomórfica (NAOUM, et. al., 2015; WESTPHAL, et. al., 2013).

Deste modo, por meio das análises de DSC e POM, é possível afirmar que os compostos com cadeia alcóxi de 6 carbonos e grupo metóxi **F1**, **F6**, **C1** e **C6** não apresentaram nenhum tipo de mesofase. A ausência de mesomorfismo nestes compostos pode ser atribuída ao tamanho da cadeia alquílica presente nas moléculas e também devido à falta de linearidade apresentada pelas moléculas **C1** e **C6**, que contém o grupo carbazol, bastante volumoso, impedindo a estabilização de qualquer tipo de mesofase típica de cristal líquido (NAOUM, et. al., 2015; WESTPHAL, et. al., 2013). Além disso, foi visto também que a presença da cadeia alcóxi mais longa, em conjunto com o átomo de flúor, eletronegativo, levou a formação da fase líquido cristalina SmA para o composto **F12**.

### 5.2.7 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada com intuito de investigar o comportamentos redox e parâmetros eletroquímicos dos compostos e utilizar esses dados na determinação dos orbitais HOMO e LUMO. Para os compostos **F1**, **F6** e **F12** não foi observado comportamento redox a partir da voltametria cíclica, e os resultados para os compostos **C1**, **C6** e **C12** são apresentados na Figura 44 e os potenciais redox estão sumarizados na Tabela 9.

Os compostos estudados apresentaram sinais de oxidação irreversíveis em 1,0 V, levando a formação de um cátion radical, comportamento típico de carbazóis. Também é possível observar um pico adicional entre -0,3 e -0,4 V, o qual pode ser atribuído ao processo de dimerização eletroquímica, que é característico de carbazóis não substituídos nos carbonos 3 e 6, sendo que os valores do potencial redox para esse processo não são determinados de maneira fácil ou confiável (KAUTNY, et. al., 2015; TAO, et. al., 2010; LINTON, et. al., 2012; ZHENG, et. al., 2011). As varreduras no intervalo de -1,0 V a -2,0 V não mostraram picos claros para processos de redução da unidade de oxadiazol, que pode ser devido ao alto nível do orbital LUMO para esses compostos. Isso é consistente com um doador forte, o que leva a diminuição do potencial de oxidação devido à formação mais fácil do radical cátion (LINTON, et. al., 2012; ZHENG, et. al., 2011). Os valores do início de  $E_{ox}$  de todos dos compostos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os compostos **C1**, **C6** e **C12**.

Composto	$E_{ox}$ / V	$E_{HOMO}^a$ / V	$E_{LUMO}^b$ / V	Bandgap / eV
<b>C1</b>	1,02	-5,82	-2,39	3,43
<b>C6</b>	1,02	-5,82	-2,48	3,34
<b>C12</b>	1,01	-5,81	-2,45	3,33

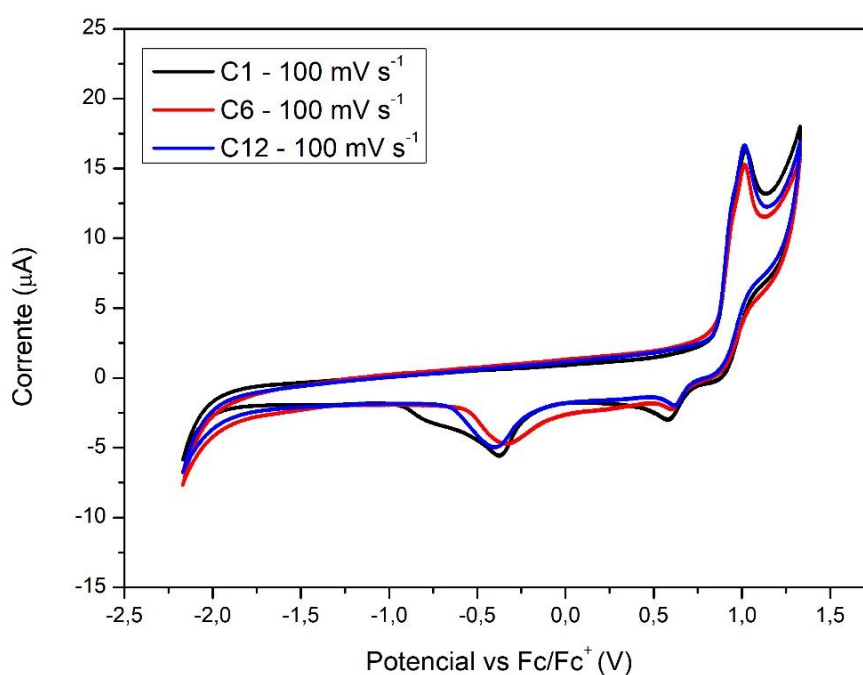
<sup>a</sup> Calculado utilizando a equação  $HOMO = - (4,8 + (E_{ox}))$ ;

<sup>b</sup> Calculado pela soma do nível do HOMO e da energia do *bandgap* óptico em hexano;

Os níveis de energia HOMO dos compostos foram determinados a partir do início dos potenciais de oxidação em relação ao padrão interno ferroceno ( $E_{1/2} = 0,42$  V no sistema utilizado) (GAGNÉ, et. al., 1980), e estão localizados em -5,82 eV para **C1** e **C6** e -5,81 eV para **C12**. E como nenhuma onda de redução clara foi observada dentro da janela de potencial dos voltamogramas cíclicos obtidos, os níveis de energia LUMO foram estimados a partir dos níveis de energia HOMO e do *gap* de energia determinado pelo *onset* da absorção (GONG, et. al., 2010). Os valores de LUMO determinados foram de -2,39, -2,48 e -2,45, para **C1**, **C6** e **C12**, respectivamente. Esses valores de HOMO e LUMO estão de acordo com valores relatados para compostos com estruturas semelhantes (LINTON, et. al., 2012; KAUTNY, et. al., 2015;

ZHENG, et. al., 2011; WONG, et. al., 2018; ZHAO, et. al., 2017). E a diferença de energia entre os dois estados, *bandgap*, foi calculado pela equação  $bandgap = -|HOMO - LUMO|$ .

Figura 44 - Voltamogramas cíclicos dos complexos **C1**, **C6** e **C12**. Condições: Eletrodo de Trabalho – Platina; Eletrodo de Referência – Ag/Ag<sup>+</sup>; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à 25 ± 1 ° C. O par Fc<sup>+</sup>/Fc foi utilizado como padrão interno.



### 5.2.8 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os compostos estão apresentados nas Figuras 45-47. Os espectros para os compostos foram obtidos em diclorometano a temperatura ambiente na região entre 200 e 600 nm, e também foram realizadas medidas com os compostos dispersos numa matriz de PMMA (Figura 51). Os dados espectroscópicos estão resumidos em Tabela 10. Além disso, foram também obtidos espectros de absorção em solventes com diferentes polaridades.

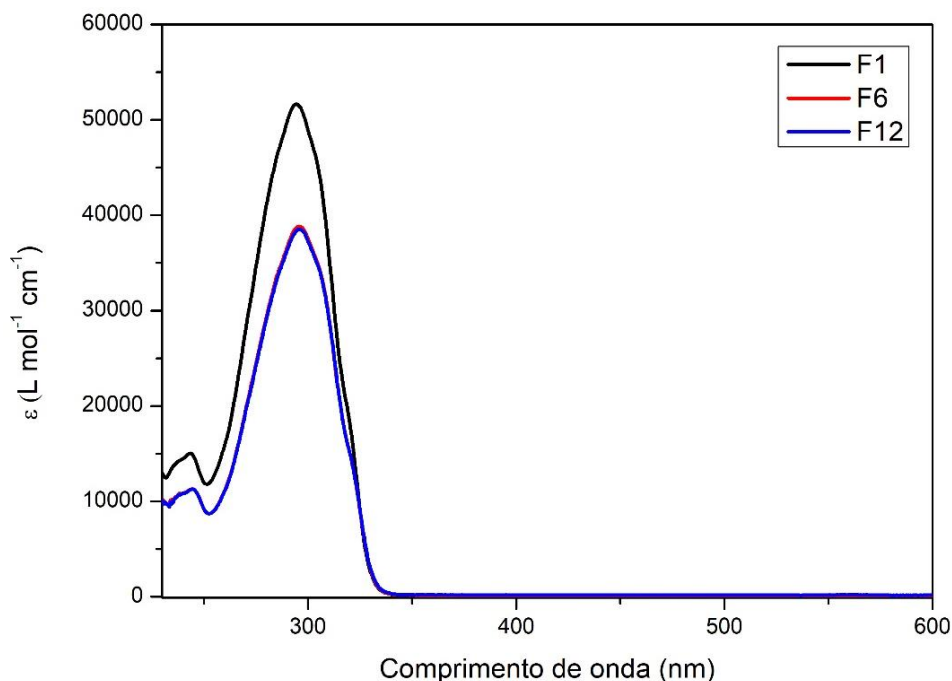
Tabela 10 - Dados dos espectros eletrônicos de absorção para os compostos.

Composto	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$
<b>F1</b>	<b>321<sup>a</sup></b> (17.084) <b>305<sup>a</sup></b> (44.959) <b>295</b> (51.636) <b>244</b> (15.239)
<b>F6</b>	<b>322<sup>a</sup></b> (13.202) <b>306<sup>a</sup></b> (33.634) <b>296</b> (38.837) <b>244</b> (11.428)
<b>F12</b>	<b>322<sup>a</sup></b> (13.246) <b>306<sup>a</sup></b> (33.859) <b>296</b> (38.504) <b>244</b> (11.208)
<b>C1</b>	<b>340</b> (33.028) <b>331<sup>a</sup></b> (30.492) <b>291</b> (36.163) <b>285<sup>a</sup></b> (33.615) <b>256<sup>a</sup></b> (28.142) <b>244<sup>a</sup></b> (43.516) <b>236</b> (53.442)
<b>C6</b>	<b>340</b> (34.133) <b>331<sup>a</sup></b> (31.706) <b>291</b> (37.240) <b>285<sup>a</sup></b> (33.971) <b>256<sup>a</sup></b> (28.235) <b>243<sup>a</sup></b> (44.066) <b>235</b> (54.204)
<b>C12</b>	<b>340</b> (41.866) <b>329<sup>a</sup></b> (39.087) <b>292</b> (46.827) <b>284<sup>a</sup></b> (42.709) <b>256<sup>a</sup></b> (35.472) <b>243<sup>a</sup></b> (54.691) <b>236</b> (66.993)

<sup>a</sup> Ombro.

Para os compostos **F1**, **F6** e **F12**, como esperado, a alteração da cadeia alcóxi não afetou suas propriedades eletrônicas, e seus espectros de absorção mostraram perfis semelhantes, como mostrado na Figura 45 (PRABHU, et. al., 2012; GIROTTO, et. al., 2014). De um modo geral, as moléculas deste grupo apresentaram duas bandas de absorção, uma menos intensa em aproximadamente 244 nm e outra em um comprimento de onda maior em 296 nm, de maior intensidade. A banda de absorção em 296 nm para estes compostos foi atribuído a transições o tipo  $\pi$ - $\pi^*$  centrada na porção heteroaromática da molécula, permitida por rotação do sistema aromático  $\pi$ -conjugado envolvendo estrutura difenil/oxadiazol, que possui um sistema eletrônico altamente deslocalizado, apresentando deste modo altos coeficientes de absorção molar (51,636, 38,837 e 38,504 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> para **F1**, **F6** e **F12**, respectivamente) (Figura 44) (WESTPHAL, et. al., 2013; FERREIRA, et. al., 2017; SAHA, et. al., 2017).

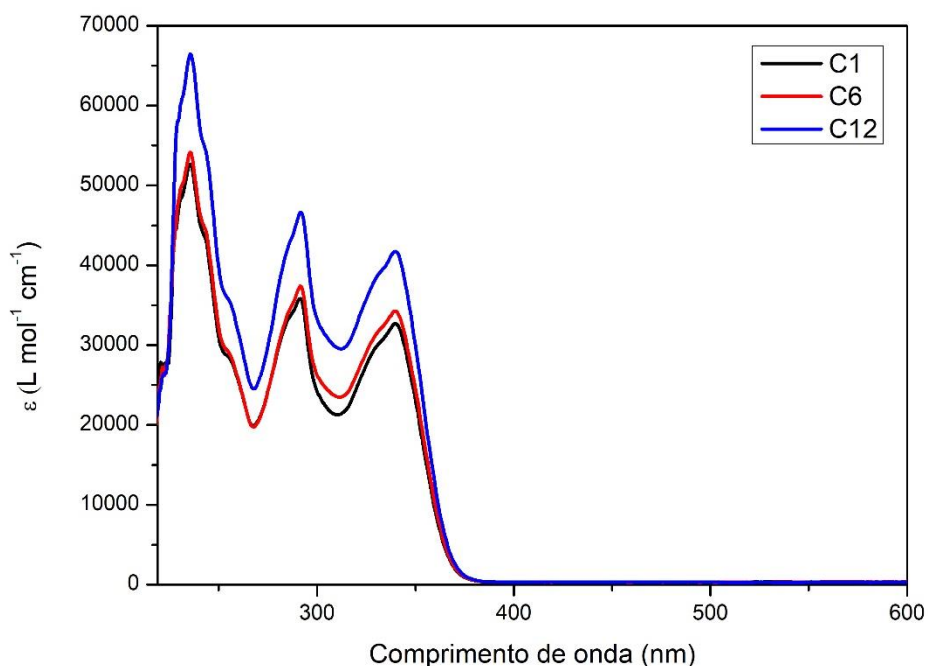
Figura 45 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os compostos **F1**, **F6** e **F12** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . (**F6** e **F12** sobrepostos)



Como já foi observado para os compostos contendo o flúor, os espectros de absorção de **C1**, **C6** e **C12** apresentaram perfis análogos, devido a semelhança entre seus esqueletos moleculares (Figura 46). Os compostos apresentaram bandas de absorção em 340 nm, 290 nm e 235 nm, que possuem uma boa correlação com máximos em comprimentos de onda semelhantes para outras moléculas de carbazol-oxadiazol (LINTON, et. al., 2012; ZHANG, et. al., 2011). A absorção em torno de 290 nm para os compostos é atribuída à uma transição  $\pi$ - $\pi^*$  centrada na unidade 1,3,4-oxadiazol (LIU, et. al., 2018; ZHAO, et. al., 2017). Já a banda em 340 nm pode ser atribuído à transição  $\pi$ - $\pi^*$ , de transferência de carga intramolecular (ICT), da porção carbazol doadora de elétrons para a porção 1,3,4-oxadiazol que aceita elétrons. Estes compostos apresentaram também altos valores de coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ), refletindo o momento dipolar de transição devido a conjugação entre o grupo carbazol e o anel fenil adjacente (LI, et. al., 2014; LIU, 2018; TAN, et. al., 2019).



Figura 46 - Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para os compostos **C1**, **C6** e **C12** ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à  $25 \pm 1$  °C.

