

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

NATHALIE DE OLIVEIRA LUNARDI

**CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO
EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

ALEGRETE
2017

NATHALIE DE OLIVEIRA LUNARDI

**CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO
EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós –
graduação *Stricto Sensu* em Engenharia
Elétrica da Fundação Universidade Federal do
Pampa, como requisito parcial para obtenção
do Título de Mestra em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Alessandro Girardi

**ALEGRETE
2017**

NATHALIE DE OLIVEIRA LUNARDI

**CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO
EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas de Energia

Dissertação defendida e aprovada em: 23/06/2017


Banca examinadora:



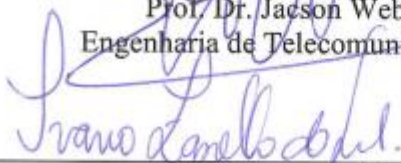
Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira
Orientador - PPGEE – Unipampa



Prof. Dr. Felipe Bovolini Grigoletto
PPGEE – Unipampa



Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes
Engenharia de Telecomunicações – Unipampa



Prof. Dr. Ivana Zanella da Silva
Física – Centro Universitário Franciscano - Unifra

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

L274c Lunardi, Nathalie de Oliveira

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS / Nathalie de
Oliveira Lunardi.

72p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, 2017.

"Orientação: EDUARDO CERETTA MOREIRA".

1. FOTÔNICA. 2. ESPECTROSCOPIA. 3. COMPOSTOS
ORGÂNICOS. 4. FOTOLUMINESCÊNCIA. 5. SIMULAÇÃO. I.
Título.

*Dedico este trabalho, com muito amor aos meus pais,
Adilson e Marta, aos meus irmãos Karine e Emanuel e
ao meu noivo Douglas, vocês são o esteio da minha
vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida.

Aos meus pais, Adilson e Marta, por me ensinarem, através do exemplo, como ser uma pessoa honesta e de caráter, por compreenderem minha ausência em vários momentos de nossas vidas e por oferecerem suporte psicológico, afetivo e financeiro durante mais esta etapa da minha vida.

A minha irmã Karine e meu irmão Emanuel, pela convivência e aprendizado constante do que é amor.

Ao meu noivo, Douglas Adolpho, pela dedicação, amor, compreensão, apoio e alegria de viver.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira pela orientação para que eu concluísse a pós graduação com o máximo de qualidade.

Aos docentes do mestrado, a minha gratidão pela forma de conduzir o curso em todas as etapas.

A toda a equipe da Unipampa dos campi Alegrete e Bagé.

A colega Louise Etcheverry pelo auxílio nas jornadas de trabalho no laboratório de espectroscopia e, dedicação quanto ao tema da referida dissertação.

Ao Prof. Dr. Fabiano Rodembusch pela contribuição para realização do estudo desta dissertação.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho – CENAPAD - Unicamp, pelo suporte computacional para realização dos cálculos desse trabalho e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo suporte financeiro durante todo o período de mestrado.

“Inunda o mundo, o barco é você”

Marisa Monte

Resumo

No presente trabalho investigou-se experimental e teoricamente a caracterização fotofísica de compostos orgânicos do tipo benzotiazóis, visando aplicações em dispositivos optoeletrônicos, principalmente em diodos orgânicos emissores de luz e dispositivos fotoelétricos. O estudo desenvolveu-se buscando identificar as propriedades ópticas e estruturais dos compostos e, o efeito da adição de um radical amina no anel PhO (benzene ligado à hidroxila) do composto de benzotiazol. Outras variações foram analisadas, tais como, mudanças nas posições do radical amina, adicionada ao referido composto e, ausência do radical hidroxila. Realizaram-se experimentos de absorção e fotoluminescência, com o propósito de verificar as energias de excitação e fluorescência dos compostos, bem como o deslocamento Stokes. A caracterização fotofísica também foi investigada teoricamente, por meio de uma modelagem computacional *ab initio* ou de primeiros princípios, baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada no programa Gaussian®, que utiliza mecânica quântica para realização do cálculo das estruturas moleculares e suas propriedades vibracionais. Investigou-se a estrutura geométrica molecular, obtendo-se as distâncias interatômicas, estrutura dos orbitais eletrônicos, diagramas de bandas de energia, vibrações moleculares e, frequência dos modos vibracionais. Por meio da espectroscopia Raman, foram obtidas as frequências dos modos vibracionais Raman ativos, permitindo a comparação com os resultados teóricos das simulações. Os compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS tem sua primeira caracterização teórica a partir do estudo desta dissertação.

Palavras-chave: Espectroscopia, fotoluminescência, compostos orgânicos, novos materiais.

Abstract

In the present work we investigated experimentally and theoretically the photophysical characterization of organic compounds of the type benzothiazoles, targeting applications in optoelectronic devices, mainly in organic light emitting diodes and photoelectric devices. The study was developed to identify the optical and structural properties of the compounds and the effect of the addition of an amine radical on the ring PhO (benzene-bound benzene) of the benzothiazole compound. Other variations were analyzed, such as changes in the positions of the amine radical added to said compound and absence of the hydroxyl radical. Absorption and photoluminescence experiments were carried out with the purpose of verifying the excitation and fluorescence energies of the compounds, as well as Stokes displacement. The photophysical characterization was also investigated theoretically by means of an ab initio or first principles computational model based on the Density Functional Theory (DFT), implemented in the Gaussian® program, which uses quantum mechanics to calculate the molecular structures and their vibrational properties. We investigated the molecular geometric structure, obtaining the interatomic distances, structure of electronic orbitals, diagrams of energy bands, molecular vibrations and frequency of vibrational modes. By means of Raman spectroscopy, the frequencies of the active Raman vibrational modes were obtained, allowing the comparison with the theoretical results of the simulations. The compounds 4HBS, 4HBSN and 5HBS have their first theoretical characterization from the study of this dissertation.

