



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS  
EMISSORES DE LUZ**

**CAROLINA STEPHANI FRANCENER JUKES**

Florianópolis  
Dezembro/2020



**Carolina Stephani Francener Junkes**

**CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS  
EMISSORES DE LUZ**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Prof. Dr. Hugo Gallardo**

---

**Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold**

Florianópolis  
Dezembro/2020

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores, Prof. Dr. Hugo Gallardo, por me acolher como sua orientanda no final da minha graduação e o Prof. Dr. Ivan H. Bechtold por me acompanhar durante os meus anos de iniciação científica.

Agradeço aos meus colegas Michele e Wallison por me ensinarem a utilizar as técnicas aplicadas neste trabalho e por sempre estarem dispostos a me ajudar, à todos os membros do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) pelas boas conversas e momentos de descontração necessários durante o semestre e também ao Ion por me ajudar com as figuras.

Ao Prof. Dr. André Vieira da Universidade Federal da Bahia por possibilitar o meu trabalho com as moléculas aqui estudadas e por toda a troca de informações que foram essenciais durante esse processo.

À todos os professoras e professores da UFSC que me deram aula durante minha formação e que me influenciaram profundamente.

Aos meus amigos incríveis que fizeram da minha graduação e dos meus anos em Floripa um ponto alto da minha vida e pela presença e trocas, seja ela nos gramadinhos da UFSC, nas mesas de bares ou no conforto de casa. Agradeço especialmente ao Lucas por ser o melhor companheiro de apartamento que eu poderia querer.

Por último, quero agradecer à minha família, principalmente à minha mãe por ter possibilitado que eu obtivesse a melhor educação possível e na área pela qual sou apaixonada e meus avós por toda a convivência e ajuda nesse período de quarentena.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Cristais líquidos .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1.1 Cristais líquidos liotrópicos .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.2 Cristais líquidos termotrópicos .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos discóticos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2.3 Cristais líquidos termotrópicos não convencionais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.3 Cristais líquidos na optoeletrônica orgânicas .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Luminescência .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3 Heterociclos .....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Medidas fotofísicas .....</b>	<b>17</b>
<b>2.5 Medidas mesomórficas .....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.1 Difração de Raio-X (DRX) em cristais líquidos .....</b>	<b>19</b>
<b>2.6 Medidas térmicas .....</b>	<b>19</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Objetivos gerais .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Cristais líquidos .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Instrumentação e reagentes .....</b>	<b>22</b>
<b>4.3 Segurança no laboratório .....</b>	<b>23</b>
<b>4.4 Descarte e tratamento de resíduos .....</b>	<b>23</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>

<b>5.1 Estudo térmico .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2 Estudo mesomórfico .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3 Estudo fotofísico .....</b>	<b>32</b>
<b>5.4 Aplicações na optoeletrônica orgânica .....</b>	<b>37</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>38</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>39</b>

## LISTA DE FIGURAS

**FIGURA 1.** Representação esquemática da organização molecular do estado cristalino, mesofásico e isotrópico.

**FIGURA 2.** Representação esquemática, das mesofases calamíticas a) Mesofase nemática (N) b) Mesofase esmética A (SmA) c) Mesofase esmética c (SmC).

**FIGURA 3.** Representação esquemática das mesofases discóticas: a) Mesofase nemática discótica (ND) b) Mesofase colunar (Col).

**FIGURA 4.** Diagrama de Jablonski.

**FIGURA 5.** Estrutura dos heterociclos estudados.

**FIGURA 6.** Estrutura das moléculas líquido-cristalinas estudadas.

**FIGURA 7.** Curvas de TGA para os compostos estudados.

**FIGURA 8.** Termograma do BOD66.

**FIGURA 9.** Termograma do BTD6.

**FIGURA 10.** Faixa de temperatura das mesofases identificadas nos compostos estudados.

**FIGURA 11.** Imagens de microscopia óptica de luz polarizada capturadas a partir do resfriamento do isotrópico. a) Schlieren da mesofase nemática de BTD10 a 147°C, b) Mármore da mesofase nemática de BOD6 a 169°C, c) SmA de BTZ6 a 127°C e d) SmC de BOD10 a 143°C.

**FIGURA 12.** Espectros de difração de Raio-X coletados em 100°C da SmC dos compostos BOD6, BOD10 e BOD14.

**FIGURA 13.** Espectros de difração de Raio-X coletados em 120°C da SmC dos compostos BTZ6, BTZ10 e BTZ14.

**FIGURA 14.** Espectros de absorção UV-Vis normalizados em solução de clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL. (a) BOD6, BOD10 e BOD14 e (b) BTZ6, BOD6 e BTD6 em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

**FIGURA 15.** Espectro de absorção e emissão do BOD6 (direita) e BTZ6 (esquerda) em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

**FIGURA 16.** Espectros de absorção (direita) e emissão (esquerda) do BOD6 em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL e em filme.

**FIGURA 17.** Espectros de emissão do BOD6 (direita) e BTD6 (esquerda) em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL e em filme de quartzo.

## LISTA DE TABELAS

**TABELA 1.** Nomenclatura dos materiais estudados

**TABELA 2.** Dados de temperaturas de transições (técnica de DSC) e estabilidade térmica (técnica de TGA).

**TABELA 3.** Dados de distância dos planos 001 e 002 extraídos dos espectros de difração de Raio-X.

**TABELA 4.** Comprimentos de onda de absorção e emissão máximos, juntamente com o band gap óptico em solução de clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

**TABELA 5.** Comprimentos de onda de absorção e emissão máximos e rendimento quântico em filme de quartzo.

## LISTA DE ABREVIATURAS

CLs = Cristais Líquidos

CLLs = Cristais Líquidos liotrópicos

CLTs = Cristais Líquidos termotrópicos

MOLP = Microscopia óptica de luz polarizada

DSC = Calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry)

DRX = Difração de raio-X

N = Nemática

C = Colestérica

Sm = Esmética

Col = Mesofase colunar

Col<sub>r</sub> = Mesofase colunar retangular

Col<sub>h</sub> = Mesofase colunar hexagonal

Col<sub>ob</sub> = Mesofase colunar oblíqua

OLED = Diodo orgânico emissor de luz (organic light emitting diode)



OFET = Transistor orgânico de efeito de campo (Organic Field Effect Transistor)

HOMO = Orbital molecular mais alto ocupado (highest occupied molecular orbital)

LUMO = Orbital molecular mais baixo desocupado (lowest unoccupied molecular orbital)

S = Singlete

T = Triplete

BTZ = Benzotriazol

BOD = Benzoxadiazol

BTD = Benzotiadiazol

TGA = Análises termogravimétricas

CR = Estado cristalino

I = Estado isotrópico

D = Doador

A = Aceptor

## RESUMO

Foi feita a caracterização térmica, mesomórfica e fotofísica de nove moléculas com estrutura doadora- $\pi$ -aceptora com possíveis comportamento de cristais líquidos, que variam entre si no tamanho da cadeia alquílica lateral e no heterociclo central, sendo que os estudados foram benzotriazol, benzoxadiazol e benzotiadiazol. Foram identificadas mesofases em todos os compostos e estas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios x. Foi possível modular a estabilidade das mesofases alterando o comprimento das cadeias laterais, sendo que as cadeias mais compridas tenderam à aniquilação das mesofases nemáticas e formação das mesofases esmélicas. A série de benzotriazol foi a que apresentou o menor nível de ordenamento molecular e o maior band gap devido às suas propriedades eletrônicas. As séries de benzoxadiazol e benzotiadiazol mostraram características fotofísicas similares entre si. Os compostos inéditos caracterizados são estáveis para temperaturas acima dos 360°C, são materiais emissores de luz e com rendimento quântico em filme acima dos 40%, indicando que são promissores em futuros estudos de optoeletrônica orgânica.

*Palavras-chave: cristal líquido, caracterização, benzotiadiazóis, benzoxadiazóis, benzotriazóis*

## **1 Introdução**

Moléculas que apresentam propriedades líquido cristalinas vêm sendo estudadas nas últimas décadas pelo seu conjunto de características únicas que aliam a fluidez dos líquidos com a ordem molecular dos sólidos. A incorporação da luminescência com eficiente transporte de cargas permite o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como diodos orgânicos emissores de luz, células solares orgânicas e transistores orgânicos, visando telas de computadores e televisores mais sustentáveis e com propriedades inéditas. O diferencial dos cristais líquidos é a possibilidade de modificar e controlar a ordem molecular e com isso otimizar as suas propriedades ópticas e elétricas. Por essa ser uma área de pesquisa que se desenvolveu recentemente, ainda há bastante espaço para novos estudos.

Esse trabalho visa a caracterização fotofísica de 9 moléculas líquido cristalinas baseadas nos heterociclos benzotriazol, benzoxadiazol e benzotiodiazol, com variações no tamanho da cadeia alquílica lateral. Com o estudo será possível correlacionar, separadamente, o efeito do comprimento da cadeia e do heteroátomo nas características físico-químicas das moléculas a fim de contribuir para com o conhecimento já existente na literatura sobre cristais líquidos e facilitar o planejamento de futuras sínteses mais objetivas e, assim, ambientalmente amigáveis que visem o desenvolvimento de novas tecnologias no âmbito da optoeletrônica orgânica.

## **2 Revisão da literatura**

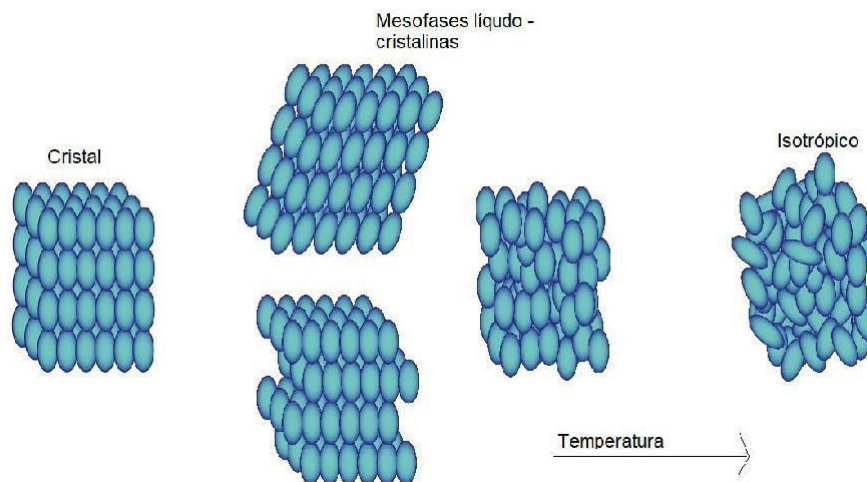
### **2.1 Cristais líquidos**

Em 1888, o químico austríaco Friedrich Reinitzer reportou propriedades curiosas que ele encontrou ao estudar moléculas derivadas do colesterol. Elas apresentavam dois pontos de fusão e, através de trocas de cartas com o físico Otto Lehmann, também percebeu que os derivados também eram capazes de desviar o plano da luz polarizada <sup>1</sup>.