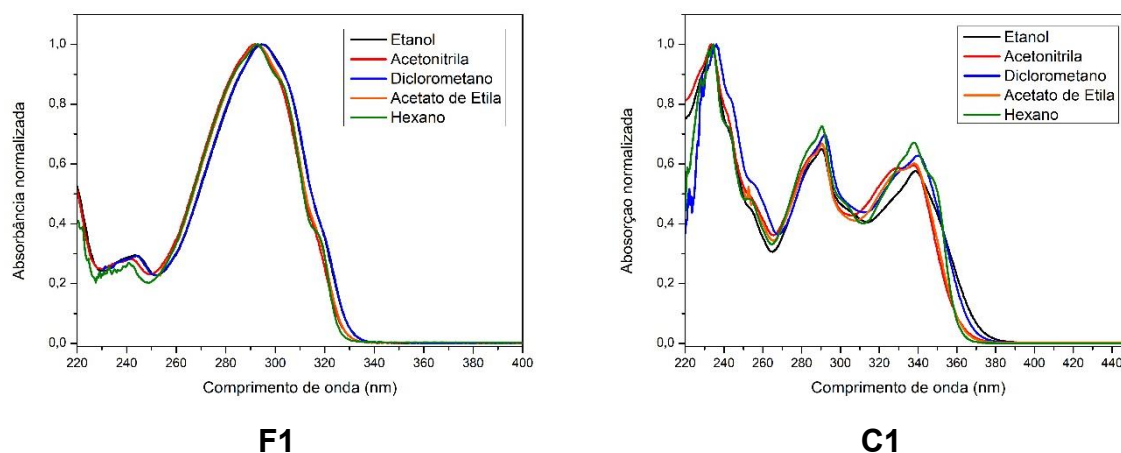


Observou-se também que os espectros de absorção dos derivados de 1,3,4-oxadiazol sem a unidade carbazol são bastante insensíveis à alteração da polaridade do solvente (Figura 47), indicando que os momentos dipolo do estado fundamental e o correspondente estado excitado são semelhantes (PRABHU, et. al., 2012; SAHA, et. al., 2017). Os máximos de absorção em etanol e diclorometano estão em maiores comprimentos de onda (GÜNDOĞDU, et. al., 2017).

Para os compostos **C1**, **C6** e **C12**, por sua vez, houveram alterações na forma dos espectros de absorção com a variação de polaridade do solvente (Figura 47). É possível observar solvatocromismo positivo entre as soluções de hexano e diclorometano, além do surgimento de um ombro deslocado para o vermelho na solução em hexano. O comportamento nas soluções de etanol, acetonitrila e acetato de etila foi mais complexo, sem um padrão com relação à polaridade dos solventes. As soluções em acetonitrila e acetato de etila obtiveram perfis semelhantes na forma das bandas, com o surgimento de um ombro em menores comprimentos de onda. Já as soluções em etanol tiveram a forma do espectro semelhante às soluções em diclorometano e hexano, com pequeno deslocamento batocrômico, porém não seguiu o padrão de solvatocromismo observado nestes solventes.



Figura 47 - Espectros de absorção em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano para os compostos **F1** e **C1** nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Foram obtidos também espectros de absorção dos compostos em filme. Os filmes foram preparados dissolvendo-se o respectivo composto em uma matriz de PMMA (polimetilmetacrilato) na proporção de 10% do composto em diclorometano. Em seguida a solução obtida foi gotejada sobre uma superfície de quartzo, obtendo-se um filme (ZHANG, et. al., 2018). Os comprimentos de onda de absorção máximos dos compostos sofreram pequenas alterações em comparação com os dados em solução, porém não houveram alterações significativas na forma dos espectros de absorção (Figura 51). Essa semelhança entre espectros em filme e em solução sugere que não existem mudanças significativas de geometria no estado sólido (WONG, et. al., 2018).

### 5.2.9 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência para os compostos foram medidos para obter a posição e intensidade das bandas de emissão em diclorometano ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e também em estado sólido em matriz de PMMA. Não foram observadas alterações significativas quando o experimento foi realizado sob atmosfera de argônio. Realizaram-se também medidas dos espectros de emissão em solventes com diferentes polaridades (etanol, acetonitrila, diclorometano, acetado de etila e hexano)

e foi utilizada a equação de Lippert-Mataga para melhor avaliar os efeitos da polaridade do solvente nos espectros de emissão. E, por fim, foram realizadas medidas do tempo de vida e do rendimento quântico para melhor compreender o processo de emissão dos compostos. Os dados obtidos estão contidos nas Tabelas 11, 12 e 13 e nas Figuras 48-51.

Tabela 11 - Dados dos espectros de emissão, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para os compostos.

<b>Composto</b>	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (solução) (nm)	$\lambda_{em}$ (filme) (nm)	$\Phi_{solução}^a$	$\Phi_{filme}^b$	$\tau_1$ (ns) <sup>c</sup>	$\tau_2$ (ns) <sup>c</sup>
<b>F1</b>	300	358	362	0,95	-	1,265	-
<b>F6</b>	300	360	363	0,83	-	1,240	-
<b>F12</b>	300	360	362	0,83	-	1,245	-
<b>C1</b>	340	412	397	0,92	0,92	1,059	2,501
<b>C6</b>	340	411	400	0,85	0,84	1,045	2,431
<b>C12</b>	340	411	392	0,99	0,85	1,134	2,541

<sup>a</sup> A incerteza para as medidas de rendimento quântico em solução foi estimada em  $\pm 0,6$ ;

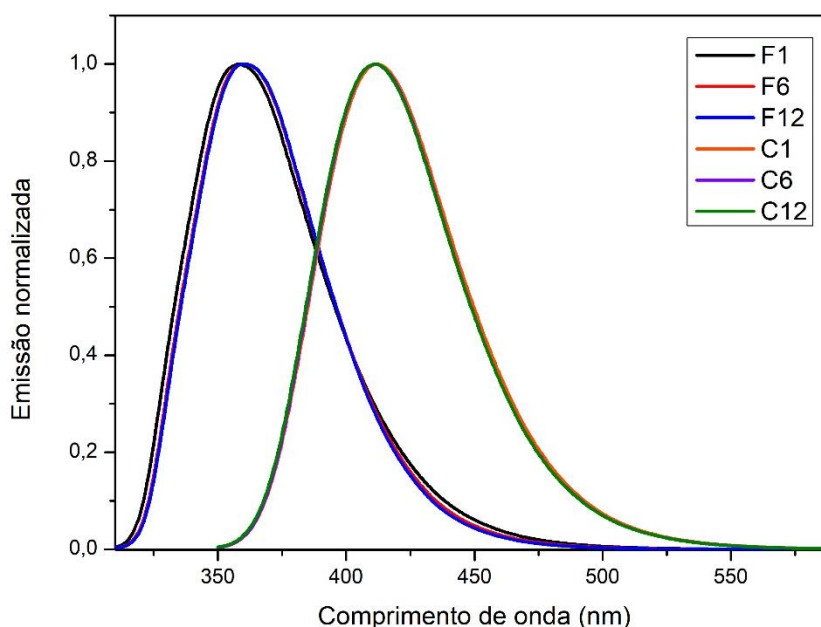
<sup>b</sup> A incerteza para as medidas de rendimento quântico em filme foi estimada em  $\pm 0,02$ ;

<sup>c</sup> A incerteza para as medidas de tempo de vida foi estimada em  $\pm 0,5$ .

Tanto para os compostos **F1**, **F6** e **F12** como para **C1**, **C6** e **C12** não houve mudança significativa entre os entre espectros de emissão, como mostrado na Figura 48, por motivos análogos aos citados para os espectros de absorção. Os compostos com flúor mostraram em solução, uma banda de emissão intensa com máxima de emissão em 360 nm e deslocamento de Stokes de cerca de 65 nm. Tanto o máximo de emissão quando o deslocamento de Stokes se mostraram de acordo com dados obtidos para compostos com estrutura semelhante (FERREIRA, et. al., 2017; GIROTTO, et. al., 2014; CHEN, et. al., 2016). O deslocamento de Stokes reflete o relaxamento estrutural da molécula excitada, que ocorre devido a mudanças na conformação molecular após a excitação (SAHA, et. al., 2017). Um comportamento semelhante foi observado para as estruturas contendo o substituinte carbazol, que mostraram fluorescência com máximos de 410 nm em diclorometano e um deslocamento de Stokes de 70 nm, como já observado para moléculas carbazol-

oxadiazol (ZHENG, et. al., 2011; LINTON, et. al., 2012; TAN, et. al., 2019). Esse deslocamento batocrômico na emissão dos compostos **C1**, **C6** e **C12** em relação a **F1**, **F6** e **F12**, pode ser atribuído a presença da unidade carbazol, a qual aumenta a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado, pois é um doador de densidade eletrônica mais eficiente que o grupo alcóxi. Deste modo, podemos dizer que a geometria do estado excitado para **F1**, **F6** e **F12** é mais semelhante à sua geometria do estado fundamental que os compostos contendo o grupo carbazol (LINTON, et. al., 2012).

Figura 48 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do visível para os compostos ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



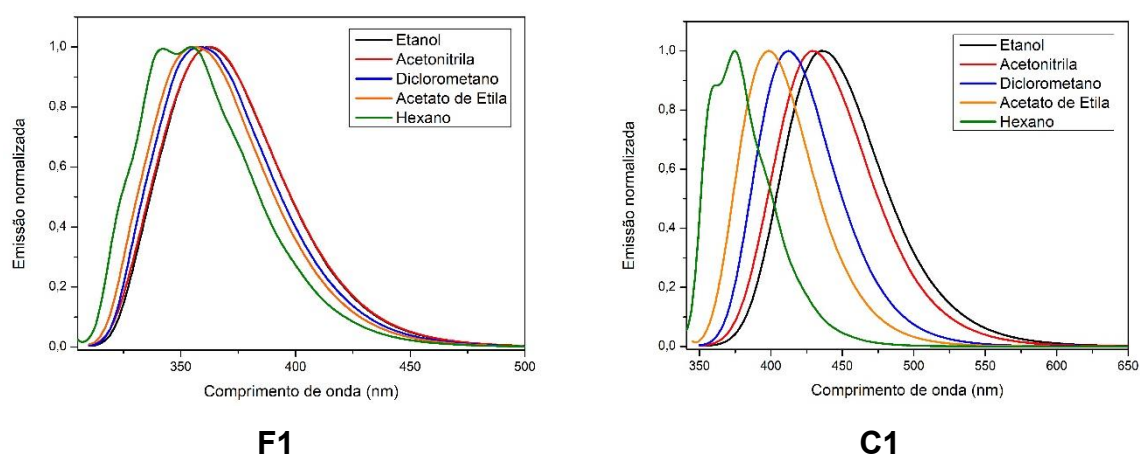
Já os espectros de emissões obtidos em solventes com diferentes polaridades apresentaram deslocamento batocrômico e alargamento da banda com o aumento da polaridade do solvente, como mostrado na Tabela 12 e na Figura 49. Este deslocamento é atribuído ao surgimento de um estado de transferência de carga no estado excitado, que leva a um aumento do momento dipolar em relação do estado fundamental. Isso acontece quando, num primeiro momento, é obtido um estado excitado localmente não-emissivo, com quase o mesmo momento de dipolo do estado fundamental, e posteriormente, via processo de transferência de carga intramolecular

(ICT), se transforma em um estado emissivo mais polar, que induz interações dipolo-dipolo e forçam a reorientação das moléculas de solvente polar ao redor do soluto excitado. Sendo assim, ocorre uma maior estabilização da espécie excitada em solventes polares do que em solventes apolares. Tal comportamento é comum para moléculas do tipo doador-aceptor (ZHENG, et. al., 2011; CHEN, et. al., 2016; CHENG, et. al., 2013; LINTON, et. al., 2012; SAHA, et. al., 2017; PRABHU, et. al., 2012). Para os **F1**, **F6** e **F12** este deslocamento foi pequeno, o que sugere que o caráter de ICT nestes compostos é menos pronunciado, devido à ausência do grupo carbazol, já que o grupo 1,3,4-oxadiazol atua como aceitador em ambas as séries de compostos (LINTON, et. al., 2012). O alargamento do espectro de fluorescência é atribuído ao relaxamento da estrutura molecular, com a emissão ocorrendo a partir de um estado de menor energia (ZHENG, et. al., 2011). Para ambas as séries de compostos em solventes com menor polaridade, os espectros de emissão obtidos exibiram bandas de emissão mais nítidas e estruturadas, sendo possível notar que a estrutura fina é perdida a medida que a polaridade dos solventes aumenta (CHEN, et. al., 2016; PRABHU, et. al., 2012; WU, et. al., 2014).

Tabela 12 - Dados dos espectros de emissão em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano para os compostos.

	<b>F1</b> (nm)	<b>F6</b> (nm)	<b>F12</b> (nm)	<b>C1</b> (nm)	<b>C6</b> (nm)	<b>C12</b> (nm)
Etanol	362	364	364	436	436	435
Acetonitrila	363	365	365	429	429	429
Diclorometano	358	360	361	412	411	411
Acetato de Etila	356	358	358	398	397	398
Hexano	355	357	356	375	375	375

Figura 49 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do visível para os compostos ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) **F1** e **C1** em etanol, acetonitrila, diclorometano, acetato de etila e hexano, à  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Para melhor avaliar os efeitos dos solventes nas características de emissão, investigou-se a relação entre a polaridade do solvente e o deslocamento de Stokes de acordo com a equação de Lippert-Mataga, Equação 5 (LAKOWICZ, 2006).

$$v_A - v_F = \frac{2}{hc} \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)}{a^3} \quad (5)$$

Onde,  $v_A$  é o número e onda de absorção;  $v_F$  o número de onda de emissão;  $h$  a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ );  $c$  é a velocidade da luz ( $299.792.458 \text{ m s}^{-1}$ );  $\varepsilon$  é a constante dielétrica;  $n$  é o índice de refração;  $\mu_E$  o momento de dipolo estado excitado;  $\mu_G$  o momento de dipolo do estado fundamental; e 'a' é o raio da cavidade em que o composto emissor reside. Deste modo, é possível plotar um gráfico do deslocamento de Stokes ( $v_A - v_F$ ) versus a polarizabilidade da orientação ( $\Delta f = [(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ ). E de acordo com esta equação, temos que a inclinação da linha de melhor ajuste neste gráfico está diretamente relacionada à mudança do momento dipolar entre o estado fundamental e o estado excitado ( $\mu_E - \mu_G$ ). Sendo que as moléculas com maior sensibilidade são aquelas que possuem uma maior mudança no momento de dipolo após a excitação, por exemplo aquelas que possuem

transferência de carga intramolecular no estado excitado, que é o caso dos compostos **C1**, **C6** e **C12** (LAKOWICZ, 2006; AGUIAR, et. al., 2019; WEN, et. al., 2017).

Os dados de deslocamento de Stokes e polarizabilidade da orientação ( $\Delta f$ ) para **C1** são mostrados na Tabela 13, e o gráfico correspondente é observado na Figura 50, onde é possível observar um aumento de  $\Delta f$  com o aumento da polaridade do solvente, levando a uma correlação linear de 0,90 para **C1**. A inclinação dessa curva foi de 11.970, o que indica que o composto em questão possui um momento dipolar maior no seu estado excitado em relação ao estado fundamental (AGUIAR, et. al., 2019).

Tabela 13 – Dados de constante dielétrica, índice de refração, valores de polarizabilidade da orientação para os solventes utilizados e o deslocamento de Stokes para **C1** nos diferentes solventes.