Keywords: spectroscopy, photoluminescence, organic compounds, new materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fórmula estrutural do 2-(2'-hidroxifenil) benzazol	17
Figura 2.1: Estrutura Molecular a) 2-(2'-hidroxifenil) benzazol e b) 2-(2'-hidroxifenil) benzotiazol.....	20
Figura 2.2: Estrutura molecular dos compostos estudados.....	21
Figura 2.3: Diagrama de Jablonski. (S_0) estado fundamental, (S_1) primeiro estado excitado <i>singlete</i> , (S_2) segundo estado excitado <i>singlete</i> , (S_n) estado excitado <i>singlete</i> , (T_n) estado excitado <i>triplete</i>	22
Figura 2.4: Tautomerismo ceto-enólico com ESIPT	23
Figura 2.5: Mecanismo ESIPT para o HBS.....	24
Figura 2.6: Deslocamentos Stokes	25
Figura 2.7: Processos de espalhamento de radiação pela interação como os modos vibracionais.....	26
Figura 2.8: Dispositivos optoeletrônicos	30
Figura 2.9: Diodo orgânico emitindo luz azul	31
Figura 2.10: Estrutura básica de um OLED	31
Figura 2.11: Princípio de funcionamento do OLED.....	32
Figura 3.1 (a): Fluxograma da Metodologia – Compostos.....	34
Figura 3.2: Equipamento IBM P750 - Cenapad	36
Figura 3.3: Reação de síntese do composto HBS	37
Figura 3.4: Reação de síntese do composto 4HBS	37
Figura 3.5: Reação de síntese do composto 4HBSN	38
Figura 3.6: Reação de síntese do composto 5HBS	38
Figura 3.7: Mini PL/Raman, espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência.....	39
Figura 3.8: Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman	40
Figura 3.9: SHIMADZU IR Prestige21 FTIR: A - detector de alta sensibilidade; B - fonte de luz alta energia e C - elementos óticos de taxa de transferência de alta energia.	42
Figura 4.2: Ampliação da região onde ocorreu alteração estrutural causada pela adição do radical amina.....	45
Figura 4.3: Direção da ligação entre o radical amina e o anel PhO	47

Figura 4.4: Ampliação da região do ESIPT, com a variação das distâncias interatômicas dos sistemas.....	48
Figura 4.5: Densidade de energia dos orbitais HOMO e LUMO.....	50
Figura 4.6 Espectros de absorbância dos compostos em comparação com o HBS.....	52
Figura 4.7: Espectro de Fotoluminescência dos compostos sobre as cores do espectro visível	53
Figura 4.8: Intensidade de fluorescência dos compostos	54
Figura 4.9: Modos Vibracionais	55
Figura 4.10: Espectro Raman dos compostos na região de maior atividade	56
Figura 4.11: Espectro Raman do composto HBS	57
Figura 4.12: Espectro Raman do Composto 4HBS	59
Figura 4.13: Espectro Raman do Composto 4HBSN	61
Figura 4.14: Espectro Raman do Composto 5HBS	63
Figura 4.15: Espetro FTIR dos compostos	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tempos característicos dos processos fotofísicos em moléculas excitadas	23
Tabela 4.1: Distâncias interatômicas dos compostos simulados	44
Tabela 4.2: Energia dos estados eletrônicos dos compostos	49
Tabela 4.3: Orbitais, gap de energia e dureza molecular(n).....	51
Tabela 4.4: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto HBS.....	57
Tabela 4.5: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 4HBS.....	59
Tabela 4.6: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 4HBSN.....	61
Tabela 4.7: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 5HBS.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