Lehmann cunhou o termo “cristal líquido” e continuou a investigá-los. Com o conhecimento de cristalografia e técnicas de microscopia, Lehmann concluiu que esses materiais, em uma dada faixa de temperatura, que possuam características de sólidos fluidos <sup>2</sup>. Apesar dos avanços, os cristais líquidos só ganharam popularidade após a segunda guerra mundial, alcançando grande importância nos estudos de desenvolvimento de displays eletrônicos.

As evidentes propriedades distintas entre sólidos cristalinos e líquidos se dão devido aos diferentes graus de ordem entre suas moléculas. Na fase sólida há um ordenamento tanto posicional quanto orientacional, ou seja, suas moléculas ocupam espaços específicos no retículo cristalino e com uma orientação definida. Essa organização não é presente em líquidos, no sentido em que não é possível expressar a probabilidade de encontrar um padrão entre as moléculas que compõem a fase líquida.<sup>3</sup>

Existem estados da matéria, ditos mesofases, que se encontram entre essa dicotomia de líquidos e cristais. As moléculas que as apresentam são classificadas como cristais líquidos ou mesógenos. Nas mesofases, as moléculas se difundem tão livremente como no estado líquido, mas ainda mantendo uma preferência orientacional e, ocasionalmente, posicional.



**Figura 1** - Representação esquemática da organização molecular do estado cristalino, mesofásico e isotrópico.

O calor latente de transição entre o estado sólido e o líquido cristalino é da ordem de 250 J/g enquanto a energia absorvida para a mesofase se transformar na forma isotrópica é geralmente bem menor, da ordem de de 5 J/g<sup>4</sup>, valores estes que mostram que grande parte da ordem do sistema é perdida durante a transição, mas a que se mantém é suficiente para alterar as propriedades mecânicas, ópticas e eletromagnéticas.

Os cristais líquidos (CL) são subdivididos em duas grandes classes: os liotrópicos e os termotrópicos, dependendo dos fatores que afetam a transição para as mesofases.

### **2.1.1 Cristais líquidos liotrópicos**

Cristais líquidos liotrópicos (CLL) se originam da auto-organização de moléculas anfifílicas, as quais apresentam uma extremidade hidrofílica e a outra hidrofóbica. Quando dispersas em solventes polares ou apolares e acima de uma concentração crítica, formam estruturas ordenadas chamadas de micelas. As transições entre as fases líquido cristalino dependem, além da temperatura, da concentração dos componentes na mistura e da pressão<sup>5</sup>.

Os tipos de CLL mais estudados são os lamelares, cúbico bicontínuos, hexagonais e micelares cúbicos<sup>6</sup>.

### **2.1.2 Cristais líquidos termotrópicos**

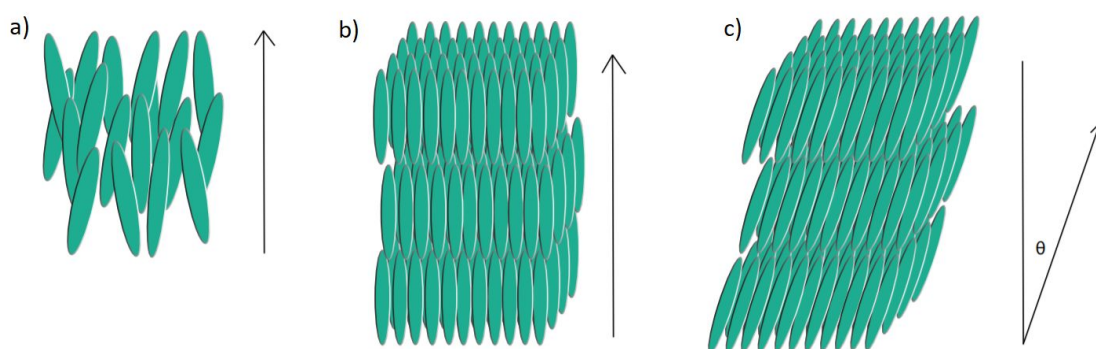
Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são compostos por moléculas orgânicas e o seu comportamento mesomórfico depende principalmente da variação da temperatura. Na maioria dos casos, as transições de fases são observadas tanto durante o aquecimento quanto o resfriamento e o tipo de mesofase pode ser caracterizada visualmente pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raios X (XRD) também são essenciais para a caracterização das propriedades térmicas e estruturais de CLs inéditos.

A anisotropia molecular é essencial para a existência de mesofases nos CLTs. As duas principais classes de CLT são os calamíticos e discóticos e diferem entre si pela forma molecular.

#### **2.1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos**

Cristais líquidos que têm uma estrutura alongada, semelhante com a de um bastão, são classificados como calamíticos. A rigidez da molécula, pelo menos em seu centro, é essencial para permitir interações que favorecem o seu alinhamento e uma forma de isso ser alcançado são cadeias laterais flexíveis unidas por grupos centrais rígidos <sup>7</sup>.

As possíveis mesofases dos CLTs calamíticos são nemáticas (N), colestéricas (C) e esmélicas (Sm). A figura 2 mostra representações esquemáticas de alguns cristais líquidos calamíticos.



**Figura 2** - Representação esquemática das mesofases calamíticas **a)** Mesofase nemática (N) **b)** Mesofase esmélica A (SmA) **c)** Mesofase esmélica c (SmC).

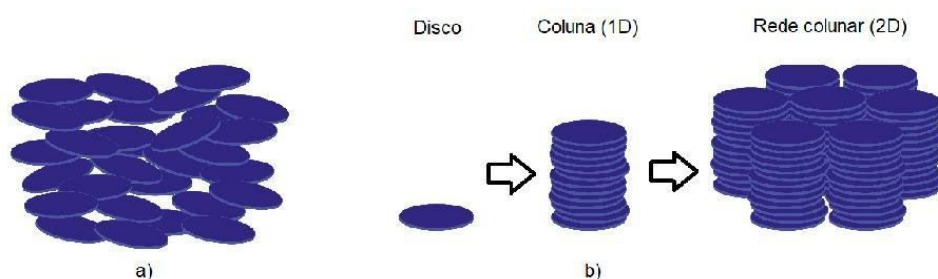
A fase nemática se trata de um líquido elástico unidimensionalmente ordenado em que as moléculas têm uma orientação preferencial mas não há um ordenamento espacial de longo alcance. As moléculas tendem a se organizar com seus eixos mais compridos paralelos entre si e têm liberdade de rotação <sup>8</sup>.

Na fase colestérica, ou nemática quiral, finas camadas de cristais líquidos com mesofase do tipo nemática são empilhadas com o eixo orientacional deslocado, proporcionando uma organização helicoidal. Essa estrutura particular proporciona à essa mesofase características ópticas únicas. Ela possui esse nome pois as primeiras moléculas dessa classe descobertas eram derivados do colesterol <sup>9</sup>.

A mesofase esméctica se organiza em camadas em que há uma modulação periódica da densidade de massa ao longo de uma direção espacial fazendo com que apresente comportamento cristalino em uma direção e isotrópico nas outras duas. Elas podem ser mais especificamente classificadas como SmA, SmB, SmC, ... SmK dependendo da extensão do ordenamento espacial do centro de massa das moléculas e da inclinação do eixo molecular em relação ao plano das camadas <sup>10</sup>.

### 2.1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos discóticos

Em 1977 foram descobertos os CLTs discóticos no Instituto de Pesquisa Raman por Chandrasekhar e outros pesquisadores <sup>11</sup>, que observaram comportamento mesofásico em moléculas com geometria do tipo disco, com um centro rígido e cadeias laterais com mais graus de liberdade. As mesofases encontradas são nemática discótica e colunar (figura 3) e, diferentemente dos CLTs calamíticos, os CLTs discóticos raramente apresentam mais de uma mesofase na mesma molécula.



**Figura 3** - Representação esquemática das mesofases discóticas: **a)** Mesofase nemática discótica (N<sub>D</sub>) **b)** Mesofase colunar (Col).

Na mesofase nemática discótica as moléculas possuem ordem orientacional, mas não apresentam ordem posicional de longo alcance, estando alinhadas, em média, paralelas entre si.

Nas mesofases colunares, as moléculas se posicionam umas sobre as outras formando colunas devido às interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os centros que se organizam formando redes bidimensionais. Elas podem ser classificadas como retangulares ( $Col_r$ ), hexagonais ( $Col_h$ ), oblíqua ( $Col_{ob}$ ), entre outros, dependendo da ordem no empacotamento intercolunar e da simetria da rede bidimensional, sendo a mesofase  $Col_h$  a mais comumente encontrada.

### **2.1.2.3 Cristais líquidos termotrópicos não convencionais**

Cristais líquidos que não se encaixam na categoria de calamíticos ou discóticos são considerados como não convencionais. Moléculas que se encaixam nessa classe são as que juntam a anisotropia e a anfifilicidade em uma só, podendo apresentar características mistas de CLs liotrópicos e termotrópicos <sup>12</sup>.

Cristais líquidos não convencionais se organizam de uma forma supramolecular ou supermolecular. Uma estrutura supramolecular é formada pela associação de diferentes mesógenos por interações secundárias como empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , interações doador-aceptor, associação eletrostática, etc <sup>13</sup>.

### **2.1.3 Cristais líquidos na optoeletrônica orgânica**

Compostos inorgânicos já foram considerados a única classe de compostos aptos para aplicação na optoeletrônica apesar das propriedades elétricas de moléculas orgânicas, como o antraceno, já serem conhecidas desde o início do século 20.

O interesse na área da pesquisa da optoeletrônica orgânica se intensificou nos últimos 20 anos com a descoberta da eletroluminescência em cristais moleculares e polímero condutores, que rendeu o prêmio Nobel de química em 2000. Semicondutores orgânicos podem ser aplicados em dispositivos como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células solares orgânicas (OPV) e transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs)

Na área das células fotovoltaicas, os dispositivos de silício comandam a indústria mas a pesquisa com aplicação de moléculas orgânicas vem ganhando



espaço. Isso se dá pelo baixo preço de manufatura, a facilidade de modificação molecular via síntese orgânica e a possibilidade de dispositivos flexíveis <sup>14</sup>. Os desafios que têm de ser superados pela academia são, entre outros, o elevado band-gap óptico de aproximadamente 2eV, que limita a espessura da camada ativa do dispositivo, e a estabilidade reduzida <sup>15</sup>.

Para semicondutores moleculares é desejável um centro rígido e planar que facilite as interações  $\pi$ - $\pi$  e cadeias laterais que modulem a solubilidade do composto <sup>16</sup>. Cristais líquidos possuem tais características. CL discóticos são semicondutores unidimensionais devido a sua anisotropia de empacotamento colunar e apresentam valores elevados de transporte de cargas, mas a sua dificuldade de alinhamento abre espaço para os CL calamíticos que, apesar de serem mais fluidos e mais fáceis de indução ao alinhamento, ainda são pouco explorados <sup>17</sup>.

## 2.2 Luminescência

O termo luminescência foi cunhado pelo cientista alemão Eilhard Wiedemann em 1888 para distinguir a luz 'fria' emitida por certos materiais da incandescência advinda de altas temperaturas <sup>18</sup>. Atualmente ele é definido como a espontânea emissão de radiação de uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu meio.