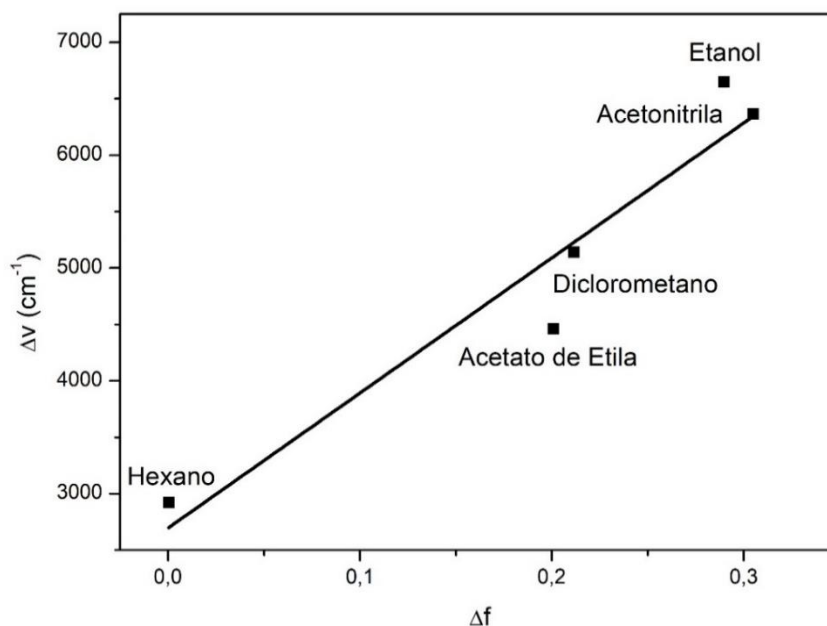
Solvente	$\epsilon^a$	$\eta^a$	$\Delta f^b$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
Etanol	25,3	1,3611	0,2897	6650,019
Acetonitrila	36,64	1,3442	0,3049	6363,567
Diclorometano	8,3	1,4242	0,2114	5139,920
Acetato de Etila	6,09	1,3723	0,2009	4460,171
Hexano	1,8865	1,3727	0,0002893	2919,132

<sup>a</sup> Dados obtidos em HAYNES, 2016;

<sup>b</sup>  $\Delta f = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (\eta^2 - 1)/(2\eta^2 + 1)]$ .

Além disso foram obtidas curvas para os compostos **C6** e **C12**, os quais mostraram comportamentos similares, apoiando o argumento que as cadeias alcóxi não possui influência no solvatocromismo. Já para os compostos contendo o flúor em sua estrutura, não foi possível obter uma relação linear entre o deslocamento de Stokes e a polarizabilidade da orientação, o que pode ser devido a maior similaridade entre os estados fundamental e excitado. Também é importante lembrar que a equação de Lippert-Mataga é apenas uma aproximação e deste modo possui muitas suposições, como: o composto é considerado esférico e não são consideradas interações específicas com o solvente, ou seja, esta equação ignora a polarizabilidade da molécula, assumindo que os momentos dipolo do estado fundamental e excitado apontam na mesma direção (LAKOWICZ, 2006).

Figura 50 - Alterações nos deslocamentos de Stokes ( $\Delta\nu$ ) versus  $\Delta f$  em diferentes solventes, para **C1**.

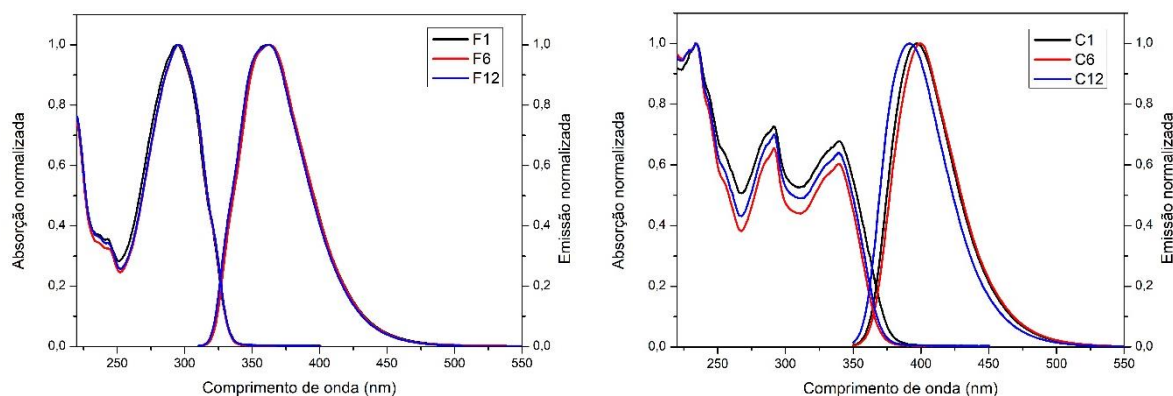


As emissões de filmes sólidos foram também investigadas, e estas são deslocadas hipsocromicamente em relação aos espectros em diclorometano, como mostrado na Tabela 11 e na Figura 51. Os compostos **F1**, **F6** e **F12** tiveram deslocamentos de 4, 3 e 2 nm, e os compostos **C1**, **C6** e **C12** mostraram deslocamentos mais pronunciados, de 15, 11 e 19 nm respectivamente. O deslocamento hipsocrômico mais pronunciado para estes compostos pode ser associado a uma maior diminuição dos graus de liberdade no estado sólido, devido ao aumento da rigidez causado pela adição do grupo carbazol (JOSEPH, et. al., 2017; RAUSCH, et. al., 2012).

O rendimento quântico ( $\Phi$ ) foi obtido pelo método absoluto e relativo. O rendimento quântico absoluto foi aplicado às medidas realizadas na fase sólida utilizando uma esfera integradora, sem a necessidade de um padrão de referência ou dados de absorvância. Já o método relativo foi aplicado para medidas em solução, e utilizando o antraceno como padrão de referência, por ter um valor de  $\Phi$  conhecido. Os rendimentos em solução foram obtidos de maneira relativa devido a limitações de comprimento de excitação do equipamento, e a absorvância das soluções foi mantida

entre 0,05 e 0,1 para minimizar efeitos não lineares decorrentes dos efeitos de reabsorção, que podem distorcer o rendimento quântico resultante (LAWSON-WOOD, et. al., 2018).

Figura 51 - Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos compostos em filme com matriz de PMMA 1:10 à  $25 \pm 1$  °C.



Em solução foram obtidos altos valores de rendimento quântico de fluorescência, entre 0,83 a 0,99 em diclorometano, como mostrado na Tabela 11 (LINTON, et. al., 2012; CHEN, et. al., 2016; FERREIRA, et. al, 2017). O **C12** exibiu o maior rendimento quântico entre esses compostos, de 0,99, seguido por **F1**, com rendimento de 0,95 e **C1** (0,92) e os compostos **C6**, **F6** e **F12** mostraram os menores rendimentos. Para os compostos **C1**, **C6** e **C12** também foi possível obter o rendimento absoluto em estado sólido, que foi de 0,92, 0,84 e 0,85 nm respectivamente. É importante ressaltar que em estado sólido a excitação foi em 380 nm, por limitação do equipamento, que não permitiu a aquisição dos dados com excitação em 340 nm. Deste modo, embora os valores obtidos de rendimento ainda sejam valores altos pode-se supor que estes valores podem ser maiores para **C1** e **C6** em estado sólido, devido ao aumento da rigidez, o que leva a menores perdas por decaimentos não radiativos (RAUSCH, et. al., 2012; IIDA; YAMAGUCHI, 2009). Não foi possível notar um padrão claro entre a estrutura dos compostos e os valores de rendimento quântico, já que não houveram grandes variações.

Os tempos de vida de fluorescência obtidos para os 6 compostos estão dispostos na Tabela 11. Os compostos **C1**, **C6** e **C12** apresentaram dois tempos de vida, que podem ser atribuídos ao sistema difenil 1,3,4-oxadiazol ( $\tau_1$ ) e a unidade



carbazol ( $\tau_2$ ). O segundo tempo e vida para os compostos contendo a unidade carbazol apresentou um valor em torno de 2,5 ns, enquanto os valores de  $\tau_1$  para estes compostos ficaram em torno de 1,0 ns. Os compostos **F1**, **F6** e **F12**, por sua vez, apresentaram apenas um tempo de vida, sendo possível observar uma diminuição de **F1** (1,265 ns) para os compostos com cadeias de 6 (1,240 ns) e 12 (1,245 ns) carbonos. Esta diminuição com o aumento da cadeia alquílica foi observada para  $\tau_1$  do composto **C1** (1,059 ns) para **C6** (1,045 ns), porém **C12** apresentou um comportamento divergente, com  $\tau_1$  de 1,134 ns. Esta diminuição com o aumento da cadeia alquílica pode ser atribuída á maior predisposição a decaimentos não radiativos por parte do composto com a cadeia alquílica mais longa, diminuindo assim seus tempos de vida (ZHANG; ZHANG; LIU, 2014; LIU, et. al., 2012). Por outro lado, os valores de  $\tau_2$  não apresentação uma relação com o tamanho da cadeia alquílica, indicando que este valor está associado principalmente ao grupo carbazol.

Além disso, ainda devem ser obtidos os tempos de vida de fosforescência para estes compostos, pois ZHENG et. al. 2011 observou para compostos com estrutura carbazol-oxadiazol semelhantes um tempo de vida de fosforescência de 416 a 454 ms, efetuando as medidas a 14 K. Para os compostos **F1**, **F6** e **F12** não foi possível obter o valor do tempo de vida, devido a limitações com relação a fonte de excitação no comprimento de onda adequado para estas amostras. Futuramente será importante efetuar medidas de tempo de vida para estes compostos.

### 5.2.10 Cálculos e correlações

Para esclarecer a relação entre as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos no nível molecular, foram feitos estudos utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) e cálculos da DFT dependente do tempo (TDDFT). Os cálculos foram realizados usando o funcional híbrido B3LYP, que é relatado por diversos autores para o estudo de compostos com estrutura semelhante (ZHENG, et. al., 2011; LI, et. al., 2014; CHEN, et. al., 2017; ZHANG, et. al., 2018).

### 5.2.10.1 Cálculo das estruturas dos compostos

Diversos métodos podem ser utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica de compostos, entre eles está o método DFT (*Density Functional Theory*), que apresenta custo computacional mais razoável e inclui um pouco a correlação eletrônica através dos funcionais. Levando em conta também trabalhos realizados anteriormente de cálculos de estrutura eletrônica para compostos do tipo carbazol-oxadiazol análogos, o método DFT foi escolhido para realização dos cálculos no presente trabalho.

Tabela 14 - Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o composto **C6**.

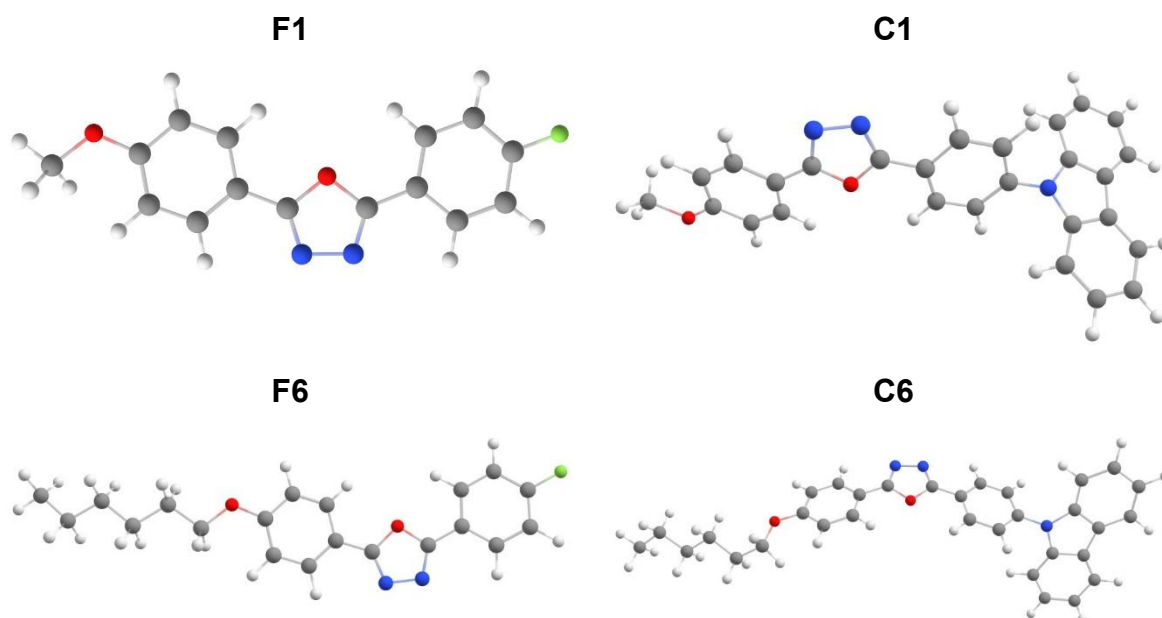
Ligação/Â	Exp.	Calc.	erro%	Ângulo/°	Exp.	Calc.	erro%
C(14)-N(1)	1,417	1,412	0,344	C(2)-N(1)-C(9)	108,185	108,480	0,273
C(7)-C(8)	1,450	1,445	0,358	C(20)-O(1)-C(23)	102,337	103,005	0,653
N(21)-N(22)	1,412	1,388	1,690	C(15)-C(14)-C(19)	119,918	119,461	0,381
C(20)-O(1)	1,369	1,368	0,087	N(21)-C(20)-O(1)	112,782	111,652	1,002
C(27)-O(2)	1,365	1,356	0,689	C(9)-N(1)-C(14)- C(15)	48,098	52,834	9,846

<sup>a</sup> |erro %| =  $\left(\frac{d_{\text{calc}} - d_{\text{exp}}}{d_{\text{calc}}}\right) \times 100$  onde d é a distância de ligação ou ângulo.

Num primeiro momento foi calculada a estrutura do composto **C6**, o qual possui estrutura de raios-X experimental, para que fosse feita uma validação do método teórico escolhido em relação a uma propriedade experimental. Para tanto, algumas distâncias e ângulos foram comparados e seu erro percentual foi calculado, como mostrado na Tabela 14. E, de acordo com os cálculos utilizando DFT, para o composto **C6**, o ângulo diedro entre a unidade de carbazol e o anel fenil adjacente foi de 52,834, que está próximo do valor experimental de 48,098 obtido na análise por difração de raios-X, resultados semelhantes foram reportados por TAO *et. al.* (2010). O erro médio para os dados selecionado foi de 1,53 % e RMSD de 0,44, valores baixos, que indicam uma boa concordância com a estrutura experimental. Os

calculados mostraram também uma estrutura planar entre o anel 1,3,4-oxadiazol e os anéis fenil adjacentes, ou seja, estes compostos demonstram grande capacidade de conjugação (CHEN, et. al., 2017). Em seguida foi feita a otimização das estruturas para **F1**, **F6**, **C1** e **C6** que são apresentadas na Figura 52 e as coordenadas atômicas são apresentadas nas Tabelas 19 a 22 no Apêndice C. As estruturas para **F12** e **C12** não foram calculadas já que a única diferença com as demais estruturas é o tamanho da cadeia alcóxi, a qual não tem uma influência significativa nos dados de interesse.