APF – Ácido polifosfórico

CENAPAD - Centro nacional de processamento de alto desempenho

DFT – Teoria do funcional da densidade

e^- – Elétron

EL – Camada Emissiva

ESIPT - Transferência protônica intramolecular no estado excitado

ETL – Camada transportadora de elétrons

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

FT-Raman – Raman por transformada de Fourier

h^+ – buraco

HBS – 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol

4HBS – 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol

4HBSN – 2-(4'-aminofenil)benzotiazol

5HBS – 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol

HOMO – Orbital molecular ocupado mais alto

HTL – Camada transportadora de buracos

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

LCD – Display de cristal líquido

LUMO – Orbital molecular desocupado mais baixo

OLED – Diodo orgânico emissor de luz

TO – Óxido de estanho

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
Resumo	8
Abstract	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
Sumário	14
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivos	18
1.2. Organização da dissertação	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. Compostos da família amino hidroxifenil benzotiazol	20
2.2. Fotoluminescência.....	22
2.3. Espectroscopia Raman	25
2.4. Modelagem Computacional	26
2.4.1. Método DFT – <i>Density Functional Theory</i>	28
2.5. Dispositivos Optoeletrônicos	29
2.6.1. Dispositivos orgânicos emissores de luz.....	30
2.6.2. Dispositivos Fotovoltaicos	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Procedimentos computacionais	35
3.2. Procedimentos experimentais.....	37
3.2.1. Síntese dos Compostos.....	37
3.2.1.1. Síntese do 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol - HBS	37
3.2.1.2. Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol - 4HBS	37
3.2.1.3. Síntese do 2-(4'-aminofenil)benzotiazol - 4HBSN.....	38
3.2.1.4. Síntese do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol - 5HBS	38
3.2.2. Absorção e fotoluminescência	38
3.2.3. Espectroscopia Raman	39
3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho	41

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1. Otimização geométrica e distâncias de ligação.....	43
4.2. Energia dos estados dos orbitais HOMO e LUMO.....	48
4.3. Espectros de absorvância e fotoluminescência	52
4.4. Espectroscopia Raman	54
4.5. Espectroscopia FTIR	65
5. CONCLUSÕES	67
Referências.....	69

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico dos últimos anos nos remete ao uso dos mais diversos equipamentos portáteis, de grande importância para a comunicação, entretenimento, locomoção e conectividade, sejam eles smartphones, gps, tablets, entre outros, que utilizam cada vez mais displays sofisticados, com redução de espessura, aumento de brilho e resolução [1]. A microeletrônica utiliza nesses dispositivos o elemento químico silício e outros materiais inorgânicos, como o germânio e o arsenieto de gálio para a construção de *LEDs - Light-Emitting Diodes*. Entretanto, os cientistas Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa (Prêmio Nobel 2000) descobriram que polímeros podem conduzir eletricidade [2]. Com isso, uma nova área de pesquisa surgiu, tornando possível a construção de dispositivos optoeletrônicos utilizando materiais orgânicos. Estes novos materiais orgânicos apresentam as mesmas propriedades elétricas dos semicondutores inorgânicos, mas aliam as vantagens das propriedades mecânicas dos plásticos, como a flexibilidade. É o caso dos *Organic Light-Emitting Diodes - OLEDs* [3] que possibilitam a criação de telas flexíveis [1] permitindo obter telas planas muito mais finas, leves e baratas que as atuais telas de cristal líquido (LCD) e plasma. A grande vantagem do uso de OLEDs, em relação aos LEDs, está na possibilidade de aplicação das moléculas orgânicas diretamente sobre a superfície da tela [1,3], outra vantagem é a miniaturização dos componentes e economia de energia dos equipamentos que os incorporam, tornando a utilização ainda mais interessante para dispositivos portáteis.

Do ponto de vista da química básica, materiais orgânicos são substâncias químicas que contêm na sua estrutura, pelo menos, carbono e hidrogênio. Dentre estes, encontra-se a família de benzazóis ou, compostos benzazólicos, que serão abordados nesse estudo. Os fluoróforos [4] apresentam-se como componentes da molécula amino hidroxifenil benzotiazol, que conferem a esta propriedades fluorescentes. Estes compostos benzazólicos são

uma importante classe de materiais luminescentes, que apresentam uma intensa emissão de fluorescência na região do ultravioleta (UV) e visível [5]. A Figura 1.1 ilustra a família de benzazóis com um heteroátomo na posição 1, que determinará o tipo de benzazol, podendo ser substituído por S (Enxofre), N (Nitrogênio) ou O (Oxigênio), recebendo assim a respectiva classificação: benzotiazóis, benzimidazóis ou benzoxazóis [6,7,8].

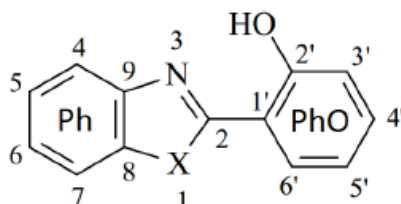


Figura 1.1: Fórmula estrutural do 2-(2'-hidroxifenil) benzazol [5]

Os compostos heterocíclicos da família dos benzazóis possuem um sistema potencial para a construção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) uma vez que apresentam fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular do estado excitado ou ESIPT (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) [8, 9, 10]. A síntese de compostos fluorescentes por ESIPT a partir da caracterização fotofísica representa uma área de pesquisa constante, devido ao abrangente campo de utilização destas moléculas, principalmente para o desenvolvimento de novas aplicações em materiais luminescentes [11].

O presente trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação, constitui-se da caracterização teórica e experimental dos compostos orgânicos derivados da família de benzazóis, mais especificamente os amino hidroxifenil benzotiazóis, tendo em vista sua possível aplicação em dispositivos optoeletrônicos. A caracterização teórica baseia-se na modelagem molecular *ab initio*, que utiliza os fundamentos da mecânica quântica para realização de processos de otimização da estrutura molecular e cálculo das propriedades energéticas e vibracionais. Os procedimentos experimentais ocorreram no Laboratório de Espectroscopia do Campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa e no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Realizaram-se procedimentos de fotoluminescência, absorvância e espectroscopia Raman, afim de obter-se as propriedades de absorção e emissão de luz e, frequências vibracionais Raman ativas.