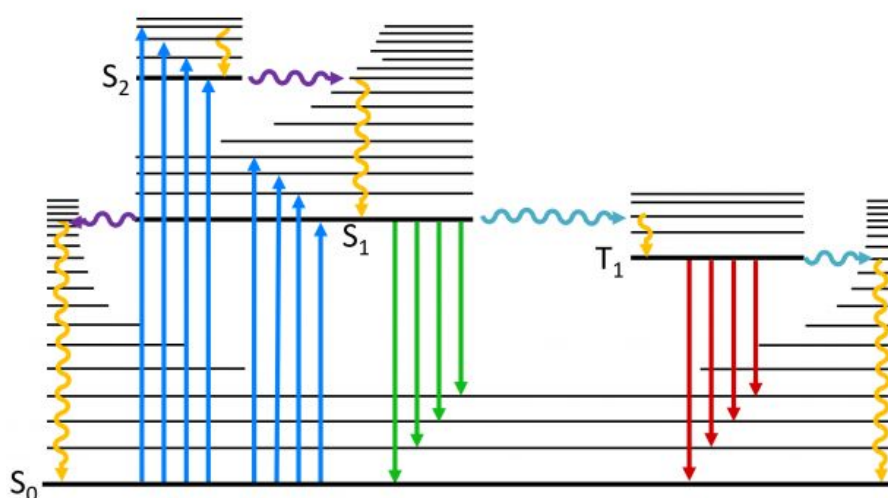
A luminescência pode ter diversas origens; na quimiluminescência, uma reação química é responsável pela emissão de luz, na eletroluminescência, o material emite a partir da aplicação de uma diferença de potencial elétrico e a fotoluminescência ocorre após a absorção de fótons pela espécie emissora.

Em compostos orgânicos, a fotoluminescência está relacionada à absorção de um fóton que resulta na excitação de um elétron do orbital fundamental para um orbital não ocupado. Os orbitais envolvidos nesse processo são chamados de HOMO (orbital de maior energia ocupado) e o LUMO (orbital de menor energia desocupado).

O diagrama de Jablonski (figura 4) nos auxilia a compreender os possíveis mecanismos de excitação eletrônica. Quando um elétron em seu estado singlete fundamental ( $S_0$ ) é excitado ao receber energia, ele transita a outro nível energético ( $S_1$ ,  $S_2$ , etc) e, a partir desse ponto ele pode sofrer um processo de relaxação não-radiativa, pode retornar ao nível  $S_0$  liberando energia na forma de luz,

configurando o fenômeno de fluorescência, ou realizar um cruzamento intersistema para um estado tripleto (T), de onde é possível que ele ainda retorne ao  $S_0$  de forma não-radiativa ou radioativa ou que retorne a um estado singlete excitado e emita luz ao se relaxar. A fosforescência é definida como a luz emitida a partir do estado tripleto de menor energia  $T_1$  e a fluorescência atrasada é a emissão do  $S_1$  após sofrer o cruzamento intersistema reverso do tripleto para o singlete.

Um dos métodos de diferenciar processos de fluorescência e fosforescência e com o estudo de seus tempos de vida do estado excitado. A fluorescência é um processo mais rápido com um tempo de meia vida da ordem de  $10^{-9}$  s<sup>19</sup> enquanto a emissão na forma da fosforescência pode durar de  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  s<sup>20</sup>.



**Figura 4** - Diagrama de Jablonski

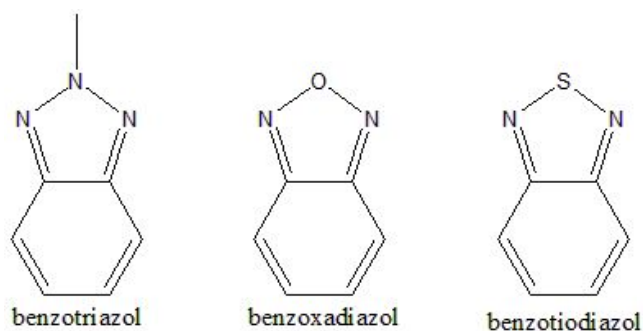
### 2.3 Heterociclos

Heterociclos são amplamente usados como centros rígidos na síntese de cristais líquidos. Eles são capazes de alterar características das moléculas, tais como estabilidade térmica, ângulo de ligação, momento de dipolo e empacotamento macromolecular<sup>21</sup>.

A incorporação de heteroátomos também afeta as mesofases e propriedades dos cristais líquidos pela diferença da eletroafinidade e de tamanho entre átomos, como de nitrogênio, oxigênio e enxofre em relação ao átomo de carbono.

As moléculas aplicadas nesse estudo têm como constituintes os centros heterocíclicos benzotriazol (BTZ), benzoxadiazol (BOD) e benzotiadiazol (BTD) (estruturas representadas na figura 5). Os benzotriazóis e benzotiadiazóis são

grupos aceptores de densidade eletrônica com baixo band gap e alta fluorescência, amplamente usados em estudos de células solares orgânicas do tipo D- $\pi$ -A<sup>22,23</sup>. Os benzoxadiazóis são mais eletronegativos pela presença do átomo de oxigênio e seus derivados são aplicados como fluoróforos para marcação na análise de aminoácidos e peptídeos e detecção de metais pesados<sup>24</sup>.



**Figura 5** - Estrutura dos heterociclos estudados.

## 2.4 Medidas fotofísicas

Na técnica da espectroscopia de absorção UV-Vis um feixe de luz que abrange o espectro eletromagnético do ultravioleta ao visível é incidido sobre a amostra a ser investigada. Um detector capta a luz transmitida a fim de determinar o espectro de absorção da amostra, a partir do qual é possível determinar o gap óptico de energia associado a diferença entre os níveis HOMO e LUMO.

Informações sobre a fluorescência de moléculas são auferidas por espectros de emissão, em que um detector captura a luz emitida após excitação com luz no comprimento de onda da região de absorção determinada previamente. Espectros de emissão são dependentes da estrutura química dos compostos emissores e do solvente utilizado na medida<sup>25</sup>.

O rendimento quântico absoluto de luminescência de um material é a razão entre a quantidade de seus fótons emitidos pelos fótons absorvidos e está associado a transição radioativa e ao tempo de vida do estado excitado<sup>26</sup>. Esse é um parâmetro de importância no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz pois afeta diretamente a eficiência do mesmo.

## **2.5 Medidas mesomórficas**

Com o auxílio de certas técnicas e conhecimento sobre elas é possível identificar o comportamento mesomórfico de cristais líquidos e saber com certa clareza quais tipos de mesofases o CL possui.

Com um microscópio óptica de luz polarizada (MOLP) acoplado a uma chapa de aquecimento são obtidas imagens dos compostos em diferentes temperaturas e, comparando-as com imagens da literatura, é possível identificar qual a mesofase que o material possui. Ela funciona com cristais líquidos já que esta classe de composto apresenta um fenômeno chamado de birrefringência, que altera o plano da luz polarizada e, quando uma pequena quantidade de CL é observada sob um MOLP com os filtros polarizadores cruzados, é formada uma textura devido à defasagem nas componentes do campo elétrico da luz. Entretanto, essa é uma análise subjetiva já que depende da interpretação visual do pesquisador e é importante complementá-la.

Uma opção que afere com mais exatidão a mesomorfia de um cristal líquido que apresentam ordem posicional de longo alcance é a difração de raios x (DRX). Ondas de raios x são elasticamente espalhadas por elétrons quando emitidas em uma amostra e sofrem interferências construtivas e destrutivas dos espalhamentos de elétrons vizinhos, resultando em um padrão de difração que pode ser convertido em informações sobre o mesomorfismo e a organização molecular do material com auxílio de tratamento matemático <sup>27</sup>.

### **2.5.1 Difração de raios X (DRX) em cristais líquidos**

Em um espectro de DRX típico do CLs é analisado em função do ângulo das reflexões de Bragg ( $2\theta$ ). A razão entre os picos na região de baixo ângulo ( $2\theta \sim 3^\circ$ ) está relacionada à distância entre os planos moleculares e quanto maior a intensidade dos sinais e o número de picos secundários, maior é a indicação de organização da mesofase com uma distância de propagação maior. Em uma mesofase esméctica, a razão entre os picos resulta em um número inteiro. Picos largos na região de alto ângulo ( $2\theta \sim 20-25^\circ$ ) indicam a distância lateral entre moléculas dentro das camadas esmécticas.

## **2.6 Medidas térmicas**

Ao se estudar um material inédito, especialmente quando se tem a intenção de aplicá-lo em um dispositivo, é necessário saber com precisão as temperaturas nas quais o composto sofre transições e até que temperatura ele é estável.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que mede a variação de energia de um composto quando submetido ao aquecimento ou resfriamento em comparação à uma substância de referência submetida às mesmas condições. O resultado é obtido em forma de um termograma, que se trata de um gráfico em que o eixo x se refere à temperatura e o eixo y ao fluxo de calor do sistema.

Na análise termogravimétrica (TGA) é feito o monitoramento da massa de uma amostra em função da temperatura aplicada. Com ela é possível determinar a estabilidade térmica de materiais.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Realizar um estudo detalhado de 3 séries de cristais líquidos baseados nos centros benzotriazol, benzoxadiazol e benzotiadiazol, com objetivo de entender a influência destes centros nas propriedades mesomórficas, e especialmente nas propriedades fotofísicas, para encontrar o melhor sistema para aplicações em dispositivos optoeletrônicos como OLEDs, OPVs e OFETs.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Identificar o comportamento líquido-cristalinos e as transições sofridas pelos compostos estudados.
- Analisar a influência da estrutura molecular nos fenômenos fotofísicos de absorção e emissão.
- Correlacionar os dados experimentais com o ordenamento molecular dos cristais líquidos estudados.
- Comparar os resultados com os já publicados para séries de moléculas similares para identificar a influência da estrutura molecular nas propriedades mesomórfica e fotofísicas, visando aplicações.

## 4 Material e métodos

### 4.1 Cristais líquidos

O estudo será feito com 3 séries de cristais líquidos termotrópicos calamíticos (figura 6) com variação do heterociclo da porção rígida da molécula e do tamanho da cadeia alquílica lateral, totalizando 9 moléculas, como mostra a figura 5. Estas moléculas são inéditas e foram sintetizadas pelo grupo do Prof. André A. Vieira, do Laboratório de Síntese de Materiais Funcionais da Universidade Federal da Bahia. Na tabela 1 encontra-se a nomenclatura utilizada ao longo do trabalho.

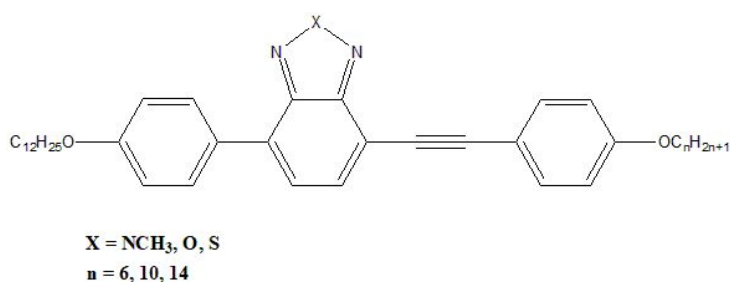


Figura 6 - Estrutura das moléculas líquido-cristalinas estudadas.