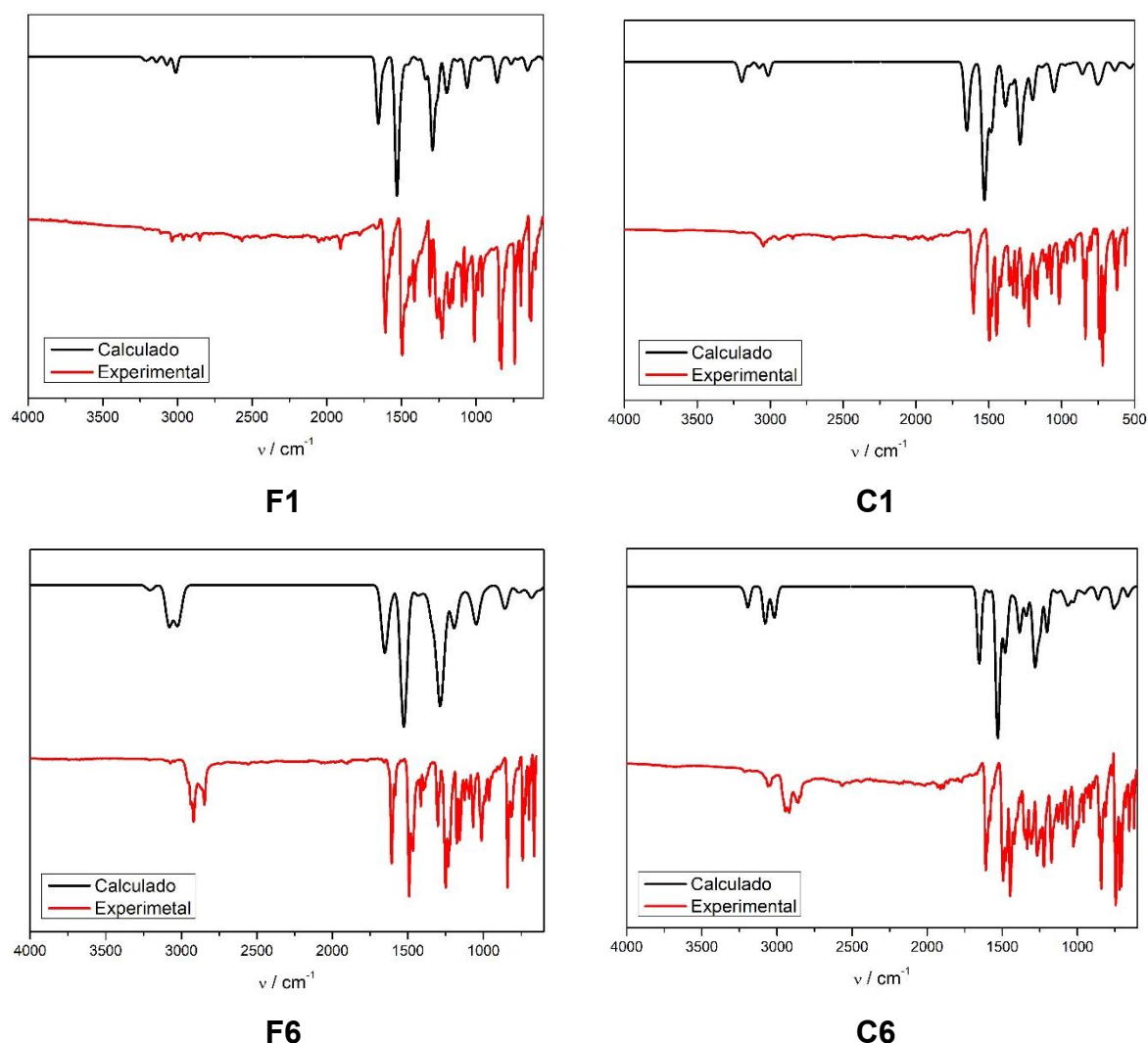
Figura 52 - Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos compostos **F1**, **F6**, **C1** e **C6**.



Foram em seguida realizados cálculos de frequência, para verificar se as estruturas obtidas representavam um mínimo de energia. O indicativo de que as estruturas obtidas se encontravam de fato no mínimo de energia é que para nenhum dos compostos se obteve frequência negativa. Além disso, a partir dos dados obtidos pelos cálculos de frequência, foi possível plotar espectros de infravermelho simulados para os compostos (Figura 53). É possível notar grande semelhança com os espectros experimentais, em comparação as atribuições feitas anteriormente. As bandas relacionados as vibrações C-H<sub>ar</sub> e C-H<sub>al</sub> são observados em posições análogas aos espectros experimentais para todos os compostos. Também podem ser identificadas

nos espectros de IR calculado bandas para as vibrações C=N e C=C correlacionadas aos valores experimentais. A grande diferença entre os espectros experimental e calculado, se dá pelo fato de cálculo considerar uma única molécula no vácuo, desprezando interações intermoleculares, que levam a maior complexidade dos espectros experimentais.

Figura 53 - Infravermelho teórico (superior) e experimental (inferior) dos compostos **F1**, **F6**, **C1** e **C6** calculados a partir da estrutura otimizada.



### 5.2.10.2 Cálculo das propriedades eletrônicas dos compostos

Em seguida, foram calculadas as propriedades eletrônicas com a abordagem de DFT dependente do tempo (TDDFT), a partir das geometrias do estado fundamental otimizadas. Os cálculos foram efetuados apenas para os compostos **F1**

e **C1**, pois a cadeia alcóxi não levou a alterações significativas das propriedades eletrônicas com a variação da cadeia de 1, 6 ou 12 carbonos, como já foi previamente demonstrado pelas análises de absorção e emissão. Foi utilizado o modelo “*conductor-like polarizable continuum model*” (CPCM) (MARENICH, et. al., 2009) para simular os efeitos do solvente (diclorometano). Os dados de valores máximos de absorção, força do oscilador e configurações para as principais transições para o estado excitado dos compostos são sumarizados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TDDFT.

Estado <sup>a</sup>	Energia		f	T <sup>2</sup>	Configuração (%) <sup>b</sup>	Atribuição
	eV	nm				
<b>F1</b>						
S <sub>1</sub>	3,79	327,1	0,8729	9,4002	H → L (97)	π-π*
S <sub>4</sub>	4,77	259,6	0,1436	1,2275	H → L+3 (30)	π-π*
S <sub>9</sub>	5,52	224,4	0,1822	1,3463	H-1 → L+1 (69)	π-π*
<b>C1</b>						
S <sub>1</sub>	2,87	431,7	0,4509	6,4079	H → L (97)	π-π* (ICT)
S <sub>3</sub>	3,90	318,1	0,4400	4,6085	H-2 → L (38)	π-π*
S <sub>11</sub>	4,68	264,8	0,2143	1,8684	H-2 → L+2 (19)	π-π*
S <sub>18</sub>	5,18	239,3	0,1928	1,5189	H → L+5 (24)	n-π*

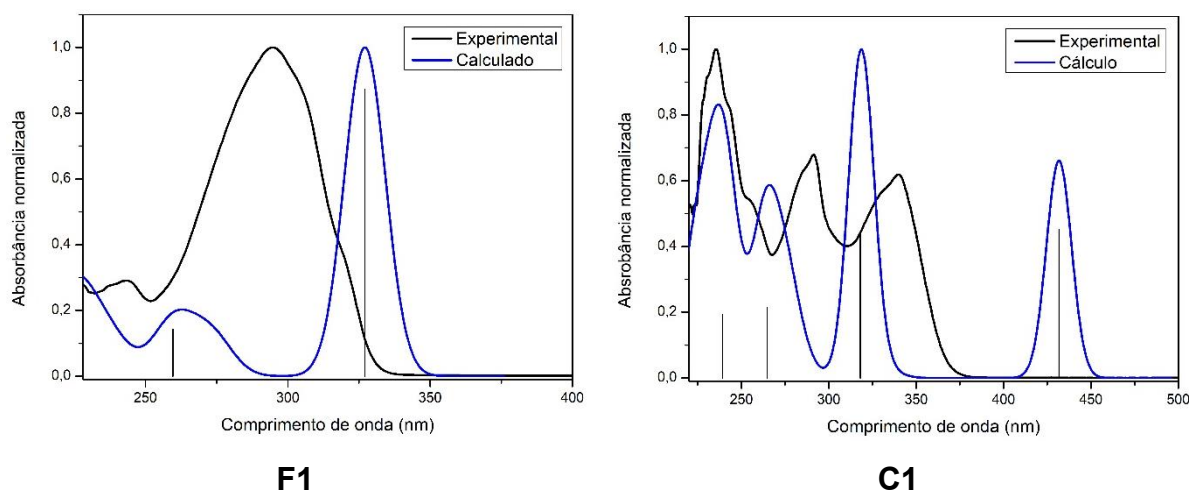
<sup>a</sup> Em relação a transição S<sub>0</sub> → S<sub>n</sub>

<sup>b</sup> Transições com maior contribuição

A partir dos cálculos, também foi possível obter a curva de absorção ajustada com uma função Gaussiana, observada na Figura 54, a qual mostrou bandas com forma similar aos espectros experimentais. Para **F1**, observou-se um desvio de 15 nm, para a banda de menor energia, que corresponde a 0,2 eV, um erro relativamente baixo para este método. Para **C1**, porém, a diferença foi um pouco maior, em torno de 0,6 eV, o que pode ser explicado devido a transferência de carga intramolecular pronunciada para estas moléculas, já que grandes alterações na densidade de carga tendem a ser subestimadas pelo método TDDFT, mesmo quando a descrição do

estado fundamental é compatível com dados experimentais, porque as funções de correlação de troca disponíveis são, em certo sentido, locais demais (JÖDICKE, 2003). Os resultados calculados mostram também que a transição HOMO → LUMO é altamente permitida para ambas as moléculas.

Figura 54 - Sobreposição da curva de absorção simulada com o espectro eletrônico obtido experimentalmente para os compostos **F1** e **C1**. As barras azuis verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14.

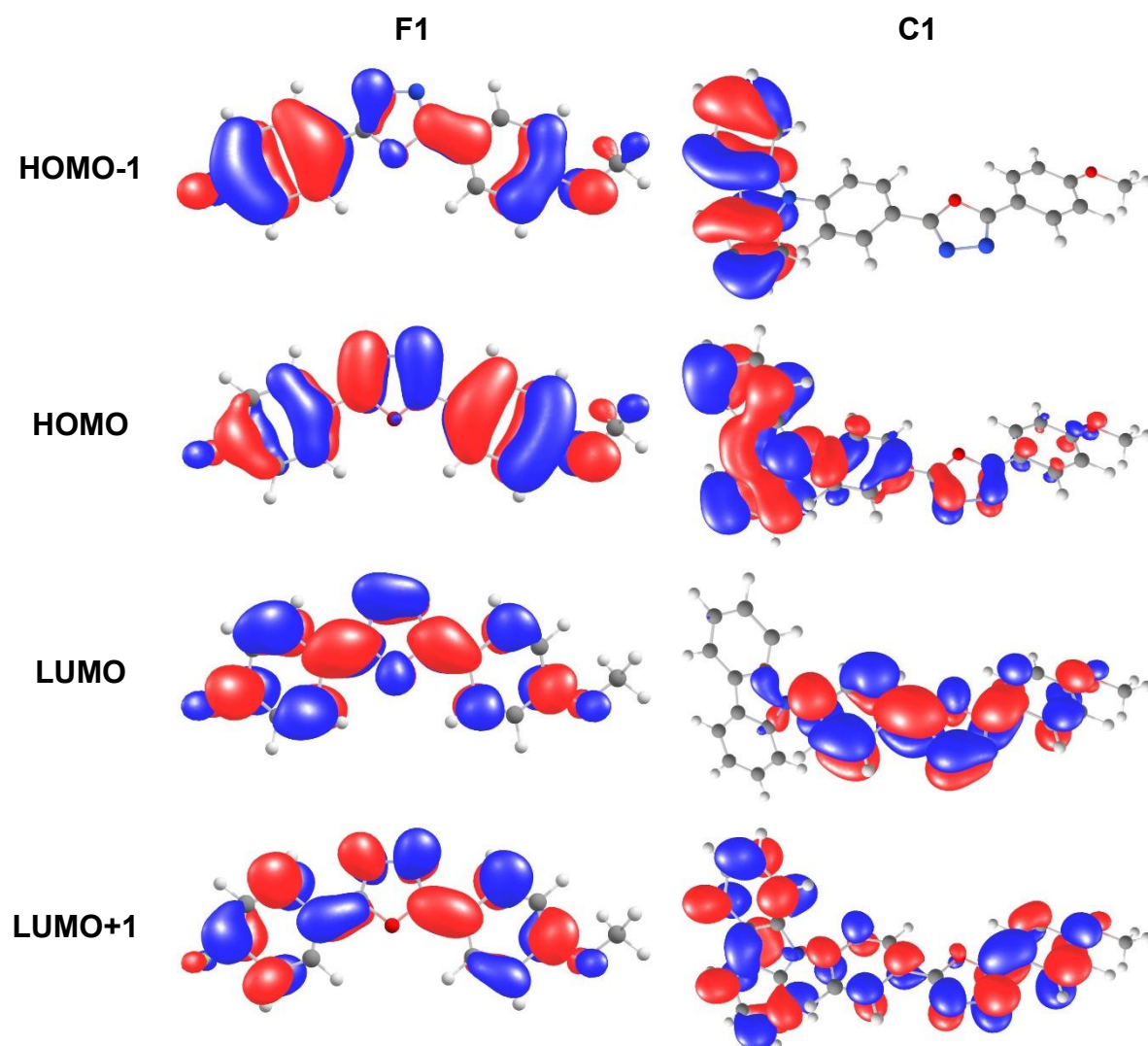


A partir dos cálculos TDDFT foi possível fazer as atribuições das transições singleto-singleto, partindo do estado fundamental ( $S_0$ ). Esses resultados mostraram que a transição de menor energia, tanto para **F1**, como para **C1**, é relacionada a uma transição HOMO → LUMO, de caráter  $\pi$ - $\pi^*$ . Para a molécula **F1**, esta transição está centrada na porção difenil-1,3,4-oxadiazol e para **C1**, a transição tem caráter de transferência de carga intramolecular (ICT), da porção carbazol doadora de elétrons para a porção 1,3,4-oxadiazol. Outras transições, com altos valores de força de oscilador e energias próximas são também sumarizadas na Tabela 15.

Na Figura 55 são apresentados os orbitais, HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1, para ambas as moléculas. Os cálculos mostraram que, o orbital HOMO de **C1** está localizado predominantemente na porção carbazol, doadora de elétrons, enquanto o LUMO é deslocalizado na porção difenil-1,3,4-oxadiazol, mais eletronegativa, levando a uma separação espacial definida dos orbitais de fronteira. Este resultado está de acordo com o forte solvatocromismo apresentado por **C1** (ZHENG, et. al., 2011; CHENG, et. al., 2013; ZHAO, et. al., 2017; WONG, et. al.,

2018). Por outro lado, o HOMO e o LUMO de **F1** são deslocalizados sobre o anel 1,3,4-oxadiazol e os anéis fenil adjacentes, o que indica uma forte sobreposição espacial entre o HOMO e o LUMO, e resulta em uma absorção óptica forte, correspondente à transição do HOMO ao LUMO (SUN; JIN, 2013). Isso indica também, que para estes compostos a tendência de transferência de carga após a fotoexcitação é mais fraca (CHENG, et. al., 2013). Esses resultados concordam com os dados experimentais de solvatochromismo, os quais mostraram ausência de efeito solvatocrômico pronunciado nos espectros de emissão de **F1**.

Figura 55 - Principais orbitais moleculares envolvidos no processo de absorção para os compostos **F1** e **C1**.