Analisou-se o efeito da adição de um radical amina ligado nas posições META e PARA e, a ausência do radical hidroxila, ambas no anel aromático da molécula do benzotiazol,

procurando verificar como as alterações estruturais afetam as propriedades óticas, energéticas e vibracionais. Os resultados teóricos e experimentais são complementares para a compreensão das mudanças nos fenômenos envolvidos na emissão de luz e modos vibracionais. A caracterização dessas moléculas por meio das análises estruturais, óticas e vibracionais fornecem informações básicas e fundamentais para futura aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

1.1. Objetivos

Caracterizar experimental e teoricamente compostos orgânicos de amino hidroxifenil benzotiazóis visando a aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Utilizar espectros de absorção e fotoluminescência para verificar as energias necessárias para excitação e comprimentos de onda de emissão de fluorescência. Utilizar a modelagem *ab initio* baseada na teoria do funcional da densidade (DFT) para otimização molecular e cálculo vibracional, a fim de obter as bandas de energia, distribuição de carga eletrônica, densidade de energia e frequências vibracionais moleculares. Identificar as frequências experimentais Raman ativas e compará-las aos modos vibracionais teóricos. Analisar os efeitos das propriedades obtidas em função da presença e mudança de posição molecular do radical amina e, a ausência do radical hidroxila, nos compostos.

1.2. Organização da dissertação

A apresentação do estudo da referida dissertação divide-se em 6 capítulos.

No Capítulo 1 foi descrita a importância desse estudo e os objetivos dessa dissertação.

No Capítulo 2 será apresentada a fundamentação teórica para essa dissertação. Neste capítulo são abordados os estudos relevantes da área, os dispositivos optoeletrônicos, os compostos da família amino hidroxifenil benzotiazóis e estruturas dos compostos utilizados na dissertação, o mecanismo de fotoluminescência por transferência protônica, modelagem *ab Initio*, teoria do funcional da densidade, modos vibracionais e efeito Raman.

No Capítulo 3 serão detalhados os procedimentos teóricos e experimentais, apresentando-se a metodologia e as etapas de otimização molecular, cálculo vibracional, síntese dos compostos, absorção, fotoluminescência e espectroscopia Raman.

No Capítulo 4 serão discutidos os resultados das análises referentes às propriedades ópticas de espectroscopia de fotoluminescência e absorção, geometria molecular otimizada, energia dos estados dos orbitais eletrônicos e modos vibracionais Raman ativos. Analisa-se a variação das propriedades obtidas em função da presença e mudança de posição molecular do radical amina e o efeito da ausência do radical hidroxila nos compostos.

No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e considerações finais da pesquisa. Por fim no capítulo 6 serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na presente dissertação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para compreensão dos tópicos abordados no presente trabalho é necessário revisar aspectos referentes aos conceitos teóricos de compostos orgânicos, características que os definem, propriedades fluorescentes, técnicas envolvidas na caracterização fotofísica e aplicações na optoeletrônica. Devido a relevância do tema, várias pesquisas foram e ainda estão sendo desenvolvidas, em diversas áreas do conhecimento, que envolvem física, química, matemática e engenharia^[1,2].

2.1. Compostos da família amino hidroxifenil benzotiazol

Os compostos heterocíclicos da família dos benzazóis representam uma área de pesquisa em constante crescimento, devido ao abrangente campo de utilização destas moléculas. Despertam interesse na caracterização fotofísica e, apresentam um sistema potencial para a construção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), por possuírem uma intensa emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido ao mecanismo de ESIPT^[11].

Uma derivação da família dos benzazóis é o heterociclo do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, cuja estrutura molecular está ilustrada na Figura 2.1 (a). Na posição 1, verificamos um heteroátomo X, que se substituído por S (enxofre), N (nitrogênio) ou O (oxigênio), modifica esta estrutura, que recebe a respectiva classificação: benzotiazóis, benzimidazóis ou benzoxazóis^[4,5].

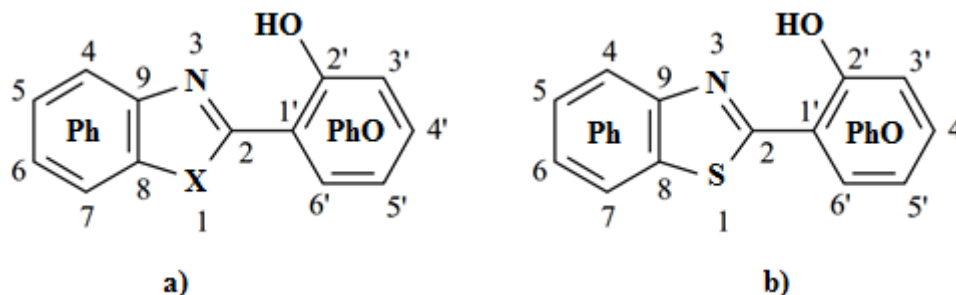


Figura 2.1: Estrutura Molecular a) 2-(2'-hidroxifenil) benzazol e b) 2-(2'-hidroxifenil) benzotiazol

A variação da estrutura, nos anéis Ph, PhO ou no heteroátomo X, pode alterar as propriedades fotofísicas e estruturais. Dentre as inúmeras possibilidades de combinação atômica descritas acima, gerando diferentes compostos com características fotoquímicas distintas, o presente trabalho ficará restrito à família hidroxifenil benzotiazóis, ou HBS, verificando o efeito da adição de um radical amina nas posições 4' e 5' do HBS e, a ausência do radical hidroxila na posição 4' do HBS. Tal escolha se deve ao fato de que com estas moléculas é possível estudar os efeitos das variações estruturais nas propriedades fotofísicas e, em particular, nas características da molécula com a adição do radical amina e em outro momento sem o radical hidroxila.