X →	NCH <sub>3</sub>	O	S
n ↓			
6	BTZ6	BOD6	BTD6
10	BTZ10	BOD10	BTD10
14	BTZ14	BOD14	BTD14

Tabela 1 - Nomenclatura dos materiais estudados

Inicialmente, as moléculas serão caracterizadas nas suas propriedades mesomórficas, a partir do MOLP, raios X e DSC, para com isso determinar o diagrama de fases de cada e verificar a influência da variação destes grupos.

As propriedades fotofísicas seguem em solução. O fator principal é identificar o comportamento das bandas de absorção e de emissão das moléculas. A medida de rendimento quântico é essencial para determinar a eficiência da emissão dos compostos. Para a medida de absorção foram adicionados 2µL de uma solução 10 mg/mL em clorofórmio dos CLs a uma cubeta de vidro contendo 2 mL de

clorofórmio. A cubeta com a mesma solução descrita acima foi utilizada para obtenção dos espectros de emissão. O comprimento de onda de excitação utilizado na medida de emissão foi o comprimento de onda máximo obtido na absorção.

O próximo passo é investigar as propriedades fotofísicas dos materiais na forma de filme fino, pois assim serão aplicados em dispositivos optoeletrônicos. As medidas de absorção e emissão foram feitas com o feixe óptico do equipamento passando pelo filme e para o rendimento quântico foi utilizada uma esfera integradora.

#### **4.2 Instrumentação e reagentes**

Todos os solventes utilizados para esse trabalho serão obtidos de fontes comerciais e empregados sem purificação prévia. Para fabricação dos filmes finos será empregada a técnica de spin-coating a uma velocidade de 2000 rpm durante 30 segundos com 100µL de uma solução dos CLs a uma concentração de 10 mg/mL.

Para a caracterização das mesofases líquido-cristalinas será utilizado o microscópio óptico da marca Olympus modelo BX50 , bem como o DSC da marca TA Instruments modelo DSC Q2000.

Três medidas serão empregadas para um estudo fotofísico completo em solução e em filme: absorção, emissão e rendimento quântico. O espectrofotômetro OceanOptics USB4000 será utilizado para obter os espectros de absorção. Para os espectros de fluorescência será utilizado equipamento da marca Hitachi modelo F-7000 e os valores de rendimento quântico serão avaliados com equipamento da marca Hamamatsu modelo PMA-12 e uma esfera integradora

#### **4.3 Segurança no laboratório**

Trabalhadores e estudantes de laboratórios químicas devem se atentar aos perigos intrínsecos de laboratórios, sejam acidentes que podem causar mutilações ou o problema dado pela exposição de produtos químicos, como reagentes, solventes ou produtos de reações. Dentre os principais acidentes e intoxicações no laboratório, pode-se citar: exposição a agentes agressivos ou tóxicos, lesões com produtos cáusticos e corrosivos, queimaduras com produtos inflamáveis, acidentes com vidrarias e materiais cortantes, acidentes com equipamentos elétricos e problemas de exposição a radiações. O conhecimento dos riscos, atenção, destreza



e respeito às regras de segurança são ações que podem diminuir a probabilidade de acidente, tornando o ambiente de trabalho e estudo mais seguro.

Durante a realização de experimentos é sempre feito o uso de equipamentos de proteção individual, composto de jaleco, luvas e máscara, quando necessário. Além disso, o laboratório é equipado com capelas de exaustão e extintores de incêndio para maior segurança dos seus ocupantes.

#### **4.4 Descarte e tratamento de resíduos**

Os resíduos gerados são separados em sólidos e líquidos e os líquidos são ainda subdivididos em resíduos aquosos, solventes orgânicos e solventes halogenados e encaminhados à Gestão de Resíduos UFSC, responsável pelo seu descarte adequado.

As soluções empregadas nas limpezas das lâminas de vidro e quartzo são reutilizadas para lavagens posteriores para reduzir a quantidade de resíduos gerados durante a execução deste trabalho.

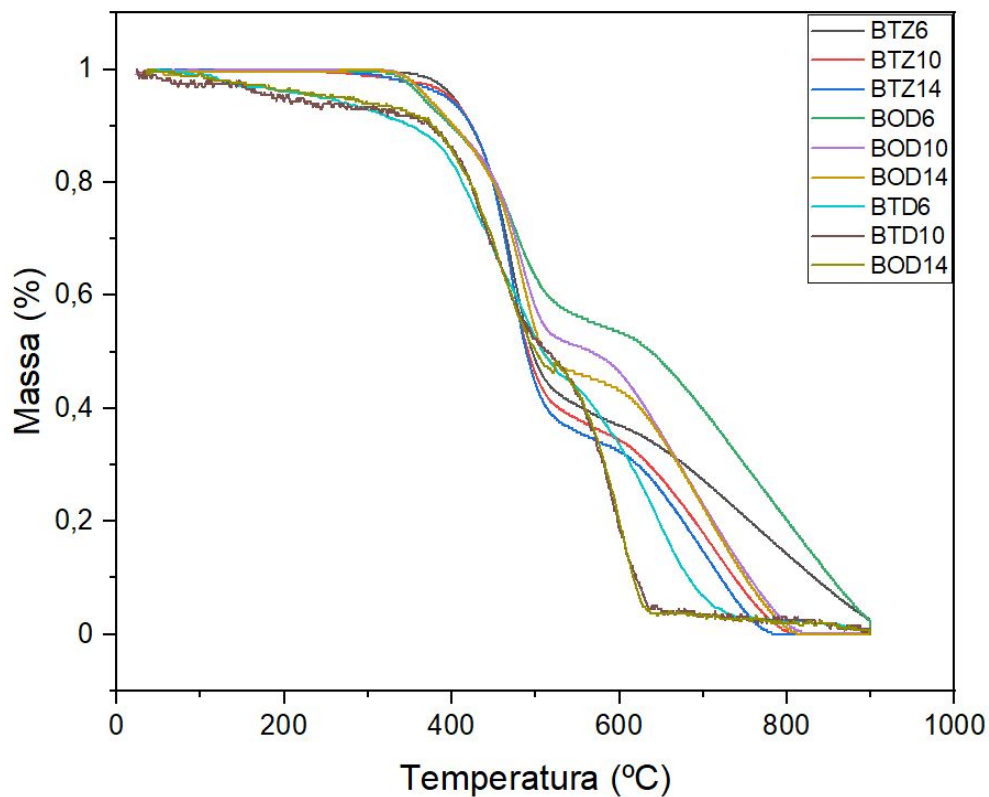
### **5 Resultados e discussão**

#### **5.1 Estudo térmico**

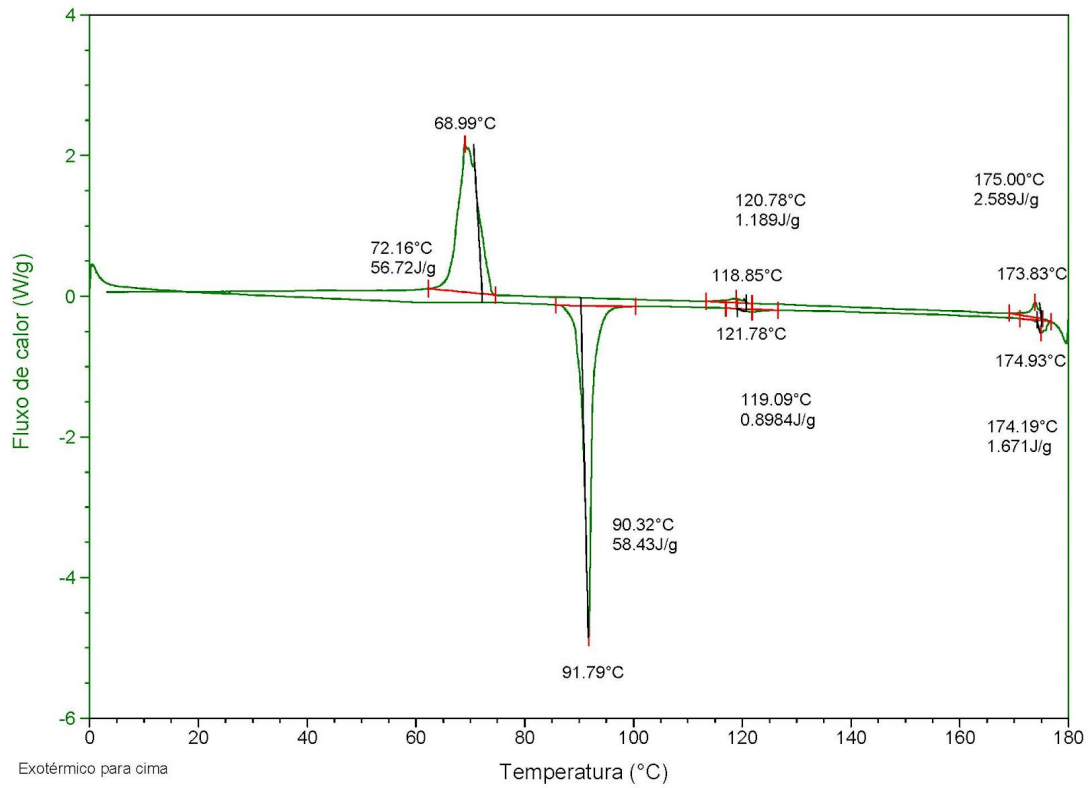
As temperaturas de transição foram aferidas com a técnica de DSC e a estabilidade térmica com a de TGA (tabela 2). As moléculas contendo o heterociclo BOD apresentou maior estabilidade térmica e as moléculas não apresentaram sinais de decomposição até atingirem elevadas temperaturas ( $> 360^{\circ}\text{C}$ ). A figura 7 mostra a curva de TGA para os compostos. As estabilidades aqui encontradas foram superiores às relatadas de uma série de cristais líquidos similares porém simétricos, ou seja, que possuem o mesmo ligante à direita e à esquerda do centro da moléculas. A série de BOD simétrica também foi a que apresentou a maior estabilidade térmica, mantendo sua massa até  $326^{\circ}\text{C}$ <sup>28</sup>.