Também foram obtidas as energias dos orbitais HOMO e LUMO, seu *bandgap* e a energia do estado tripleto, que foi calculada em relação ao estado singleto (Tabela 16). Para o composto **C1**, foi possível comparar o *bandgap* calculado com o valor experimental, de 3,43 eV, sendo a diferença de energia obtida pelo método TDDFT maior, porém com uma boa relação com os dados experimentais. O composto **F1** mostrou um *gap* de energia maior, entretanto não foram obtidos dados experimentais para comparação. Os níveis de energia HOMO e LUMO para o composto **C1** são semelhantes a outros compostos carbazol/oxadiazol, e já foi demonstrando que tais valores garantem uma injeção eficiente de cargas (ZHANG, et. al., 2018). Já a energia do estado tripleto ( $E_T$ ) calculada foi de 2,61 e 2,49 eV para **F1** e **C1**, respectivamente, que são valores moderadamente altos, e estão de acordo com valores obtidos para compostos similares (ZHANG, et. al., 2018; KODEN, 2017). Estes valores de energia sugerem que estes materiais podem ser empregados como hospedeiros em camadas emissoras para matérias fosforescentes vermelhos e/ou laranjas (ZHAO, et. al., 2017; TAO, et. al., 2008). Entretanto, ainda é necessário obter valores experimentais de energia do estado tripleto através de medidas dos seus espectros de fosforescência, para melhor avaliar tais valores. Além disso, é fundamental montar dispositivos OLEDs com estes compostos para uma avaliação completa de suas propriedades de transporte de carga e hospedeiros para materiais fosforescentes.

Tabela 16 – Energias dos orbitais HOMO e LUMO, e os respectivos valores de *bandgap*, e a energia do estado tripleto.

<b>Composto</b>	<b><math>E_{\text{HOMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{\text{LUMO}}</math> (eV)</b>	<b><i>Bandgap</i> / eV</b>	<b><math>E_T</math> (eV)</b>
<b>F1</b>	-6,06	-1,74	4,32	2,61
<b>C1</b>	-5,66	-1,86	3,80	2,49



## 6 CONCLUSÃO

Os compostos com estrutura carbazol/1,3,4-oxadiazol foram sintetizados com alto rendimento e suas estruturas foram confirmadas por análises de IR, RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), CHN e APPI-MS. Além disso, a estrutura do composto **C6** foi resolvida por difratometria de raios-X. E para os compostos **C1**, **C6** e **C12** cíclica foi obtida a voltametria, e a partir desses dados foi possível estimar a energia do HOMO (-5,80 eV), e com este valor e o *onset* do espectro de absorção também foi possível estimar a energia do LUMO (cerca de -2,40 eV). A análise TGA indicou que a incorporação do grupo carbazol e o aumento da cadeia alcóxi aumentaram a estabilidade térmica, e os dados de POM e DSC demonstraram a existência da mesofase SmA para o composto **F12**, sendo um dos principais resultados deste trabalho.

A partir de medidas espectroscópicas, em solução (diclorometano) e em filme, foi possível obter a posição e o perfil das bandas de absorção, cuja banda de menor energia foi atribuída a uma transição  $\pi\text{-}\pi^*$ , 295 e 340 nm, para compostos com flúor e carbazol, respectivamente. Foram também obtidos os espectros de emissão, com bandas em 360 nm (**F1**, **F6** e **F12**) e 410 nm (**C1**, **C6** e **C12**). Além disso, os espectros de emissão em solventes com diferentes polaridades mostraram efeitos solvatocrômicos pronunciados para **C1**, **C6** e **C12**, o qual foi atribuído ao caráter de transferência de carga intramolecular no estado excitado, evidenciando o caráter doador do grupo carbazol. Também foram realizadas medidas de tempo de vida para **C1**, **C6** e **C12**, o qual diminuiu com o aumento da cadeia alcóxi, e medidas de rendimento quântico, que foi alto para todos os compostos, entre 0,83 a 0,99 em solução, resultados bastante favoráveis para aplicação destes materiais.

Por fim, cálculos TDDFT, obtiveram espectros de absorção e os orbitais de fronteira para **F1** e **C1**, os quais confirmaram o forte caráter de transferência de carga intramolecular para os compostos com a unidade carbazol. Além disso, as energias calculadas dos orbitais HOMO e LUMO, do estado tripleto, juntamente com as propriedades fotofísicas destes compostos, mostraram que eles possuem capacidade de aplicação em OLEDs. Por esta razão, ainda é necessário um estudo mais detalhado de suas propriedades fotofísicas e a obtenção de dispositivos OLEDs desses materiais para uma avaliação completa de suas propriedades.



## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L. DE O. et al. Molecular 5,8- $\pi$ -extended quinoxaline derivatives as chromophores for photoluminescence applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 111763, 15 dez. 2019.
- AL-OBAIDY, M. M. A. R.; TOMI, I. H. R.; JAFFER, H. J. Non-symmetrically (1,2,4- and 1,3,4-)oxadiazole homologous: synthesis, characterisation and study the effect of different substituents on their mesophase behaviours. **Liquid Crystals**, v. 44, n. 7, p. 1131–1145, 28 maio 2017.
- ALTOMARE, A. et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 115–119, 1999.
- ANDREOPOULOU, A. K.; GIOTI, M.; KALLITSIS, J. K. Organic Light-emitting Diodes Based on Solution-Processable Organic Materials. In: **Solution-Processable Components for Organic Electronic Devices**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2019. p. 413–482.
- ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, Special Issue Dedicated to the Memory of Professor Y. Reznikov. v. 267, p. 520–541, 1 out. 2018.
- ANDRIENKO, G. A. **CHEMCRAFT for Windows**. Disponível em: <<https://www.chemcraftprog.com/index.html>>. Acesso em: 2 jan. 2020.
- BALA, I. et al. Deep-Blue OLED Fabrication from Heptazine Columnar Liquid Crystal Based AIE-Active Sky-Blue Emitter. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 27, p. 7771–7777, 2018.
- BARYSHNIKOV, G.; MINAEV, B.; ÅGREN, H. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6500–6537, 10 maio 2017.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1 abr. 1993.
- BECKER, W. **Advanced Time-Related Single Photon Counting Techniques**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- BERBERAN-SANTOS, M. N. (ED.). **Fluorescence of Supramolecules, Polymers, and Nanosystems**. 1. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

BIZZARRI, C. et al. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). **Coordination Chemistry Reviews**, Coordination Chemistry for Energy. v. 373, p. 49–82, 15 out. 2018.

BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals**. [s.l.] Springer Netherlands, 2011.

BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011.

BUGATTI, V. et al. Synthesis and characterization of new electroluminescent molecules containing carbazole and oxadiazole units. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 1, p. 13–20, 5 jan. 2006.

CHEN, F. et al. Substituent effect on photophysical properties of bi-1,3,4-oxadiazole derivatives in solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1109, p. 239–246, 5 abr. 2016.

CHEN, F. et al. Substituent Effect on Intramolecular Charge Transfer of Symmetric Methoxy-Substituted Bi-1,3,4-oxadiazole Derivatives. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 44, p. 8399–8407, 9 nov. 2017.

CHEN, M. et al. Novel Bipolar Phenanthroimidazole Derivative Design for a Nondoped Deep-Blue Emitter with High Singlet Exciton Yields. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 9, p. 1215–1219, 2015.

CHENG, S.-H. et al. Fine-tuning the balance between carbazole and oxadiazole units in bipolar hosts to realize highly efficient green PhOLEDs. **Organic Electronics**, v. 14, n. 4, p. 1086–1093, 1 abr. 2013.

CHENG, S.-H. et al. Highly Twisted Carbazole–Oxadiazole Hybrids as Universal Bipolar Hosts for High Efficiency PhOLEDs. **Advanced Electronic Materials**, v. 2, n. 1, p. 1500241, 2016.

CONCILIO, S. et al. Zn-complex based on oxadiazole/carbazole structure: Synthesis, optical and electric properties. **Thin Solid Films**, v. 556, p. 419–424, 1 abr. 2014.

DE, J. et al. Room-Temperature Columnar Liquid Crystals as Efficient Pure Deep-Blue Emitters in Organic Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency of 4.0%. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 8, p. 8291–8300, 27 fev. 2019.

DIERKING, I. **Textures of Liquid Crystals**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

DU, Y. et al. One pot solvent-free solid state synthesis, photophysical properties and crystal structure of substituted azole derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, p. 315–325, 5 out. 2019.

ECCHER, J. et al. Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16374–16381, 5 ago. 2015.

FERREIRA, M. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos curvados e discóticos**. Tese—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

FERREIRA, M. et al. Columnar bent-core liquid crystals with two oxadiazole units and two or four alkyl chains and their phase-dependent fluorescence. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 20, p. 11766–11777, 9 out. 2017.

FORNI, A. et al. Metal free room temperature phosphorescence from molecular self-interactions in the solid state. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 17, p. 4603–4626, 3 maio 2018.

GAGNE, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2854–2855, 1 set. 1980.

GALLARDO, H. et al. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. **Tetrahedron**, v. 67, n. 49, p. 9491–9499, 9 dez. 2011.

GIROTTO, E. et al. Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole. **Tetrahedron**, Applied Organic Synthesis. v. 70, n. 20, p. 3355–3360, 20 maio 2014.

GONG, S. et al. Tuning the Photophysical Properties and Energy Levels by Linking Spacer and Topology between the Benzimidazole and Carbazole Units: Bipolar Host for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 5193–5198, 25 mar. 2010.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 16 abr. 2010.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, maio 2011.

GÜNDOĞDU, L. et al. Synthesis and Spectroscopic Properties of Carbazole-Oxadiazoles. **Journal of Fluorescence**, v. 27, n. 6, p. 2095–2100, nov. 2017.

HAN, J. et al. Synthesis, crystal structures, mesomorphic and photo-luminescent properties of 1,3,4-thia(oxa)diazole-based compounds with a terminal methoxy or methylthio group. **Journal of Molecular Structure**, v. 937, n. 1, p. 122–130, 26 nov. 2009.

HAN, J. 1,3,4-Oxadiazole based liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 47, p. 7779–7797, 14 nov. 2013.

HAN, J. et al. Synthesis, liquid crystalline and photoluminescent properties of 1,3,4-oxadiazole derivatives: From calamitic monomers, H-Shaped dimers to calix[4]arene-based tetramers. **Dyes and Pigments**, v. 154, p. 234–241, 1 jul. 2018.

HAN, J.; WEI, Y.-H. Synthesis, single crystal structure and photo-luminescent property of bipolar compounds containing 1,3,4-oxadiazole and carbazoyl units. **Journal of Molecular Structure**, v. 968, n. 1, p. 32–35, 8 abr. 2010.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. (EDS.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Edição: 97 ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

HLADKA, I. et al. W-shaped bipolar derivatives of carbazole and oxadiazole with high triplet energies for electroluminescent devices. **Dyes and Pigments**, v. 149, p. 812–821, 1 fev. 2018.

IIDA, A.; YAMAGUCHI, S. Intense solid-state blue emission with a small Stokes' shift:  $\pi$ -stacking protection of the diphenylanthracene skeleton. **Chemical Communications**, n. 21, p. 3002–3004, 22 maio 2009.

JAMES, D. R.; SIEMIARCZUK, A.; WARE, W. R. Stroboscopic optical boxcar technique for the determination of fluorescence lifetimes. **Review of Scientific Instruments**, v. 63, n. 2, p. 1710–1716, 1 fev. 1992.

JAMESON, D. M. **Introduction to Fluorescence**. 1. ed. Danvers: CRC Press, 2014. v. 1

JAMORSKI JÖDICKE, C.; LÜTHI, H. P. Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) Study of the Excited Charge-Transfer State Formation of a Series of Aromatic Donor–Acceptor Systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 1, p. 252–264, 1 jan. 2003.

JOSEPH, V. et al. Manipulation of Donor–Acceptor Interactions in Carbazole-Based Emitters by Chromophore Choice To Achieve Near-UV Emission. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2017, n. 45, p. 6660–6670, 2017.

KALYANI, N. T.; SWART, H.; DHOBLE, S. **Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)**. 1. ed. Chennai: Elsevier, 2017.

KATO, T. et al. Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 4, p. 1–20, 1 mar. 2017.

KAUPPILA, T. J.; SYAGE, J. A.; BENTER, T. Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 36, n. 3, p. 423–449, maio 2015.

KAUTNY, P. et al. Controlling singlet–triplet splitting in carbazole–oxadiazole based bipolar phosphorescent host materials. **Organic Electronics**, v. 17, p. 216–228, 1 fev. 2015.

KHOO, I.-C.; SALEH, B. E. A. **Liquid Crystals**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.

KITAI, A. **Materials for Solid State Lighting and Displays**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2017.

KODEN, M. **OLED Displays and Lighting**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2017.

KRUCAITE, G.; GRIGALEVICIUS, S. A review on low-molar-mass carbazole- based derivatives for organic light emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 247, p. 90–108, 1 jan. 2019.

KUKHTA, N. A. et al. Importance of Chromophore Rigidity on the Efficiency of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 50, p. 28564–28575, 20 dez. 2018.

KUMAR, S. A. et al. Device engineering aspects of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 15, p. 1597–1624, 13 out. 2019.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New Yor: Springer US, 2006.

LAWSON-WOOD, K.; UPSTONE, S.; EVANS, K. **Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer**. Seer Green: PerkinElmer, Inc., 2018.

LEDWON, P. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. **Organic Electronics**, v. 75, p. 105422, 1 dez. 2019.

LI, J. J.; COREY, E. J. Other Five-Membered Heterocycles. In: **Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2011. v. 2p. 259–336.

LI, Q. et al. Synthesis of new bipolar host materials based on 1,2,4-oxadiazole for blue phosphorescent OLEDs. **Dyes and Pigments**, v. 101, p. 142–149, 1 fev. 2014.

LINTON, K. E. **New Bipolar Organic Materials for Optoelectronic Applications**. Tese—Durham: Durham University, 2012.

LINTON, K. E. et al. Colour tuning of blue electroluminescence using bipolar carbazole–oxadiazole molecules in single-active-layer organic light emitting devices (OLEDs). **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 23, p. 11816–11825, 22 maio 2012.

LIU, R. et al. Synthesis and luminescent properties of carbazole end-capped phenylene ethynylene compounds. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 1, p. 191–197, 1 jan. 2012.

LIU, Z. et al. Structure effect of carbazole-oxadiazole based organic small molecule hosts on the solution-processed phosphorescent OLEDs performance. **Journal of Luminescence**, v. 195, p. 31–39, 1 mar. 2018.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 7 maio 2009.

MCMURRY, J. E. **Organic Chemistry**. 9. ed. Boston: Cengage, 2016. v. 1

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

MEI, Q. et al. Highly efficient orange phosphorescent organic light-emitting diodes based on an iridium(III) complex with diethyldithiocarbamate (S<sup>AS</sup>) as the ancillary ligand. **RSC Advances**, v. 6, n. 68, p. 64003–64008, 1 jul. 2016.

MINAEV, B.; BARYSHNIKOV, G.; AGREN, H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 1719–1758, 2 jan. 2014.

NAOUM, M. M. et al. Polarity and steric effect of the lateral substituent on the mesophase behaviour of some newly prepared liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 42, n. 10, p. 1351–1369, 3 out. 2015.

NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

ONUMA, T. et al. Liquid-crystalline behavior and ion transport properties of block-structured molecules containing a perfluorinated ethylene oxide moiety complexed with a lithium salt. **Polymer Journal**, v. 50, n. 9, p. 889–898, set. 2018.