As espécies utilizadas, que resultaram em compostos de aminobenzotiazóis, cujas fórmulas estruturais estão mostradas na Figura 2.2, foram:

- 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol – HBS (a);
- 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol – 4HBS (b);
- 2-(4'-aminofenil)benzotiazol – 4HBSN (c);
- 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol – 5HBS (d).

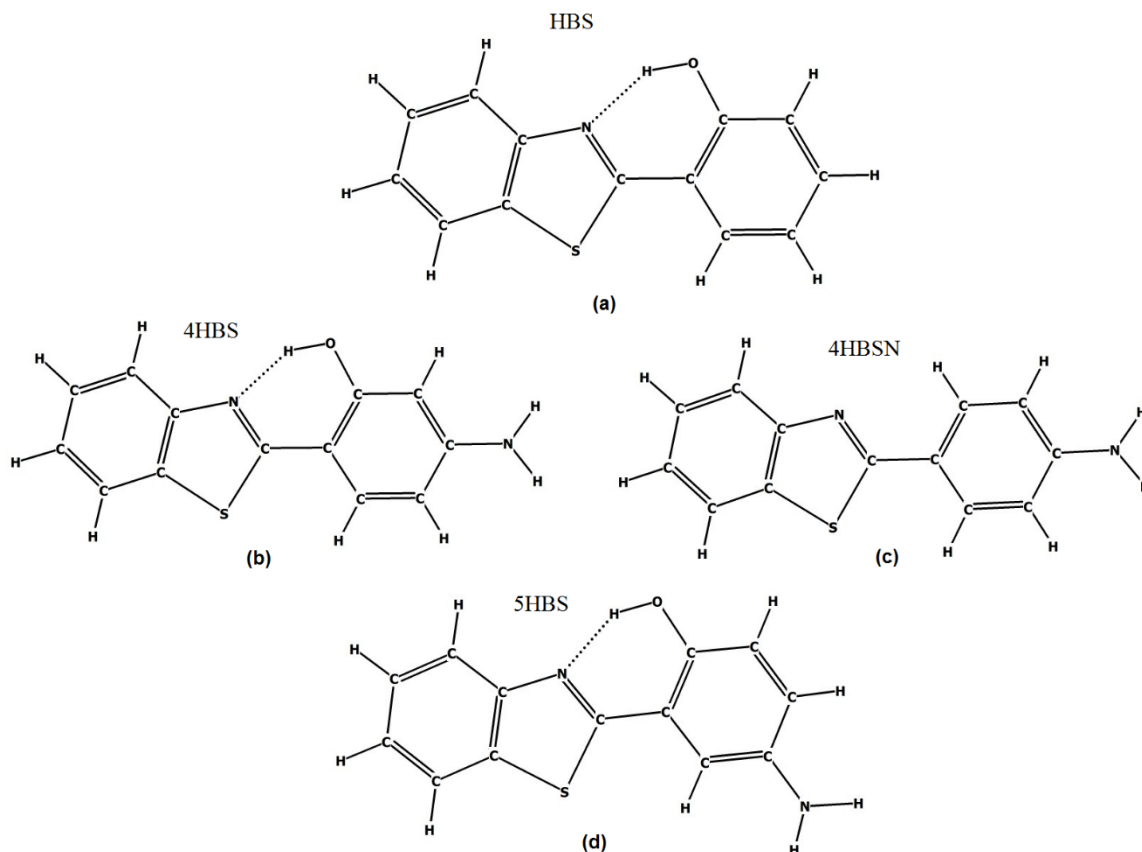


Figura 2.2: Estrutura molecular dos compostos estudados

O HBS é uma espécie básica de amino hidroxifenil benzotiazol, que serviu como base de estudo para avaliar o efeito da adição de um radical amina em diferentes posições do anel PhO (benzeno ligado à hidroxila) formando os novos compostos 4HBS e 5HBS e, ainda com a ausência do radical hidroxila, o composto 4HBSN, os quais estão sendo caracterizados pela primeira vez em filmes finos.

2.2. Fotoluminescência

A fotoluminescência é o fenômeno pelo qual o elétron de uma molécula em seu estado fundamental é promovido a um orbital de maior energia pela absorção de um fóton, e em seguida retornando para um orbital de menor energia, ou seja, seu estado inicial^[5]. Neste processo de retorno ocorre dissipação de energia que se traduz na emissão de um fóton. Essas mudanças de estados compreendem processos fotofísicos muito rápidos, para que se dissipe o excesso de energia da molécula excitada. Os processos fotofísicos envolvem estados eletrônicos diferentes que podem ser do tipo radiativos, como a fosforescência e a fluorescência ou do tipo não radiativos, como a conversão interna e cruzamento entre sistemas. A Figura 2.3 ilustra o Diagrama de Jablonski ^[12] com estes processos.