O termograma do BOD6 (figura 8), referente ao segundo ciclo de aquecimento, possui três picos de transição sendo eles das transições Cr-SmC, SmC-N e N-I, respectivamente. As mesofases líquido-cristalinas foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada e no caso das mesofases esmétricas,

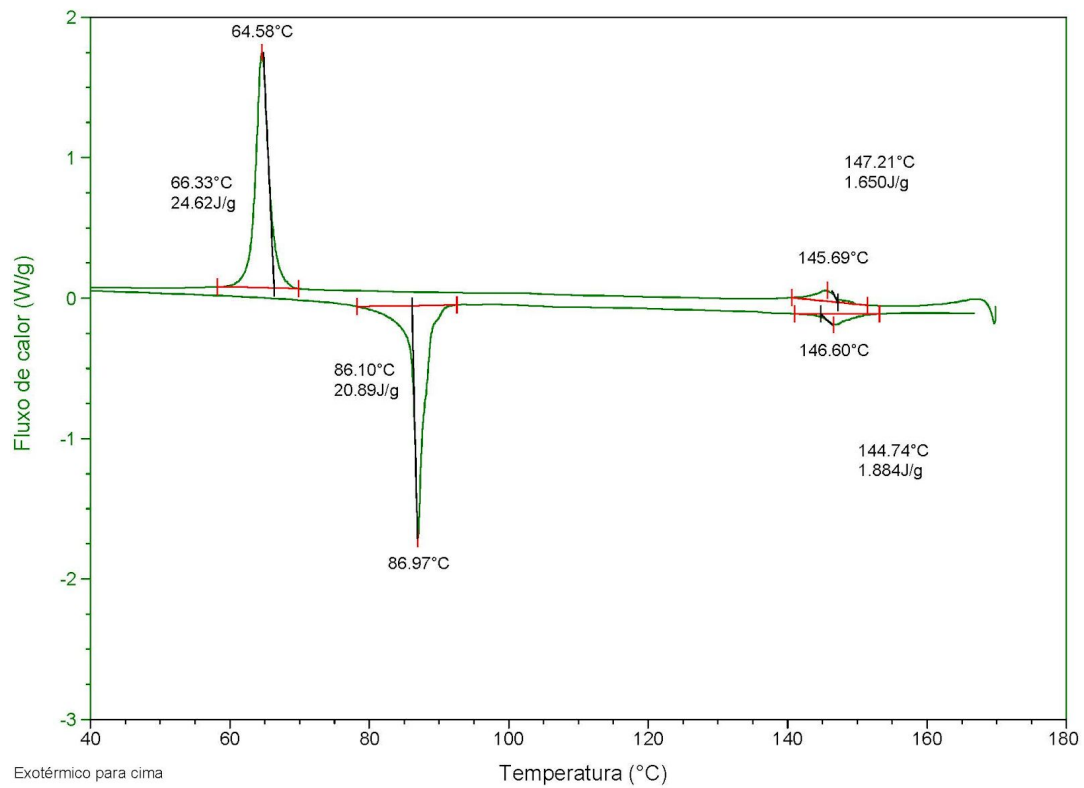
confirmadas por medidas de difração de raios-X. A transição do SmC para o N envolve liberação de energia associada à uma entalpia de 1,19 J/g, durante o aquecimento, mostrando que a mesofase nemática é menos energética e menos organizada que a esmética. O termograma do BTD6 (figura 9), também do segundo ciclo de aquecimento, é similar mas apresenta apenas duas transições já que o composto possui apenas a mesofase N. A transição Cr-N libera uma energia de 24,62 J/g, também durante o aquecimento, contra os 1,65 J/g liberados durante mudança para o estado isotrópico, ou seja, a mesofase possui mais similaridade organizacional com o estado líquido do que com o cristalino.



**Figura 7** - Curvas de TGA para os compostos estudados.



**Figura 8 - Termograma do BOD6.**



**Figura 9 - Termograma do BTD6.**

As mesofases líquido-cristalinas foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada e no caso das mesofases esméticas, confirmadas por medidas de difração de raios-X. A Figura 10 ilustra o comportamento mesomórfico dos compostos.

Percebe-se que a série contendo grupo benzoxadiazol (BOD) apresenta mesofase SmC enquanto a série do grupo benzotriazol (BTZ) apresenta mesofase SmA. A mesofase SmC apresenta maior organização molecular porque em compostos que apresentam ambas as mesofases a SmC ocorrem abaixo da SmA e, portanto, possível afirmar que o grupo BOD promove um ordenamento molecular maior. Para a série contendo grupo BOD, o aumento do tamanho da cadeia alquílica leva à ampliação da faixa de temperatura da mesofase SmC e reduz a faixa da mesofase nemática, indicando que o aumento das cadeias contribui para estabilizar a mesofase SmC em temperaturas maiores, com maior ordenamento molecular. Para a série do grupo BTZ que apresenta apenas a mesofase SmA, a faixa da mesma é aproximadamente na mesma região. Para a série do grupo benzotriazol (BTD) observa-se uma transição da existência da mesofase nemática para a SmC com o aumento do tamanho das cadeias alquílicas, também indicando que isso promove um aumento no ordenamento molecular.

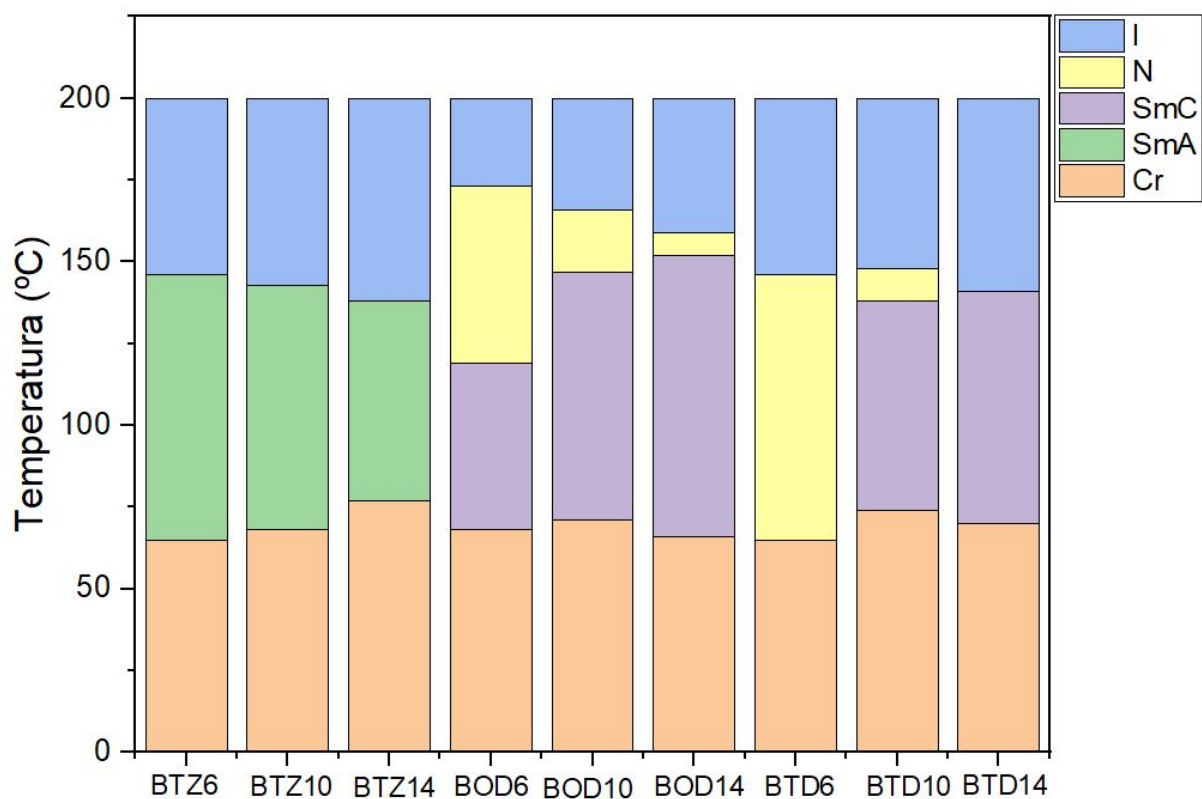


Figura 10 - Faixa de temperatura das mesofases identificadas nos compostos estudados.

Molécula	Transição	T <sub>Aquecimento</sub> (°C)	T <sub>Resfriamento</sub> (°C)	T <sub>Decomposição</sub> (°C)
BTZ6	Cr - SmA SmA - I	87 147	65 146	402
BTZ10	Cr - SmA SmA - I	74 144	68 143	398
BTZ14	Cr - SmA SmA - I	82 140	77 138	395
BOD6	Cr - SmC SmC - N N - I	92 122 175	68 119 173	366
BOD10	Cr - SmC SmC - N N - I	89 148 167	71 147 166	371
BOD14	Cr - SmC SmC - N N - I	94 153 160	66 152 159	372

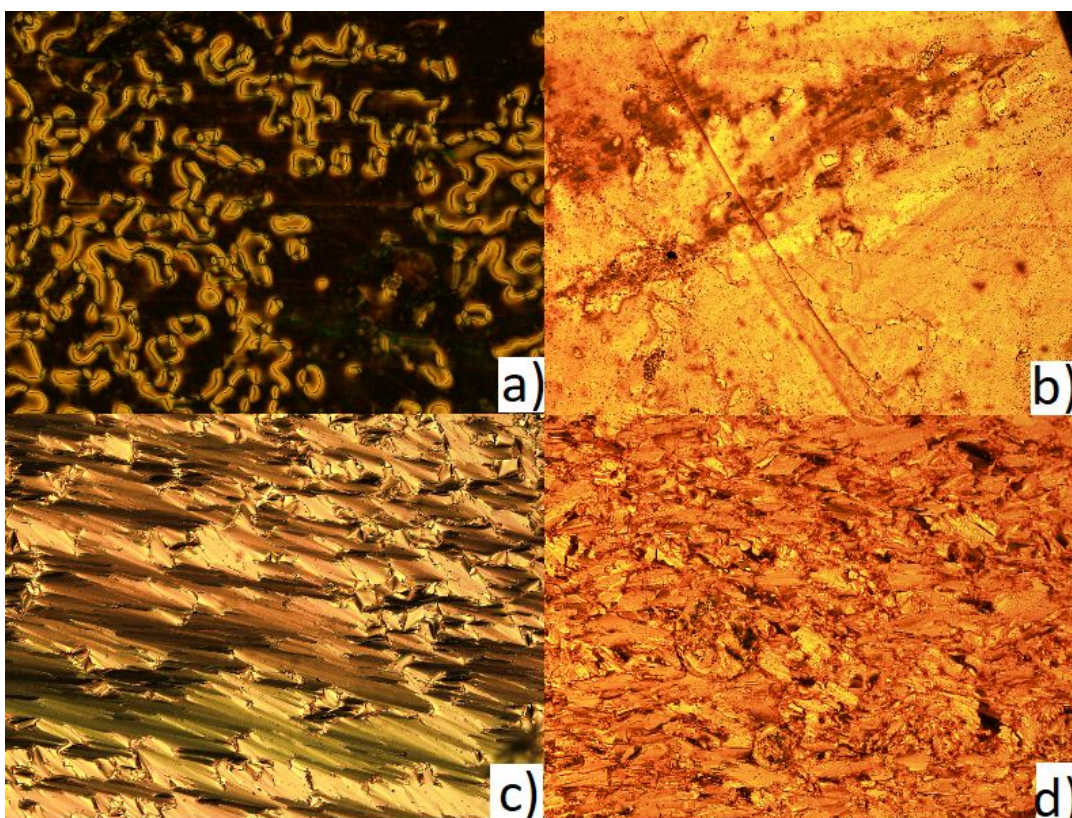
BTD6	Cr - N N - I	87 147	65 146	366
BTD10	Cr - SmC SmC - N N - I	97 138 148	74 138 148	390
BTD14	Cr - SmC SmC - I	96 142	70 141	388

**Tabela 2** - Dados de temperaturas de transições (técnica de DSC) e estabilidade térmica (técnica de TGA).

## 5.2 Estudo mesomórfico

As mesofases líquido-cristalinas foram identificadas por meio de imagens obtidas com um microscópio óptico de luz polarizada e comparando-as com texturas descritas na literatura.