OUELLETTE, R. J.; RAWN, J. D. **Organic Chemistry**. 1. ed. San Diego: Elsevier, 2014. v. 1

PEKKOLA, O. et al. Influence of triplet excitons on the lifetime of polymer-based organic light emitting diodes. **physica status solidi (a)**, v. 211, n. 9, p. 2035–2039, 2014.

PIBIRI, I. et al. Mesomorphic and electrooptical properties of viologens based on non-symmetric alkyl/polyfluoroalkyl functionalization and on an oxadiazolyl-extended bent core. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 26, p. 7974–7983, 4 jul. 2019.

PRABHU, D. D. et al. Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 43, p. 13071–13080, 1 nov. 2012.

PRAJAPATI, A. K.; MODI, V. Bent-shaped mesogenic oxadiazole and thiadiazole derivatives from rod-shaped mesogenic hydrazide containing polar chloro group. **Liquid Crystals**, v. 37, n. 4, p. 407–415, 22 abr. 2010.

PRAKASH, J.; CHANDRAN, A.; BIRADAR, A. M. Scientific developments of liquid crystal-based optical memory: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 1, p. 1–15, 16 nov. 2016.

RAFFAELLI, A.; SABA, A. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 22, n. 5, p. 318–331, 2003.

RAUSCH, A. F. et al. Improving the Performance of Pt(II) Complexes for Blue Light Emission by Enhancing the Molecular Rigidity. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 312–319, 2 jan. 2012.

RECK, G. et al. Two polymorphic forms of 2,5-bis(4-methoxycarbonylphenyl)-1,3,4-oxadiazole. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 59, n. 11, p. o634–o635, 15 nov. 2003.

REVEL'SKII, I. A.; YASHIN, YU. S.; REVEL'SKII, A. I. Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry: New Capabilities for the Determination of the Numbers of Components in Complex Mixtures and Their Identification. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 192–197, 1 fev. 2019.

ROH, J.; VÁVROVÁ, K.; HRABÁLEK, A. Synthesis and Functionalization of 5-Substituted Tetrazoles. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2012, n. 31, p. 6101–6118, 2012.

SAHA, S. K. et al. Low-temperature nematic phase in asymmetrical 1,3,4-oxadiazole bent-core liquid crystals possessing lateral methoxy group. **Liquid Crystals**, v. 44, n. 11, p. 1739–1750, 2 set. 2017.

SALEHI, A. et al. Recent Advances in OLED Optical Design. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 15, p. 1808803, 2019.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules**. 1. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011.

SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2571–2577, 15 ago. 1992.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. v. 1

SINGH, D. et al. Recent Advancements in Luminescent Materials and Their Potential Applications. In: **Advanced Magnetic and Optical Materials**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2016. p. 317–352.

SPEK, A. L. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 65, n. 2, p. 148–155, 1 fev. 2009.

SRIVASTAVA, R. M. et al. Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazole-based twin dimers. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 6, p. 737–742, 1 jun. 2008.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

SUBRAO, M. et al. Four ring achiral ferroelectric liquid crystals of 1,2,4-oxadiazoles: synthesis and characterisation. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 3, p. 400–410, 19 fev. 2016.

SUN, F.; JIN, R. DFT and TD-DFT study on the optical and electronic properties of derivatives of 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2988–S2993, 1 maio 2017.

TAN, Y. et al. Nondoped deep-blue fluorescent organic electroluminescent device with CIE<sub>y</sub> = 0.06 and low efficiency roll-off based on carbazole/oxadiazole derivatives. **Organic Electronics**, v. 69, p. 77–84, 1 jun. 2019.

TAO, Y. et al. A Simple Carbazole/Oxadiazole Hybrid Molecule: An Excellent Bipolar Host for Green and Red Phosphorescent OLEDs. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 42, p. 8104–8107, 2008.

TAO, Y. et al. Morphologically and electrochemically stable bipolar host for efficient green electrophosphorescence. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 10, p. 2438–2442, 24 fev. 2010.

TSUJIMURA, T. **OLED Display Fundamentals and Applications**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012. v. 1

WEĞŁOWSKA, D.; KULA, P.; HERMAN, J. High birefringence bistolane liquid crystals: synthesis and properties. **RSC Advances**, v. 6, n. 1, p. 403–408, 21 dez. 2015.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 30 ago. 2005.

WEN, P. et al. A– $\pi$ –D– $\pi$ –A carbazole derivatives with remarkable solvatochromism and mechanoresponsive luminescence turn-on. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 25, p. 6136–6143, 29 jun. 2017.

WESTPHAL, E. et al. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6442–6454, 16 abr. 2013.

WONG, M. Y. et al. Deep-Blue Oxadiazole-Containing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 39, p. 33360–33372, 3 out. 2018.

WU, X. et al. A carbazole–oxadiazole diad molecule for single-emitting-component white organic light-emitting devices (WOLEDs). **Tetrahedron**, v. 70, n. 11, p. 2015–2019, 18 mar. 2014.

YE, J. et al. Carbazole/Sulfone Hybrid D– $\pi$ –A-Structured Bipolar Fluorophores for High-Efficiency Blue-Violet Electroluminescence. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 13, p. 2630–2637, 9 jul. 2013.

YOOK, K. S.; LEE, J. Y. Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 26, n. 25, p. 4218–4233, 2014.

YU, Y.-B. et al. The effects of azo-oxadiazole-based bent-shaped molecules on the temperature range and the light-responsive performance of blue phase liquid crystal. **Liquid Crystals**, v. 46, n. 7, p. 1024–1034, 28 maio 2019.

ZHANG, D. et al. Purely organic materials for extremely simple all-TADF white OLEDs: a new carbazole/oxadiazole hybrid material as a dual-role non-doped light blue emitter and highly efficient orange host. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 14, p. 3675–3682, 5 abr. 2018.

ZHANG, K. et al. Synthesis and Properties of Carbazole Main Chain Copolymers with Oxadiazole Pendant toward Bipolar Polymer Host: Tuning the HOMO/LUMO Level and Triplet Energy. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 23, p. 7324–7331, 9 dez. 2008.

ZHANG, Q. et al. Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 15, p. 6706–6710, 1 abr. 2015.

ZHANG, X.-F.; ZHANG, Y.; LIU, L. Fluorescence lifetimes and quantum yields of ten rhodamine derivatives: Structural effect on emission mechanism in different solvents. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 448–453, 1 jan. 2014.

ZHANG, Y. et al. Polymers with Carbazole-Oxadiazole Side Chains as Ambipolar Hosts for Phosphorescent Light-Emitting Diodes. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 17, p. 4002–4015, 13 set. 2011.

ZHAO, Y. et al. Influence of the linkage mode and D/A ratio of carbazole/oxadiazole based host materials on phosphorescent organic light-emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 612–619, 1 ago. 2017.

ZHENG, Y. **New Luminescent Organic and Organometallic Materials for OLED Applications**. Tese—Durham: Durham University, 2011.

ZHENG, Y. et al. Bipolar Molecules with High Triplet Energies: Synthesis, Photophysical, and Structural Properties. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 20, p. 8300–8310, 21 out. 2011.

ZHUANG, J. et al. Configuration effect of novel bipolar triazole/carbazole-based host materials on the performance of phosphorescent OLED devices. **Organic Electronics**, v. 13, n. 10, p. 2210–2219, 1 out. 2012.

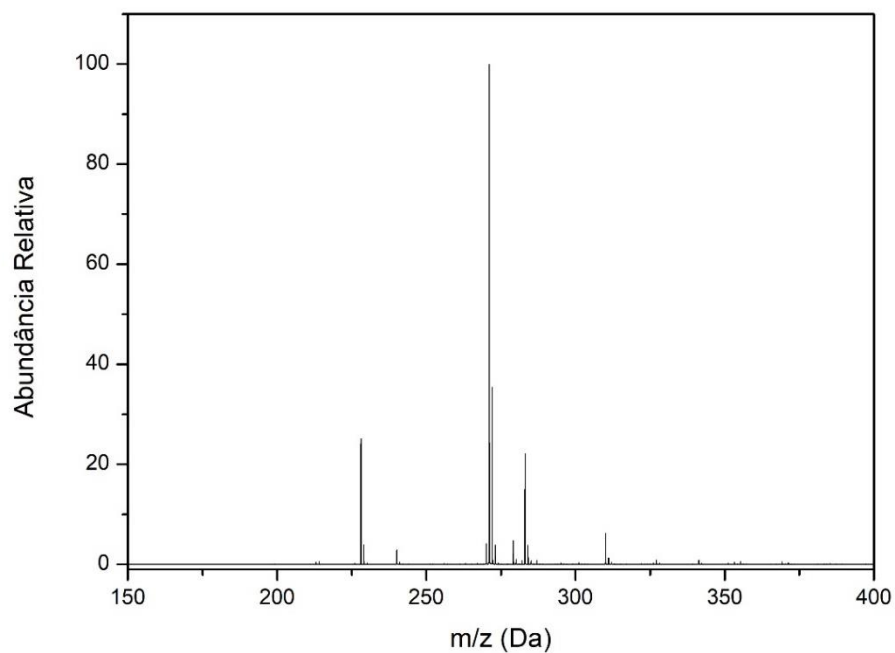
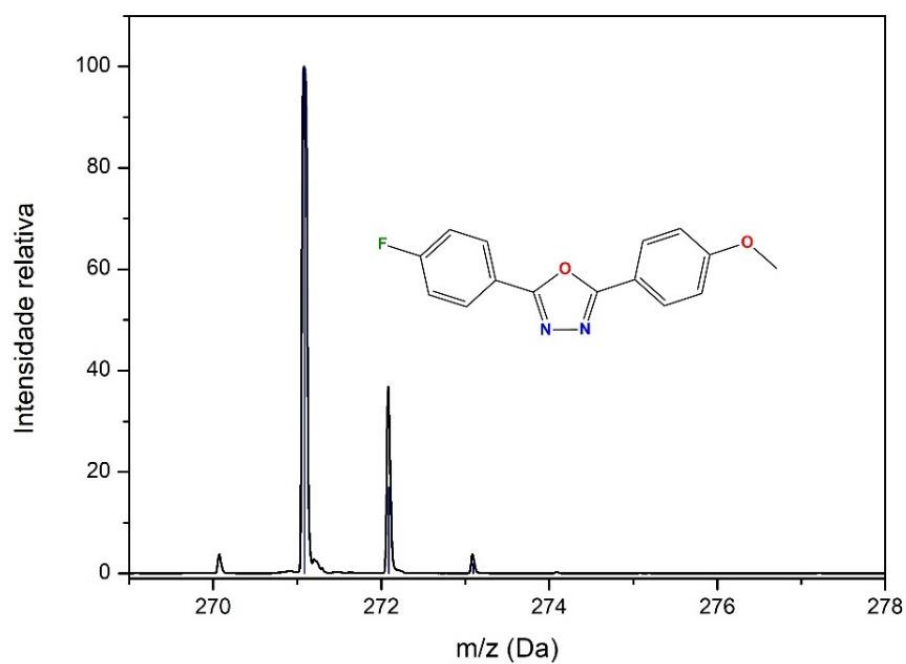
**Apêndice A - Espectros de massas dos compostos F1, F6, F12, C1, C6 e C12.**Figura 56 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$  em solução de acetonitrila.Figura 57 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  271,078 do  $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$ .

Figura 58 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{20}H_{22}FN_2O_2]^+$  em solução de acetonitrila.

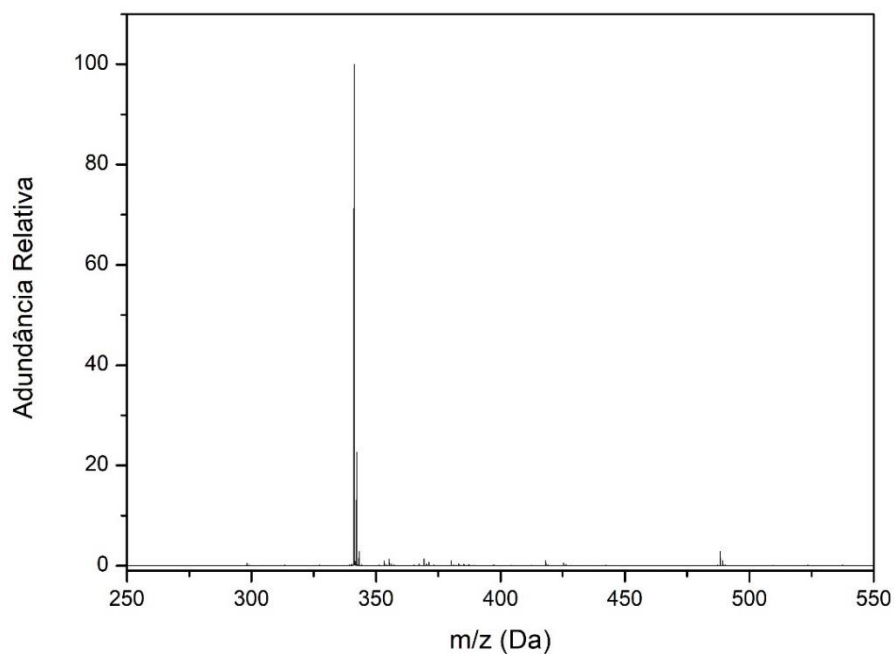


Figura 59 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  341,215 do  $[C_{15}H_{12}FN_2O_2]^+$ .

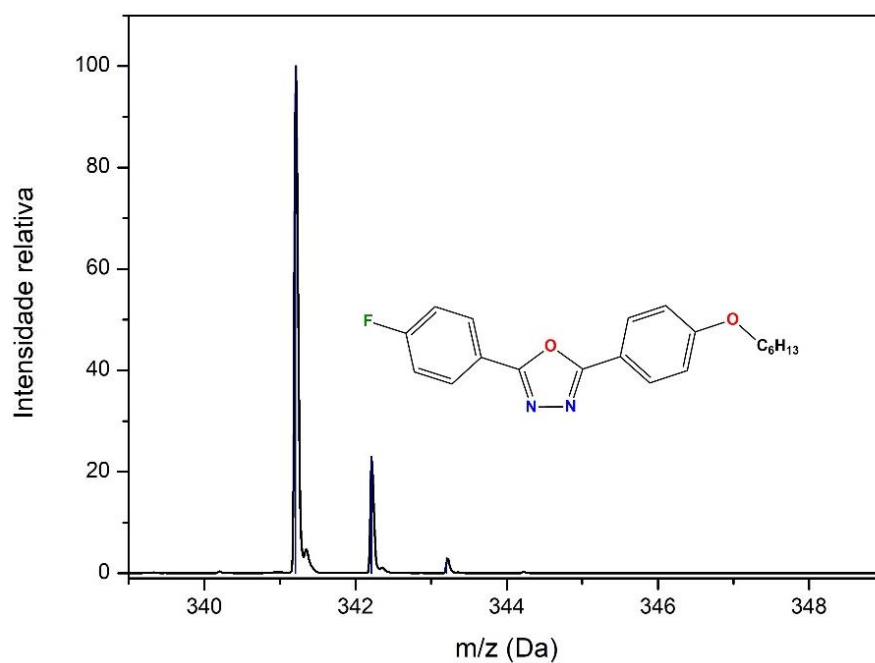


Figura 60 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{26}H_{34}FN_2O_2]^+$  em solução de acetonitrila.