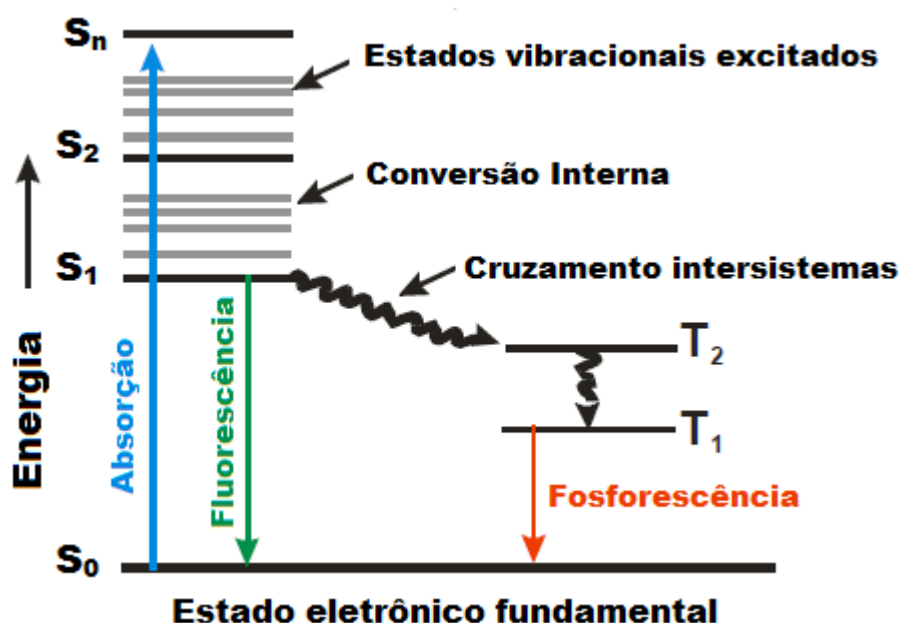


Figura 2.3: Diagrama de Jablonski. (S_0) estado fundamental, (S_1) primeiro estado excitado *singlete*, (S_2) segundo estado excitado *singlete*, (S_n) estado excitado *singlete*, (T_n) estado excitado *tripleto*

Fonte: Adaptado de “Atkins Physical Chemistry”

O fenômeno de fluorescência é muito rápido e incomum, durando cerca de 10^{-9} segundos após a interrupção da radiação de excitação, exceto em moléculas diatômicas e

aromáticas [13,14]. A tabela 2.1 mostra os tempos característicos dos processos fotofísicos em moléculas excitadas [15]. Geralmente, os fótons emitidos são menos energéticos que os fótons absorvidos, podendo ter, em termos de conceito de onda, comprimentos de onda na faixa visível ao olho humano.

Tabela 2.1: Tempos característicos dos processos fotofísicos em moléculas excitadas

Processo	Tempo (s)
Absorção	10^{-15}
Relaxação vibracional	10^{-12} a 10^{-10}
Conversão interna	10^{-11} a 10^{-9}
Cruzamento intersistemas	10^{-10} a 10^{-8}
Fluorescência	10^{-10} a 10^{-7}
Fosforescência	10^{-6} a 1

Os compostos da família dos benzotiazóis possuem, como característica especial, o mecanismo de fotoluminescência por ESIPT [5,16]. Este mecanismo ocorre em moléculas orgânicas, conhecidas como tautômeros [17], que contenham um grupo doador de um átomo de hidrogênio e um grupo aceitador, no caso o nitrogênio, unidos por uma ligação de hidrogênio intramolecular, como ilustra a Figura 2.4. A absorção de fótons no ultravioleta provoca a transferência do átomo de hidrogênio do grupo ácido para o grupo básico, em um curto intervalo de tempo. O tautômero, com o hidrogênio transferido retorna ao estado eletrônico fundamental, emitindo luz no visível [18].

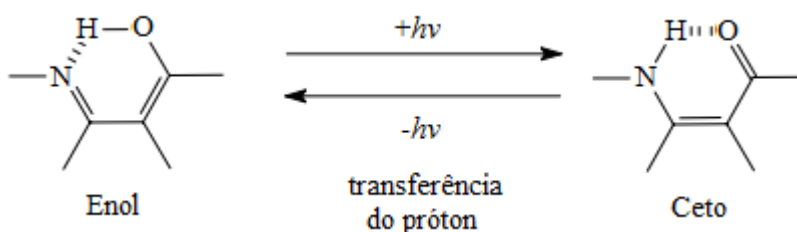


Figura 2.4: Tautomerismo ceto-enólico com ESIPT

Os benzotiazóis (HBS), no estado eletrônico fundamental existem como um tautômero enol (E_0), com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio azólico. A excitação do HBS gera o enol excitado (*enol), que é rápido e

sucessivamente convertido no tautômero ceto excitado (* ceto), por meio da transferência intramolecular do próton fenólico para o átomo de nitrogênio. O tautômero ceto excitado (* ceto) decai, relaxando e emitindo luz (fluorescência), dando origem a forma ceto no estado fundamental (ceto). A partir de então o próton retorna ao seu estado inicial, regenerando o tautômero enol (E_0). O conformero enol é mais estável que o tautômero ceto no estado fundamental, então, o enol inicial é regenerado sem modificação estrutural [16,18, 19, 20]. A Figura 2.5 ilustra todo mecanismo de ESIPT do HBS.