A Figura 11 ilustra as mesofases nemáticas identificadas nos compostos BTD10 (a) e BOD6 (b) através das texturas características *schlieren* e mármore, respectivamente. As texturas *fan-shaped* da mesofase SmC a do composto BTZ6 e da SmC de BOD10 estão ilustradas em (c) e (d), respectivamente. Muitas vezes é difícil fazer a distinção entre as estruturas das mesofases SmA e SmC já que elas possuem o mesmo nível de ordenamento e a única diferença é o ângulo do vetor diretor em relação ao substrato <sup>29</sup>.



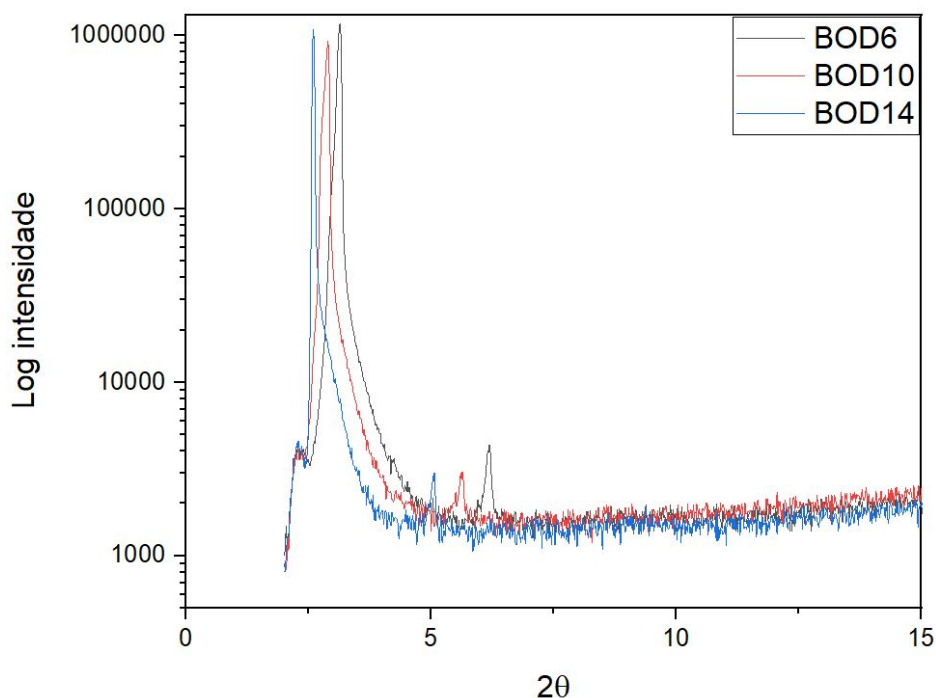
**Figura 11** - Imagens de microscopia óptica de luz polarizada capturadas a partir do resfriamento do isotrópico. **a)** Schlieren da mesofase nemática de BTD10 a 147°C, **b)** Mármore da mesofase nemática de BOD6 a 169°C, **c)** SmA de BTZ6 a 127°C e **d)** SmC de BOD10 a 143°C.

As medidas de difração de raios X foram realizadas para comprovar a estrutura em camadas das mesofases esmétricas. Difrátogramas representativos estão dispostos na Figura 12 para as mesofases SmA dos BTZs e na figura 13 para as SmC dos BODs. Para mesofases esmétricas espera-se o aparecimento de um pico intenso na região de baixo ângulo ( $d_{001}$ ), o qual está associado à distância entre as camadas dos planos moleculares e pode ser comparado ao comprimento molecular. O segundo pico de menor intensidade ( $d_{002}$ ) representa a segunda ordem de difração e a razão  $d_{001}/d_{002}$  deve ser aproximadamente 2, como demonstra a Tabela 3. Como a única diferença entre as mesofases SmA e SmC é a inclinação do eixo molecular em relação ao plano das camadas para a SmC (enquanto que para a SmA o eixo se encontra perpendicular ao plano), os espectros de raios X são idênticos e não permite distingui-las.

Como esperado, a distância  $d_{001}$  aumenta com o comprimento da cadeia alquílica das moléculas. O comprimento molecular (L) foi estimado com o programa

ChemBio3D Ultra e os valores estão dispostos na Tabela 2. Para a mesofase SmA dos BTZs, a razão  $d_{001}/L \sim 1,0$  indica que existe uma pequena redução do tamanho molecular na mesofase, o que é esperado devido a conformações das cadeias alquílicas. Para os outros compostos que apresentam mesofase SmC, esta razão é menor, indicando que além da conformação das cadeias ocorre a inclinação (*tilt*) do eixo molecular em relação ao plano das camadas. O ângulo de *tilt* ( $\theta$ ) pode ser estimado com a equação  $\cos^{-1}(d_{001}/L)$  e está apresentado na Tabela 3 para os compostos que apresentam SmC, sendo que valores entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$  são típicos para estas mesofases. Ainda pode-se notar que os BODs apresentam uma inclinação maior que os BTDs, ou que a sua conformação molecular é maior.

Como a mesofase nemática não apresenta ordem posicional de longo alcance, não são observados picos de difração e, portanto, estas mesofases não foram investigadas. Como a molécula BTD6 possui apenas mesofase nemática, esta não foi caracterizada por difração de raios X.



**Figura 12-** Difratogramas de difração de raios X coletados em  $100^\circ\text{C}$  da SmC dos compostos BOD6, BOD10 e BOD14.



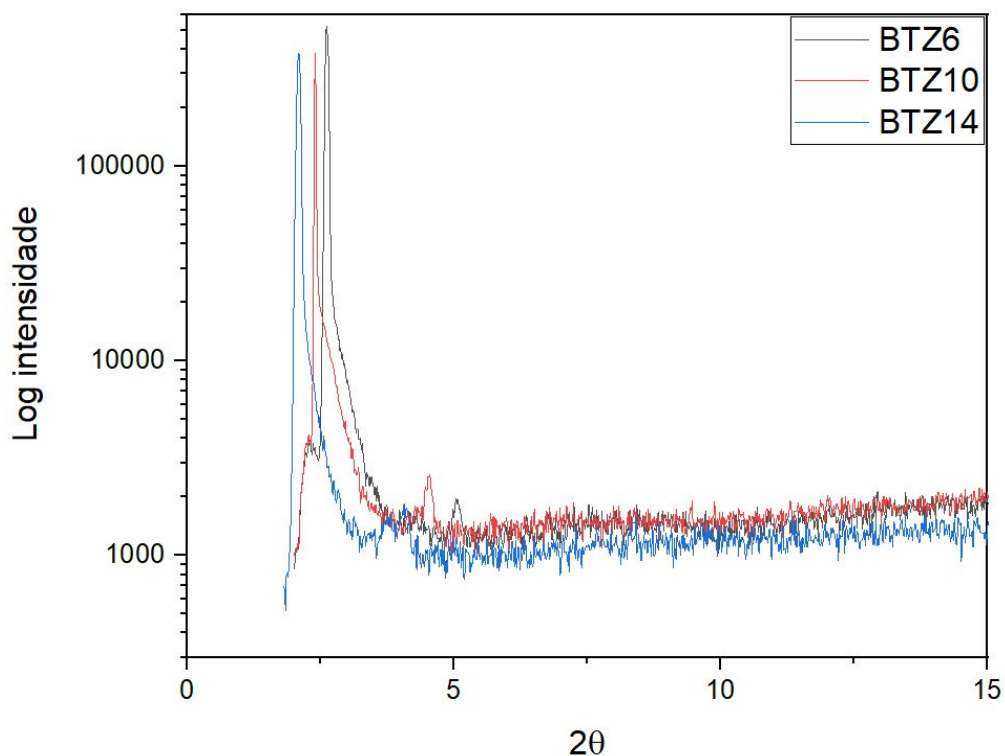


Figura 13 - Espectros de difração de Raio-X coletados em 120°C da SmC dos compostos BTZ6, BTZ10 e BTZ14.

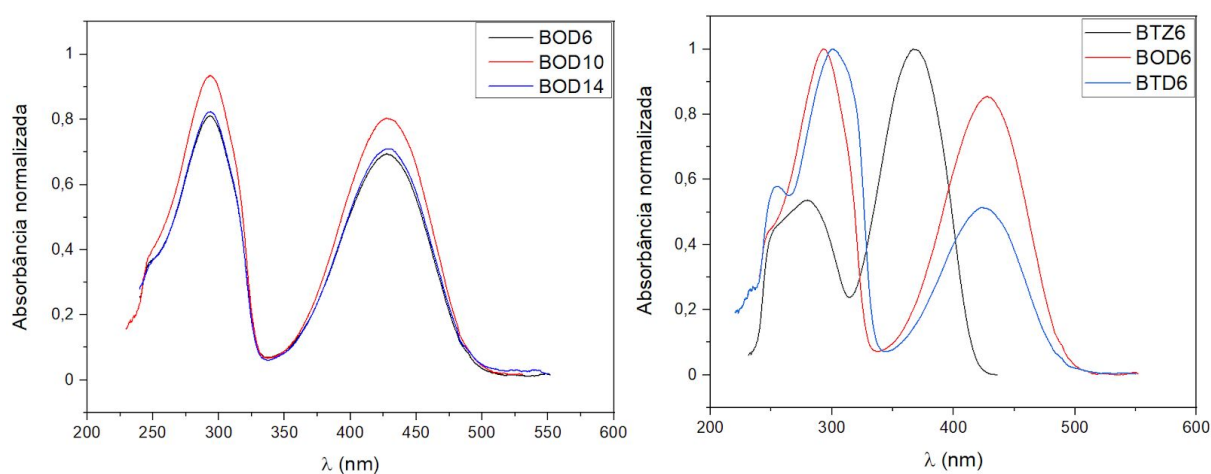
Composto	$d_{001}$ (Å)	$d_{002}$ (Å)	$d_{001}/d_{002}$	$L$ (Å) <sup>a</sup>	$d_{001}/L$	Ângulo <i>tilt</i> (°)
<b>BTZ6</b>	33,8	17,5	1,93	34.6	0.98	-
<b>BTZ10</b>	36,9	19,4	1,90	39.4	0.94	-
<b>BTZ14</b>	42,2	21,7	1,94	44.3	0.95	-
<b>BOD6</b>	22,1	14,3	1,96	34.6	0.81	35.9
<b>BOD10</b>	30,5	15,7	1,94	39.4	0.77	39.6
<b>BOD14</b>	34,1	17,4	1,96	44.3	0.77	39.6
<b>BTD6</b>	-	-	-	34.6	-	-
<b>BTD10</b>	32,6	16,9	1,93	39.4	0.83	33.9
<b>BTD14</b>	37,9	19,0	1,99	44.3	0.86	30,7

Tabela 3 - Dados de distância dos planos 001 e 002 extraídos dos espectros de difração de Raio-X.

### 5.3 Estudo fotofísico

Os nove CLs estudados possuem uma estrutura doadora- $\pi$ -aceptora, que é uma arquitetura comumente utilizada em pesquisas sobre materiais inéditos para aplicação em células solar orgânicas que é constituída por uma porção doadora (D) de densidade eletrônica e uma porção aceptora (A) unidas por uma ponte  $\pi$ . Ela é popular por possuir boas propriedades de transferência de carga intramolecular e bandas de absorção intensas e largas. O HOMO dessas moléculas costuma ser localizado no grupo doador e na ponte  $\pi$  enquanto o LUMO é presente na porção doadora e os níveis desses orbitais e, conseqüentemente, o band gap pode ser modificados por meio de design molecular. O heterociclo central é a porção A e os grupos laterais alquílicos são a D das moléculas aqui descritas <sup>30</sup>.