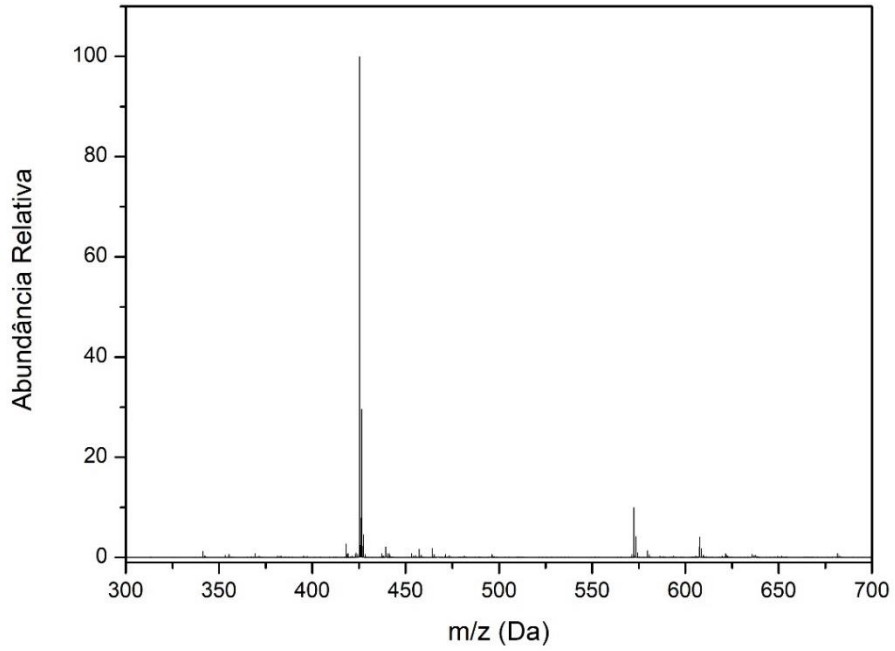


Figura 61 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  425,302 do  $[C_{26}H_{34}FN_2O_2]^+$ .

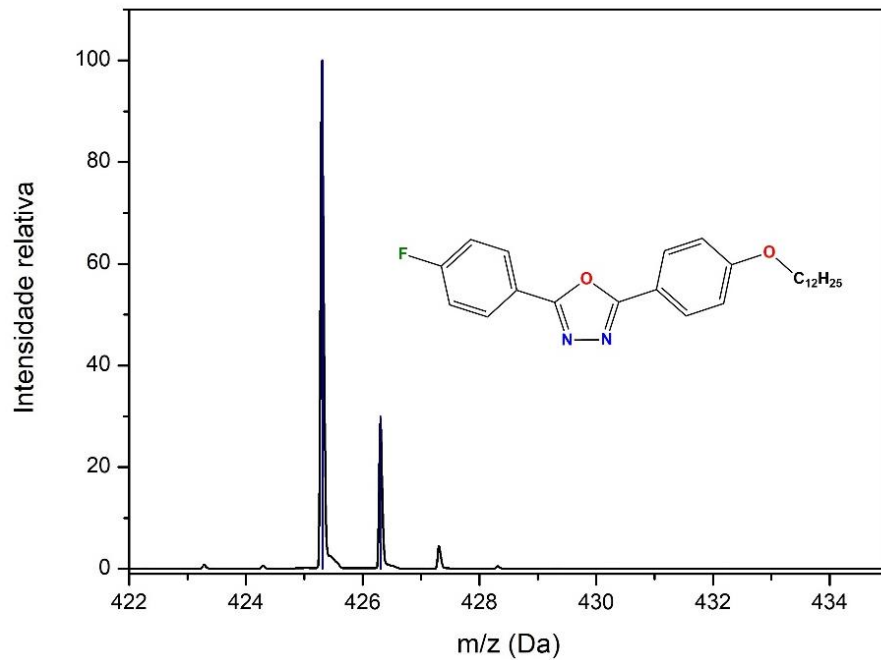


Figura 62 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{27}H_{20}N_3O_2]^+$  em solução de acetonitrila.

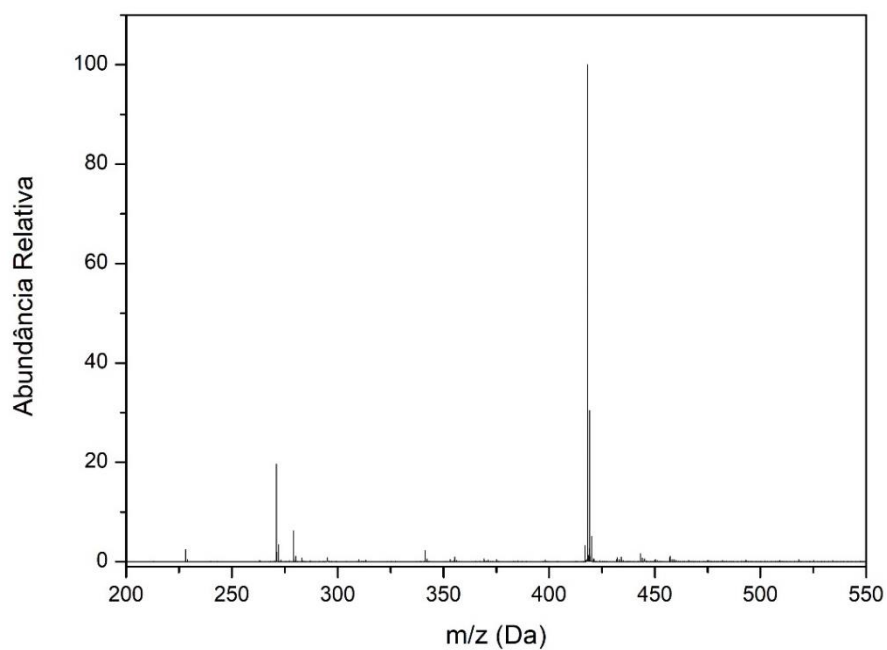


Figura 63 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  418,151 do  $[C_{27}H_{20}N_3O_2]^+$ .

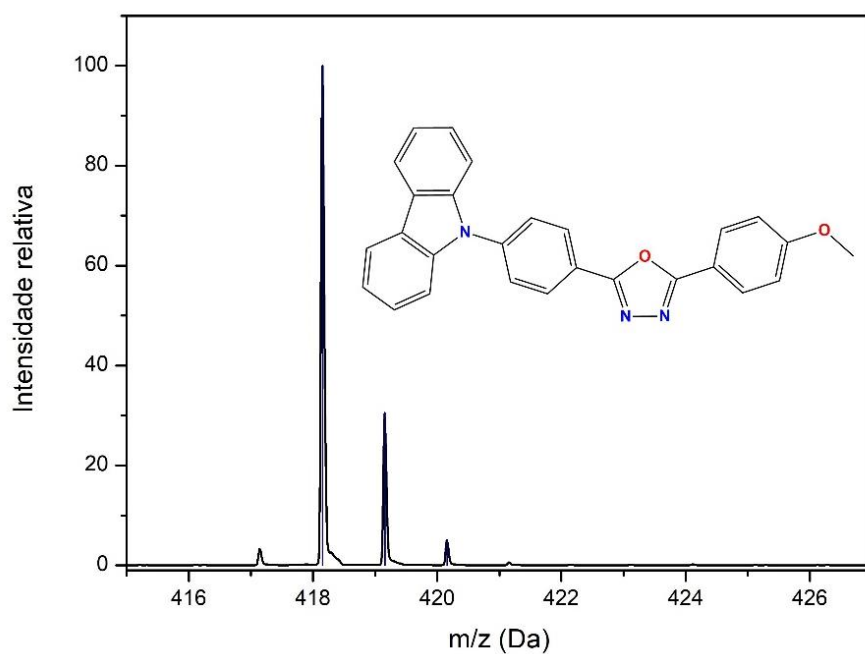




Figura 64 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{32}H_{30}N_3O_2]^+$  em solução de acetonitrila.

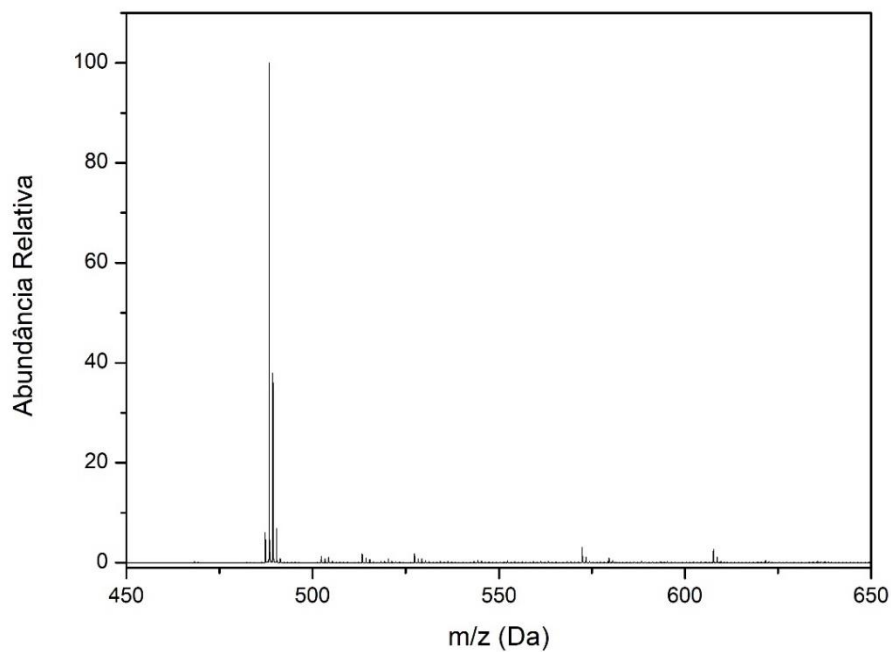


Figura 65 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  488,30 do  $[C_{32}H_{30}N_3O_2]^+$ .

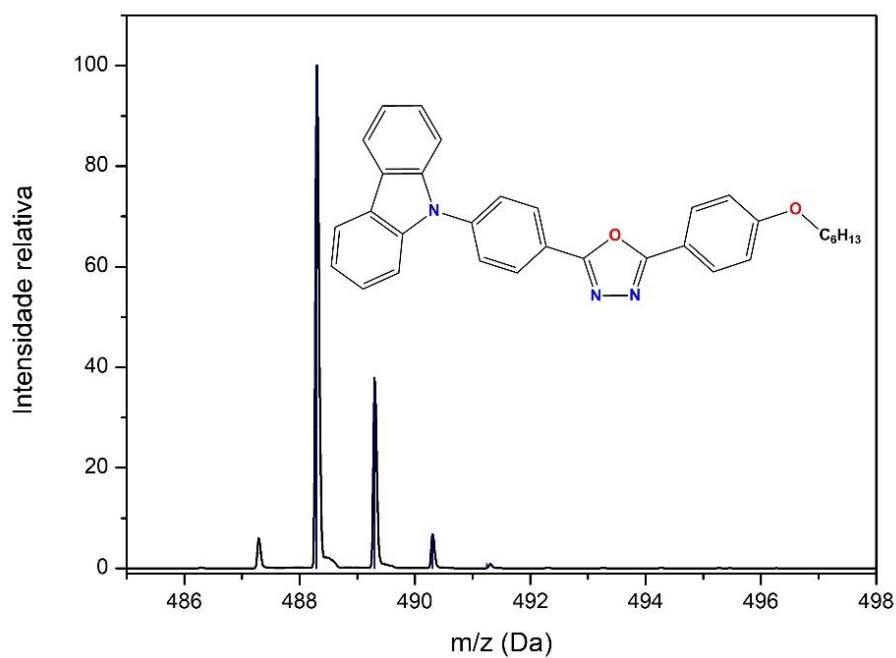


Figura 66 - Espectro de massa no modo positivo do  $[C_{38}H_{42}N_3O_2]^+$  em solução de acetonitrila.

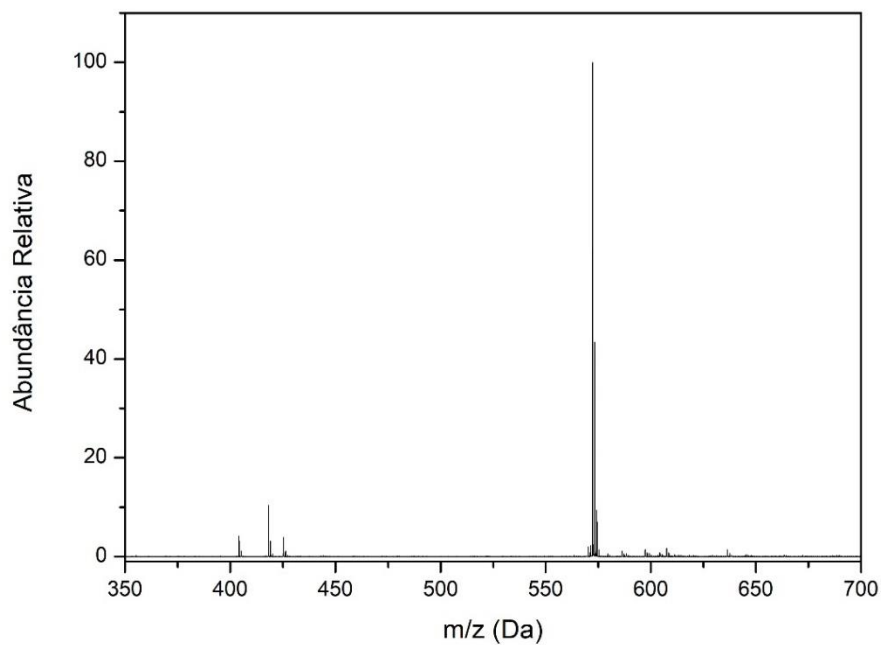
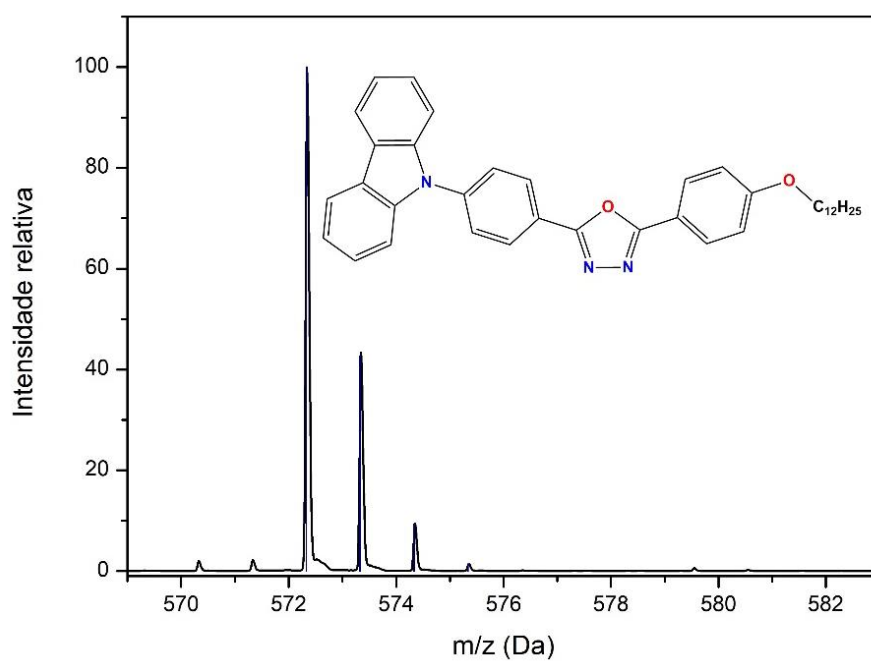


Figura 67 - Espectro experimental e simulado para  $m/z$  488,30 do  $[C_{38}H_{42}N_3O_2]^+$ .