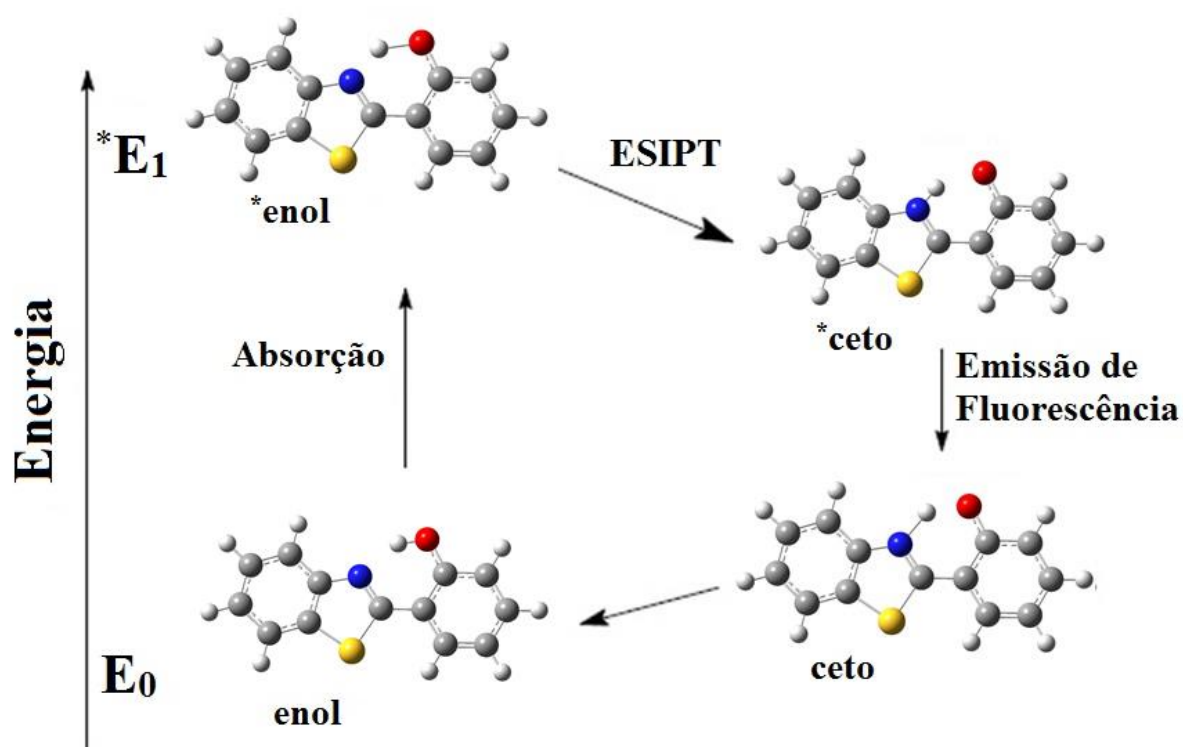


Figura 2.5: Mecanismo ESIPT para o HBS

O mecanismo ESIPT é particularmente interessante nos compostos orgânicos, especialmente no HBS, pois tais compostos são capazes de absorver luz na faixa do ultravioleta (invisível ao olho humano) e emitir na faixa visível do espectro. Esta particularidade ocorre devido ao grande deslocamento Stokes. O deslocamento Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) é a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão, como ilustra a Figura 2.6.



Figura 2.6: Deslocamentos Stokes
 Fonte: adaptado de Gispert, J.R. (2008). Coordination Chemistry.

A maioria dos fluoróforos possui um deslocamento Stokes na faixa de 30 a 70nm. Já os acometidos pelo mecanismo ESIPT, com mudanças estruturais (fototauterismo), que assumem uma estrutura de menor energia antes de emitir luz, possuem um deslocamento Stokes que tende a ser maior, na faixa de 100 a 250nm^[21].

2.3. Espectroscopia Raman

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide sobre uma molécula^[22]. Embora como resultado a molécula passe de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação. O espalhamento Raman é caracterizado pela mudança na energia da radiação quando espalhada, onde a diferença fornece informação característica da energia de vibração particular de cada substância. No efeito Raman, a atividade está ligada à variação do momento do dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. Nesta interação podem ocorrer as seguintes situações: espalhamento Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes, como ilustra a Figura 2.7.