Os espectros de absorção em solução seguem o mesmo comportamento do presente na figura 14 entre os diferentes grupos, com uma banda menos energética entre 300 e 400 nm para a série BTZ e 350 nm e 500 nm para o BOD e BTZ. Em trabalho feito com moléculas similares, a banda ela foi atribuída à transição dos orbitais  $\pi - \pi^*$  do sistema eletrônico deslocalizado da porção heteroaromática <sup>31</sup>.



**Figura 14** - Espectros de absorção UV-Vis normalizados em solução de clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL. (a) BOD6, BOD10 e BOD14 e (b) BTZ6, BOD6 e BTZ6 em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

Na tabela 4 estão os dados fotofísicos de medidas realizadas em clorofórmio. O aumento da cadeia alquílica não modificou as bandas de absorção e emissão em solução e em fase sólida. Esse comportamento é esperado visto que os efeitos fotofísicos estão associados ao centro aromático conjugado, e já foi relatado para moléculas similares <sup>28</sup>. A partir da linha de interseção da banda de menor energia do espectro de absorção com a linha base foi obtido o valor do band gap óptico <sup>32</sup>.

O BTZ possui menos capacidade de receber densidade eletrônica do que o BOD e BTD pois o nitrogênio é um átomo com menor eletroafinidade e os elétrons do heteroátomo entram em ressonância com o sistema aromático, aumentando o nível energético do LUMO da molécula e conseqüentemente aumentando o band-gap <sup>33</sup>. Essa característica do BTZ explica também o deslocamento hipsocrômico das bandas de transferência de carga de absorção em solução da sua série em relação às demais moléculas.

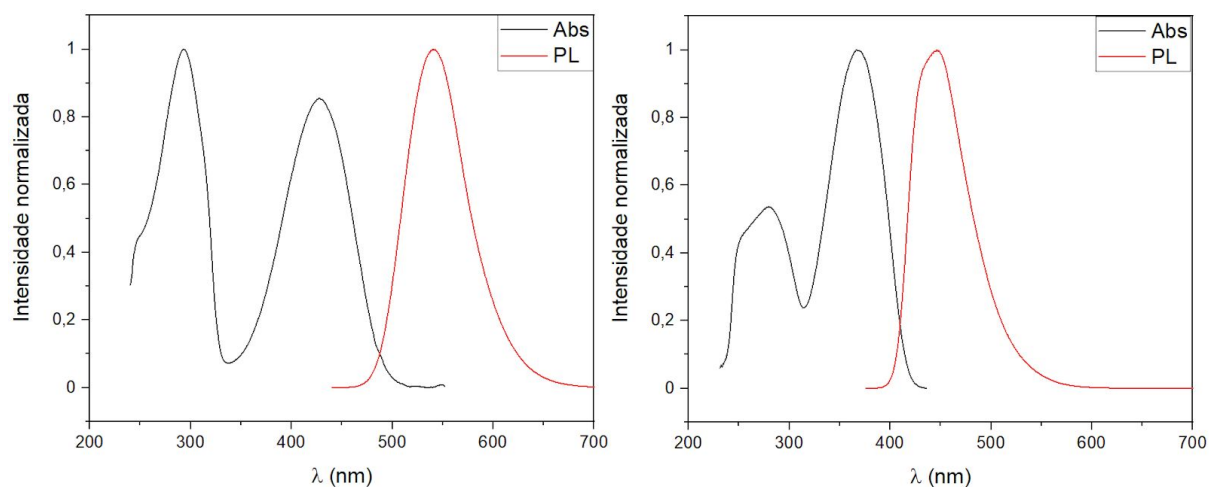
Não é observado um deslocamento do comprimento de onda de absorção quando o benzocalcogênio varia do BOD - 427 nm - para o BTD - 425 nm em solução. Esse não era o comportamento esperado pois compostos similares com o heteroátomo de enxofre apresentaram menor diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO, quando comparado com os de oxigênio, causando um desvio de absorção para o vermelho <sup>34</sup>. O comportamento previsto pode ser explicado pelo maior comprimento de ligação de átomos maiores, o que afeta a aromaticidade do sistema, desestabilizando o HOMO e diminuindo a energia do LUMO <sup>35</sup>.

CL	$\lambda_{\text{absorção}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{emissão}} / \text{nm}$	$\Delta\lambda / \text{nm}$	Bandgap <sub>ópt</sub> (eV)
<b>BTZ6</b>	366	446	80	2,98
<b>BTZ10</b>	366	443	77	2,97
<b>BTZ14</b>	368	445	77	2,97
<b>BOD6</b>	427	540	113	2,53
<b>BOD10</b>	427	541	114	2,51
<b>BOD14</b>	427	540	113	2,53
<b>BTD6</b>	425	542	117	2,55
<b>BTD10</b>	425	542	117	2,55

<b>BTD14</b>	426	543	117	-
--------------	-----	-----	-----	---

**Tabela 4** - Comprimentos de onda de absorção e emissão máximos, juntamente com o band gap óptico em solução de clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

O band gap foi obtido com o comprimento de onda referente à interseção entre a linha de base do espectro de absorção e a reta de maior inclinação da banda de absorção e substituindo esse valor na equação de Planck de modo a obter um valor em elétron-volt (eV). O band gap calculado para o BTZ foi cerca de 0,5 eV maior que os do BOD e BTD e isso pode ser explicado pelo teor acceptor reduzido do BTZ, o mesmo motivo pelo qual houve um deslocamento para maiores comprimentos de onda na absorção que foi mencionado anteriormente. Ao comparar os dados obtidos àqueles reportados para cristais líquidos similares porém simétricos, percebemos que não houve alteração nos comprimentos de onda relativos aos máximos de absorção e emissão, e eles apresentam a mesma cor de emissão entre si, mas houve uma supressão da mesofase SmC, que ocorre apenas quando as cadeias laterais possuem acima de 12 carbonos e os demais compostos possuem apenas a mesofase N. As séries aqui estudadas já apresentam fases SmA/ SmC com substituinte a partir de 6 carbonos.



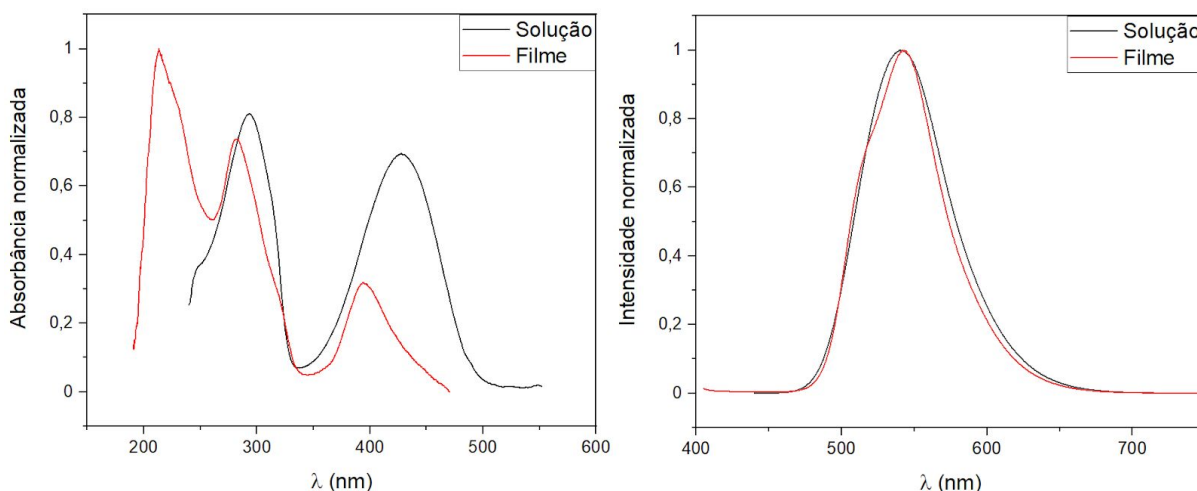
**Figura 15** - Espectro de absorção e emissão do BOD6 (direita) e BTZ6 (esquerda) em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL.

A Figura 15 ilustra o espectro de absorção e emissão para o composto BOD6 em solução, sendo que são representativos para os outros compostos desta série.

Os dados de absorção, emissão e rendimento quântico se encontram na tabela 5. A emissão dos compostos de BTZ foi mais energética, entre 443 nm e 446 nm e os compostos de BOD e BTD possuem os mesmos máximos de emissão, O = 540 nm e S = 543 nm. Como esperado, a emissão também não foi influenciada pelo tamanho da cadeia alquílica lateral. Já na emissão em filme é observado um desvio para o azul do BOD - 395 nm - para o BTD - 382 nm.

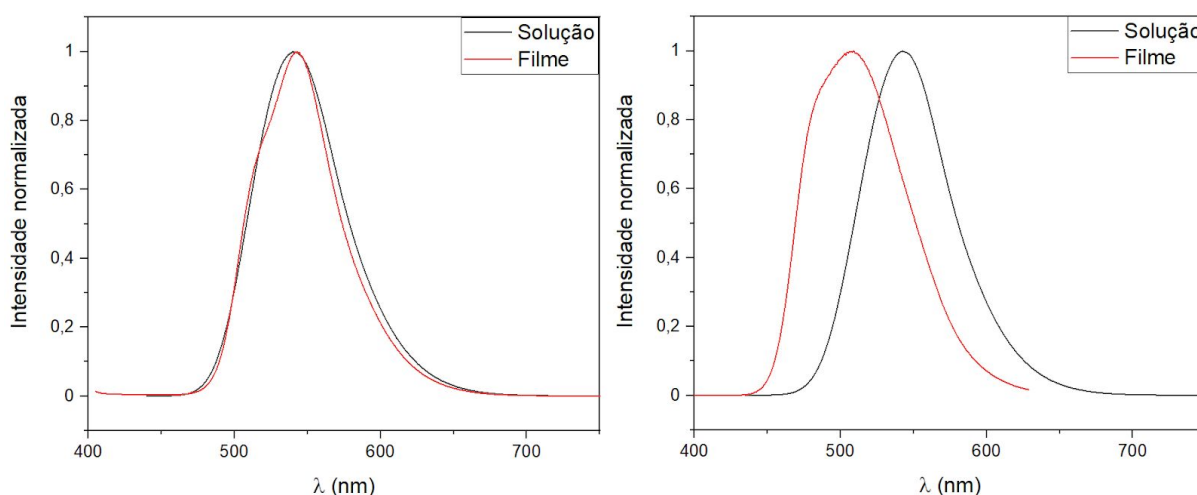
CL	$\lambda_{\text{absorção}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{emissão}} / \text{nm}$	$\Delta\lambda / \text{nm}$	$\Phi / \%$
<b>BTZ6</b>	339	455	116	68,5±4,1
<b>BTZ10</b>	336	451	115	45,3±1,5
<b>BTZ14</b>	335	453	118	50,9±0,6
<b>BOD6</b>	394	543	149	47,9±0,9
<b>BOD10</b>	395	552	157	50,2±1,8
<b>BOD14</b>	397	544	147	44,7±1,0
<b>BTD6</b>	380	509	129	45,3±1,1
<b>BTD10</b>	385	515	130	41,0±2,0
<b>BTD14</b>	380	509	129	59,0±2,9

**Tabela 5** - Comprimentos de onda de absorção e emissão máximos e rendimento quântico em filme de quartzo.



**Figura 16** - Espectros de absorção (direita) e emissão (esquerda) do BOD6 em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL e em filme.