**Apêndice B - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do composto C6.**

Tabela 17 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do composto **C6**.

<b>Formula Empírica</b>	C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	487.58
<b>Temperatura (K)</b>	110(2)
<b>Comprimento de onda (Å)</b>	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P -1
<b>Dimensões da cela unitária</b>	a = 10.2542(7) Å b = 11.7555(8) Å c = 13.0188(9) Å α = 63.9310(10)° β = 71.4410(10)° λ = 65.8360(10)°
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1267.69(15)
<b>Z</b>	2
<b>Densidade calculada (Mg/m<sup>3</sup>)</b>	1.277
<b>Coefficiente de absorção</b>	0.080 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	516
<b>Tamanho do cristal</b>	0.400 x 0.360 x 0.160 mm <sup>3</sup>
<b>Faixa teta para coleta de dados</b>	1.767 to 30.105°.
<b>Faixa índice</b>	-14<=h<=14, -16<=k<=16, -18<=l<=15
<b>Reflexões coletadas</b>	20593
<b>Reflexões independentes</b>	7446 [R(int) = 0.0190]
<b>Abrangência para o teta = 25.242°</b>	100.0 %
<b>Correção de absorção</b>	Multiscan
<b>Transmissão max. e min.</b>	0.7460 and 0.6993
<b>Método de refinamento</b>	Mínimos quadrados matriz completa sobre F <sup>2</sup>
<b>Dados / Restrições / Parâmetros</b>	7446 / 0 / 335
<b>Concordância sobre F<sup>2</sup></b>	1.022
<b>Índices finais R [<math>l &gt; 2\sigma(l)</math>]</b>	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1061
<b>Índices R (todos os dados)</b>	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1165
<b>Coefficiente de extinção</b>	n/a
<b>Maior diferença pico e buraco</b>	0.417 and -0.227 e.Å <sup>-3</sup>

Tabela 18 - Coordenadas atômicas obtidas a partir da cristalografia para **C6**.

Átomo	X	Y	Z
C	10,00942	7,78301	8,81793
C	9,22497	8,64811	8,04382
H	8,51844	8,31847	7,50101
C	9,51679	10,00321	8,09829
H	9,00173	10,61039	7,58008
C	10,55629	10,49732	8,90214
H	10,73846	11,42961	8,91387
C	11,32062	9,63908	9,67974
H	12,02191	9,97671	10,22443
C	11,04153	8,26751	9,64859
C	11,61764	7,12111	10,32403
C	10,90079	5,98465	9,88336
C	11,24201	4,69732	10,29875
H	10,76619	3,9359	9,98835
C	12,30765	4,57264	11,18637
H	12,5548	3,70852	11,49412
C	13,02522	5,68925	11,63759
H	13,74512	5,5707	12,24604
C	12,69483	6,96748	11,20449
H	13,19027	7,72225	11,50012
C	8,99108	5,552	8,30147
C	8,25988	4,60565	9,02155
H	8,41215	4,49591	9,95282
C	7,31056	3,82522	8,37695
H	6,82214	3,17334	8,86582
C	7,06994	3,99624	7,00481
C	7,8174	4,93008	6,28424
H	7,66497	5,04233	5,35329
C	8,78299	5,69505	6,92522
H	9,30285	6,31618	6,42877
C	5,9821	3,26293	6,36523

C	4,58711	2,77472	4,82499
C	3,93656	2,8772	3,52226
C	2,55202	2,66173	3,43782
H	2,06387	2,39849	4,20913
C	1,89909	2,83311	2,23022
H	0,96086	2,69416	2,17617
C	2,61492	3,21055	1,08676
C	3,99928	3,39609	1,15241
H	4,49176	3,62661	0,37342
C	4,64804	3,23776	2,37929
H	5,58602	3,37761	2,43535
C	2,53312	3,834	-1,23412
H	3,23056	3,18791	-1,51024
H	2,96309	4,7102	-1,06824
C	1,47651	3,96196	-2,31426
H	1,84419	4,49965	-3,05978
H	0,69884	4,45091	-1,94514
C	1,00135	2,6208	-2,86114
H	0,73816	2,03947	-2,10425
H	1,75251	2,18112	-3,33291
C	-0,17833	2,75148	-3,81998
H	-0,92607	3,19751	-3,34878
H	0,08777	3,32987	-4,5781
C	-0,66471	1,42229	-4,36422
H	-0,87717	0,82324	-3,60522
H	0,06521	1,0023	-4,88473
C	-1,89498	1,54849	-5,25266
H	-1,68239	2,11003	-6,02719
H	-2,6253	1,95767	-4,74314
H	-2,16902	0,65901	-5,55944
N	9,91905	6,3921	8,96635

N	5,127	2,45162	6,8997
N	4,20513	2,12779	5,88062
O	5,72145	3,51349	5,04506
O	1,86413	3,37046	-0,04246

---

**Apêndice C – Dados das coordenadas atômicas obtidas a partir dos cálculos DFT com o funcional B3LYP para F1, F6, C1 e C6.**

Tabela 19 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para F1.

Átomo	X	Y	Z
C	-7,642087287	3,489154248	-0,000669652
C	-6,274970277	3,279005382	7,30339E-05
C	-8,554126941	2,445878972	-0,00074388
C	-5,802543495	1,974798954	0,000599165
C	-8,074703491	1,148092761	-0,000174224
C	-6,69675349	0,900329836	0,000430983
C	-6,234616391	-0,474904994	0,000690059
H	-5,602425265	4,125421227	0,000176728
H	-9,614420153	2,658699942	-0,001293628
H	-8,757617401	0,310474623	-0,000287354
H	-4,73700503	1,790810727	0,001119469
N	-6,941060502	-1,560002876	0,000671504
O	-4,893988739	-0,743661834	0,000564825
N	-6,047495719	-2,623265637	0,000750621
C	-4,856351863	-2,111254224	0,000644305
C	-3,581136285	-2,795237951	0,000461853
C	-3,558727574	-4,190690431	0,000274411
C	-2,367815545	-2,094652536	0,000399045
C	-2,35834875	-4,881109293	2,04234E-05
C	-1,167878987	-2,775966649	0,000150296
H	-2,370490334	-1,013019751	0,000541957
C	-1,153395976	-4,174177357	-5,49413E-05
H	-4,495822885	-4,729950542	0,000301095
H	-2,369482804	-5,960414223	-0,000155046
H	-0,224629917	-2,246684724	0,000100483
O	0,071200543	-4,755086397	-0,000340159

<b>C</b>	0,142597025	-6,174184463	-0,00064351
<b>H</b>	1,201353996	-6,419875983	-0,000824148
<b>H</b>	-0,328597493	-6,594407363	-0,893414858
<b>H</b>	-0,328379655	-6,594786954	0,892061775
<b>F</b>	-8,102119317	4,75683751	-0,001430631

Tabela 20 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para **F6**.

<b>Átomo</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
C	-9,041571968	14,35887925	-0,2705303
C	-7,684305007	14,11060878	-0,177537529
C	-9,98900829	13,35579841	-0,140493922
C	-7,259905684	12,80870456	0,037830479
C	-9,556382044	12,05793634	0,07983402
C	-8,189668384	11,77214923	0,164004491
C	-7,748530026	10,40131805	0,351967721
H	-6,981658606	14,92552069	-0,281824887
H	-11,04063998	13,59538881	-0,218434188
H	-10,26922664	11,25122407	0,179817813
H	-6,20248013	12,59439615	0,103442497
N	-8,443414752	9,338194069	0,601988886
O	-6,420142516	10,11863139	0,222725618
N	-7,547281748	8,270875369	0,638463504
C	-6,369471929	8,76427508	0,408698077
C	-5,082175386	8,109019305	0,292599555
C	-4,9846793	6,717084138	0,315467515
C	-3,91539115	8,868857228	0,12538277
C	-3,756436119	6,087465191	0,165037143
C	-2,693123678	8,251600314	-0,020411091
H	-3,975330731	9,947961576	0,105878251
C	-2,602428544	6,856258134	-0,010804878
H	-5,882923543	6,128700655	0,445291232
H	-3,707104741	5,008639346	0,176790648
H	-1,786548883	8,826176593	-0,1534451



O	-1,35542217	6,36019373	-0,18383323
C	-1,139527306	4,948221382	-0,130774862
F	-9,451325588	15,62388808	-0,504037447
C	0,351893048	4,729239932	-0,279123734
H	-1,700733827	4,455100463	-0,932079718
H	-1,498021608	4,55520754	0,827341569
C	0,77618696	3,271814946	-0,130094209
H	0,857700703	5,335385209	0,476801205
H	0,671548307	5,116922166	-1,250696032
C	2,294576087	3,116651719	-0,179614693
H	0,313910896	2,659829038	-0,911756557
H	0,406682316	2,877491186	0,823255721
C	2,788459148	1,696086387	0,079101161
H	2,741446171	3,786693143	0,56264738
H	2,663640389	3,46133152	-1,152453939
C	4,310981504	1,614321846	0,135623825
H	2,407644853	1,02478453	-0,6970144
H	2,368246652	1,336685409	1,024059376
H	4,708121623	2,27634471	0,908476742
H	4,756021182	1,92293231	-0,814299264
H	4,654010438	0,602182042	0,357672784

Tabela 21 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para **C1**.

Átomo	X	Y	Z
C	-8,428683377	3,79150123	0,316569574
C	-7,141457579	3,584242112	-0,175535291
C	-9,070006848	2,771174449	1,020532942
C	-6,507770604	2,367449379	0,021911336
C	-8,442886089	1,554384598	1,211409912
C	-7,154027688	1,33732872	0,709610939
C	-6,534640005	0,037522731	0,895096298

H	-6,650593228	4,373019031	-0,72852815
H	-10,05902614	2,945551846	1,421123693
H	-8,935988774	0,760189937	1,754464279
H	-5,515402429	2,207904017	-0,375852617
N	-7,014035807	-0,997186434	1,509807397
O	-5,302910785	-0,220248019	0,356108456
N	-6,075110329	-2,011607085	1,38589468
C	-5,084712219	-1,52691367	0,701612217
C	-3,879910199	-2,202424328	0,261601476
C	-3,665519241	-3,52976718	0,63856929
C	-2,941375692	-1,577430828	-0,569361018
C	-2,556747781	-4,228088296	0,187937263
C	-1,833781623	-2,266969897	-1,021781218
H	-3,090453894	-0,549691686	-0,87038572
C	-1,638781229	-3,603820888	-0,660057886
H	-4,384833431	-4,014581322	1,284516281
H	-2,420122489	-5,253344987	0,496391102
H	-1,108134983	-1,79349765	-1,669349752
O	-0,540959318	-4,208932012	-1,182130139
C	-0,319572137	-5,582757111	-0,883098225
H	0,584450986	-5,860470753	-1,418554697
H	-1,151653454	-6,199922089	-1,230897823
H	-0,169710741	-5,739286895	0,188844947
N	-9,085167509	5,022838434	0,102395225
C	-8,592715183	6,282327657	0,449808246
C	-10,34311993	5,183026102	-0,48391621
C	-10,65959242	6,561722018	-0,515027372
C	-9,54357523	7,262661281	0,080375215
C	-9,278784683	8,606036378	0,341847716
C	-8,086441609	8,950861574	0,961041453
C	-7,165866933	7,964750357	1,335223088
C	-7,405323372	6,620295791	1,090076277
H	-9,993943838	9,369755285	0,063035799

H	-7,863756536	9,989735953	1,167150943
H	-6,249180568	8,255822714	1,83120495
H	-6,696074583	5,864374619	1,395963875
C	-11,86589891	6,974240009	-1,078370343
C	-12,72992723	6,02122528	-1,596472834
C	-12,39433652	4,662693718	-1,568628572
C	-11,19985327	4,224084309	-1,014611299
H	-13,07956543	3,936169152	-1,985611058
H	-10,94430257	3,17376724	-1,00666073
H	-12,12737879	8,024655842	-1,10992703
H	-13,66976775	6,328759364	-2,035366888

Tabela 22 – Coordenadas atômicas obtidas a partir do cálculo DFT para **C6**.

Átomo	X	Y	Z
C	10,07788176	7,916605306	8,928839024
C	9,34204547	8,831985731	8,182905381
H	8,551135069	8,512896605	7,518439779
C	9,654749796	10,17837685	8,323850894
H	9,099134826	10,91003603	7,75172374
C	10,66872848	10,60762479	9,189133415
H	10,89157745	11,66350101	9,27327465
C	11,38909539	9,69244242	9,940869035
H	12,16617945	10,02622633	10,61703237
C	11,09545492	8,33584345	9,817340022
C	11,62554374	7,146577673	10,44342661
C	10,91093811	6,047896202	9,912306831
C	11,21167449	4,739266821	10,2765728
H	10,68093896	3,900720161	9,847278016
C	12,22908936	4,546104523	11,20307758
H	12,48906984	3,539259741	11,50434987
C	12,93062804	5,625226196	11,75505496

H	13,71432833	5,43773508	12,47699799
C	12,63678025	6,925817997	11,3763024
H	13,18861686	7,75839103	11,79371009
C	9,009735878	5,742541641	8,312452199
C	8,153071904	4,899412379	9,02509422
H	8,232054525	4,845073431	10,10233544
C	7,192221161	4,161274908	8,359962509
H	6,516339704	3,519034644	8,907642948
C	7,05726494	4,257583989	6,969716732
C	7,924477768	5,091524805	6,258239332
H	7,84174812	5,164507269	5,182367663
C	8,895829871	5,822187281	6,925731697
H	9,575412225	6,457209905	6,373946519
C	5,998968747	3,508774958	6,315132918
C	4,689894348	2,856501696	4,750095493
C	4,100191487	2,786391029	3,427980831
C	2,852129536	2,16787658	3,259635797
H	2,360799081	1,735366813	4,120154883
C	2,25134681	2,128462084	2,021204086
H	1,281134161	1,670347793	1,88613675
C	2,878090476	2,702209787	0,90757494
C	4,138007526	3,284317428	1,058002884
H	4,66188001	3,707641301	0,215046565
C	4,732147715	3,330727202	2,312023372
H	5,702430395	3,795577943	2,419684417
C	2,713751086	3,268018977	-1,427451101
H	3,451766248	2,591144827	-1,872878479
H	3,21702974	4,199825776	-1,161608211
C	1,578234214	3,569441263	-2,3847576
H	2,007823762	4,102192996	-3,239865575
H	0,896053854	4,269518764	-1,892919199
C	0,795072765	2,355836868	-2,878877944
H	0,396680535	1,804698792	-2,023361507

H	1,471258683	1,672197577	-3,404496645
C	-0,346540574	2,764427759	-3,808172348
H	-1,016576506	3,445040242	-3,270064404
H	0,059824008	3,342027893	-4,646774879
C	-1,160560099	1,595950209	-4,359326616
H	-1,574906285	1,016468677	-3,527878461
H	-0,496042334	0,918206102	-4,905343911
C	-2,28996862	2,059651582	-5,277883622
H	-1,895686823	2,636907524	-6,118203652
H	-2,991886154	2,700858784	-4,737807433
H	-2,852449411	1,21799312	-5,686624174
N	9,969340551	6,523439467	8,993997446
N	5,174925811	2,660156788	6,843352315
N	4,326551071	2,236189004	5,829974453
O	5,753942077	3,686881184	4,981516414
O	2,173965393	2,655417027	-0,250352534

---