Como pode-se perceber na figura 16, houve um deslocamento para o azul entre as absorções em solução e em filme, que pode ser explicado pelas interações intermoleculares e a possível formação de agregados do tipo H que ocorrem na fase sólida, aumentando a ordem molecular e a energia dos orbitais do material <sup>34</sup>. Esse comportamento ocorreu nas séries de BOD, BTD e BTZ, chegando a variação de até 46 nm entre os máximos de absorção do BTD6. O *blue-shift* de 44 nm foi observado na emissão, mas apenas para os BTDs, sendo que os demais grupos não apresentaram desvios dos máximos de emissão em solução e em filme (figura 17).



**Figura 17** - Espectros de emissão do BOD6 (direita) e BTD6 (esquerda) em clorofórmio  $10^{-5}$  g/mL e em filme de quartzo

Os materiais estudados apresentaram um grande deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda$ ), que é a diferença entre os comprimentos de onda do máximo de emissão e do máximo de absorção. Essa característica é desejável pois reduz a perda de emissão pelo processo de reabsorção de fótons, em que o material absorve a luz que ele mesmo emite, diminuindo assim sua luminescência e rendimento quântico. Os valores estão acima de 77 nm para solução e acima de 115 nm em filme, o que é vantajoso, visto que qualquer aplicação em dispositivos requer os compostos na forma de filme.

### **5.3 Aplicação na optoeletrônica orgânica**

Mesofases com maior organização molecular apresentam melhores resultados de transporte de carga. Como as esmétricas possuem um nível de ordem superior à nemática então uma forma de otimização das propriedades elétricas da camada ativa de um dispositivo optoeletrônico seria o aumento da cadeia alquílica lateral do composto utilizado, que comprovou ser uma forma de aniquilação da mesofase nemática e também, em alguns casos, de dar maior estabilidade das esmétricas. Por outro lado, o caráter não condutor das cadeias carbônicas limita a mobilidade de cargas. Portanto, é necessário avaliar estes dois aspectos, que competem entre si, para obter a melhor condição de transporte de cargas num dispositivo utilizando estas mesofases como camada ativa.

## **6 Conclusão**

A caracterização térmica das três séries investigadas mostrou que os compostos eram estáveis até temperaturas acima dos 360°C e em seus termogramas pode-se encontrar picos referentes à transições para mesofases do tipo SmA, SmC e N, sendo que a N tem nível de organização inferior às Sm. A técnica de DSC também auxiliou a perceber que o aumento da cadeia alquílica lateral promoveu a diminuição da estabilidade, e até mesmo o desaparecimento, das mesofases N e aumentou a faixa térmica da SmC.

Os espectros de raio-x mostraram que as distâncias entre as camadas dos planos moleculares aumentaram proporcionalmente com a variação das cadeias laterais e com o tamanho da heteroátomo da porção A e seus ligantes. As séries de

BOD e BTD promoveram um maior ordenamento molecular quando comparados ao BTZ.

A absorção dos BODs e BTDs foram similares em solução, com seu valor máximo próximo à 426 nm, mas em filme houve um desvio da absorção para maiores comprimentos de onda e uma diferença de cerca de 10 nm entre as séries, com os compostos de oxigênio deslocados para o vermelho. O BTZ é o grupo com a menor tendência aceptora, o que promoveu um deslocamento hipsocrômico e um aumento do band gap, tanto em solução quanto em filme fino.

O rendimento quântico em filme foi superior a 40% para as três séries e esse resultado atrelado ao amplo espectro de absorção e intensa emissão desses materiais fazem com que eles sejam interessantes em possíveis estudos sobre sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, com destaque para as séries de BOD e BTD.

## **7 Referências**

<sup>1</sup> REINITZER, F. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, 9, 1, 421-441, 1888.

<sup>2</sup> LEHMANN, O. Über fließende krystalle. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, 4, 1, 462-472, 1889.

<sup>3</sup> DE GENNES, P., PROST J. **The physics of liquid crystals**, 83, Oxford university press, 1, 1995.

<sup>4</sup> COLLINGS, P., HIRD, M. J. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**, 1, 1997.

<sup>5</sup> BROWN, G. H. W., J. J. **Liquid crystals and biological structures**. New York: Academic Press, 1979.



<sup>6</sup> HUANG Y., GUI S. Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. **RSC adv.**, 8, 13, 6978-87, 2018.

<sup>7</sup> COLLINGS, P., HIRD, M. J. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**, 5, 1997.

<sup>8</sup> GOODBY, J. W., GRAY, G. W., SPIESS, H. W., VILL, V. **Handbook of liquid crystals, volume 2A**. John Wiley & Sons, 5, 2011.

<sup>9</sup> TAMAOKI, N. **Advanced Materials**, 13(15), 1135-1147, 2001.

<sup>10</sup> BUSCHOW, J. K. H., *et al.* **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. 8670-8675, 2001.

<sup>11</sup> KUMAR, S. **Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers**. CRC press, 18, 2016.

<sup>12</sup> TSCHIRSKE, C. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. **Journal of Materials Chemistry**, 8, 7, 1485-1508, 1998.

<sup>13</sup> ACHALKUMAR, A.S., HIREMATH, U.S., RAO, D.S. e YELAMAGGAD, C.V., 2011. Non-conventional liquid crystals: synthesis and mesomorphism of non-symmetric trimers and tetramers derived from cholesterol. **Liquid Crystals**, 38, 11-12, 1563-1589, 2011.

<sup>14</sup> BAGHER, A. M. Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells. **International Journal of Renewable and Sustainable Energy**. 3, 3, 53-58, 2014.

<sup>15</sup> HOPPE H. e SARICIFTCI, N.S. Organic solar cells: An overview. **Journal of materials research**, 19, 7, 1924-1945, 2014.

<sup>16</sup> SUN, K., XIAO, Z., LU, S., ZAJACZKOWSKI, W., PISULA, W., HANSEN, E., WHITE, J.M., Williamson, R.M., Subbiah, J., Ouyang, J. e Holmes, A.B., 2015. A

molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics. **Nature communications**, 6, 6013, 2015.

<sup>17</sup> ECHEVERRI, M., MARTÍN, I., CONCELLÓN, A., RUIZ, C., ANSELMO, M.S., GUTIÉRREZ-PUEBLA, E., SERRANO, J.L. e GÓMEZ-LOR, B. Fluorescent and Electroactive Monoalkyl BTB-Based Liquid Crystals with Tunable Self-Assembling and Electronic Properties. **ACS Omega**, 3, 9, 11857-11864, 2018.

<sup>18</sup> VALEUR, B., BERBERAN-SANTOS, M. **J. Chem. Educ.** 88, 6, 731-738, 2011.

<sup>19</sup> VALEUR, B. Molecular fluorescence. **digital Encyclopedia of Applied Physics**. 477-531, 2003.

<sup>20</sup> PERKAMPUS, H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. Springer Science & Business Media, 1p, 2013.

<sup>21</sup> WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

<sup>22</sup> ECHEVERRI, M., MARTÍN, I., CONCELLÓN, A., RUIZ, C., ANSELMO, M.S., GUTIÉRREZ-PUEBLA, E., SERRANO, J.L. and GÓMEZ-LOR, B. Fluorescent and Electroactive Monoalkyl BTB-Based Liquid Crystals with Tunable Self-Assembling and Electronic Properties, **ACS Omega**, 3, 9, 11857-11864, 2018.

<sup>23</sup> CUI, Y., WU, Y., LU, X., ZHANG, X., ZHOU, G., MIAPEH, F.B., ZHU, W. and WANG, Z.S. Incorporating benzotriazole moiety to construct D–A– $\pi$ –A organic sensitizers for solar cells: significant enhancement of open-circuit photovoltage with long alkyl group. **Chemistry of Materials**, 23, 19, 4394-4401, 2011.

<sup>24</sup> BEHRAMAND, B., MOLIN, F. and GALLARDO, H. 2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties. **Dyes and Pigments**, 95, 3, 600-605, 2012.

<sup>25</sup> LAKOWICZ, J.R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer Science & Business Media. 2013.

<sup>26</sup> GRABOLLE, M., SPIELES, M., LESNYAK, V., GAPONIK, N., EYCHMÜLLER, A. and RENSCH-GENGER, U. Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: suitable procedures and achievable uncertainties. **Analytical Chemistry**, 81, 15, 6285-6294, 2009.

<sup>27</sup> SEDDON, J.M., 1998. Structural studies of liquid crystals by X-ray diffraction. **Handbook of liquid crystals**, 1, 635-679.

<sup>28</sup> DA SILVA, F.N., DA SILVA, A.S., BECHTOLD, I.H., ZAPP, E. and VIEIRA, A.A., 2019. Luminescent liquid crystals based on 2, 1, 3-benzoxadiazole: conducive heterocycle or poor cousin of benzothiadiazole?. **Liquid Crystals**, 46, 11, 1707-1717, 2019.

<sup>29</sup> Dierking, I. **Textures of liquid crystals**. John Wiley & Sons. 106, 2003.

<sup>30</sup> JI, J.M., ZHOU, H. and KIM, H.K. Rational design criteria for D- $\pi$ -A structured organic and porphyrin sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, 6, 30, 14518-14545, 2018.

<sup>31</sup> FRIZON, T.E., VIEIRA, A.A., DA SILVA, et al. Synthesis of 2, 1, 3-Benzoxadiazole Derivatives as New Fluorophores—Combined Experimental, Optical, Electro, and Theoretical Study. **Frontiers in Chemistry**, 8, 360, 2020.

<sup>32</sup> HELLSTRÖM, S., ZHANG, F., INGANÄS, O. e ANDRESSON, M.R., 2009. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, 45, 10032-10039, 2009.

<sup>33</sup> DA SILVA, E.R., HINOJOSA, A.R.C., ECCHER, J. Strongly luminescent and liquid-crystalline  $\pi$ -conjugated 2-methyl [1, 2, 3] benzotriazoles with a linear donor-acceptor-donor structure. **Journal of Molecular Liquids**, 314, 113616, 2020.

<sup>34</sup> COOMBS, B.A., LINDNER, B.D., EDKINS, R.M. Photophysical property trends for a homologous series of bis-ethynyl-substituted benzochalcogendiazoles. **New Journal of Chemistry**, 36, 3, 550-553, 2012.

<sup>35</sup> CAMERON, J., ABED, M.M., CHAPMAN, S.J. 2018. Investigating the effect of heteroatom substitution in 2, 1, 3-benzoxadiazole and 2, 1, 3-benzothiadiazole compounds for organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry C**, 6, 14, 3709-3714, 2018.

<sup>36</sup> MÁ-S-MONTOYA, M. and JANSSEN, R.A., The effect of H-and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene–pyridine–DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells. **Advanced Functional Materials**, 27, 16, 1605779, 2017.