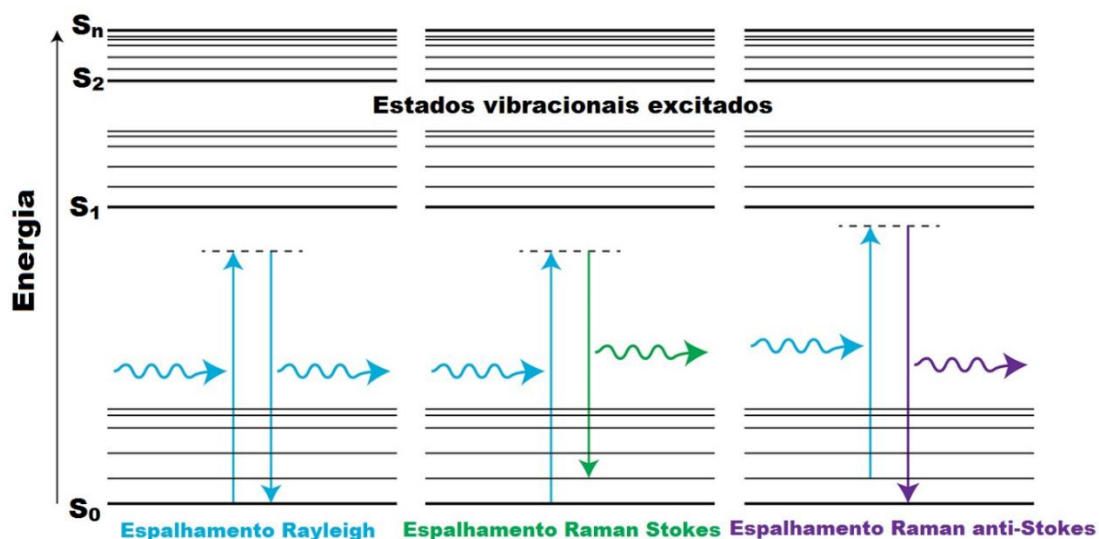


Figura 2.7: Processos de espalhamento de radiação pela interação como os modos vibracionais
 Fonte: Adaptado de <http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy-in-more-detail--25806>

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton, passa para um estado intermediário ou virtual e decai em seguida para um estado vibracional excitado. Neste caso o fóton espalhado terá energia menor que o fóton incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência, ou seja o espalhamento Rayleigh é um espalhamento elástico. Já no espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação, a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton, que é espalhado [22, 23].

A espectroscopia Raman é realizada por meio da medida de diferença entre as frequências de radiação monocromática incidente e espalhada, resultando em um espectro vibracional com todas as frequências Raman ativas. Experimentalmente, somente o espalhamento Stokes é avaliado, devido ao fato da probabilidade do espalhamento anti-Stokes ser muito menor que o Stokes e, ainda por seus deslocamentos Raman serem iguais em módulo.

2.4. Modelagem Computacional

Um modelo teórico molecular, geralmente, é uma maneira de modelar um sistema usando um conjunto de aproximações. Estas aproximações são combinadas com um cálculo algoritmo e são aplicados aos orbitais atômicos, definidas pelo conjunto de bases, a fim de calcular orbitais moleculares e energia. Os métodos teóricos de química e física podem ser

divididos basicamente em métodos clássicos ou métodos quânticos. A seleção do método clássico ou do método quântico depende do tamanho do sistema e do nível de aproximação. Entretanto, para uma descrição detalhada da estrutura eletrônica e de ligações químicas, se faz necessária a utilização de métodos quânticos.

Os modelos mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo ^[24], empregando aproximações como o método *ab initio* (primeiros princípios). A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema composto de M núcleos e N elétrons é dada por:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos elétrons e núcleos constituintes do sistema, respectivamente o operador Hamiltoniano pode ser escrito para um sistema atômico como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_e é o operador que representa a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_n a energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{en} os potenciais de atração elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} os potenciais de repulsão elétron-elétron, e \hat{V}_{nn} os potenciais de repulsão elétron-núcleo. Assim a equação de Schrödinger pode ser expressa por

$$\hat{T}_e\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{T}_n\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{en}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

A aproximação Born-Oppenheimer ^[25,26] é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do eletrônico. Considerando o fato de que as massas dos núcleos são 10^4 a 10^5 vezes maiores que as massas dos elétrons, bem como suas velocidades muito inferiores, a aproximação de Born-Oppenheimer surge para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, sugerindo que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Assim um problema de muitos corpos é reduzido à resolução do problema eletrônico. Desta forma podemos reescrever o hamiltoniano como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.4)$$

Mesmo com essa aproximação, a resolução desta equação para um sistema com centenas de átomos é um problema que exige uma capacidade enorme de processamento. Vale acrescentar que a função de onda depende das coordenadas dos elétrons, e em um sistema com N elétrons, ψ depende de $3N$ variáveis. Isso torna impossível a solução analítica da equação.

2.4.1. Método DFT – *Density Functional Theory*

A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é um método que baseia-se na densidade eletrônica. Assim, podemos tratar a equação de Schrödinger em termos de função de onda total Ψ , sendo necessário lidar com uma função dependente de $3N$ variáveis, onde N é o número de partículas do sistema. Entretanto, a teoria do funcional da densidade fornece, apenas, as propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos e, foi desenvolvida para tratar a equação de Schrödinger em termos de um observável, a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$, a qual depende apenas de três coordenadas.

A aplicabilidade da Teoria do Funcional da Densidade vem crescendo nos últimos anos e seu sucesso levou a concessão do Prêmio Nobel de Química, em 1998, a Walter Kohn^[27]. Baseando-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn^[28], na DFT, a densidade de carga é representada por:

$$\rho_{i+1}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.5)$$

sendo $\psi_i(\vec{r})$ as auto funções de cada partícula de energia ϵ_i do sistema, e a equação de Schrödinger é obtida como

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.6)$$

onde v_{ef} é o potencial efetivo de Kohn-Sham^[29], dado em função do potencial criado pelos núcleos $v(\vec{r})$ e a interação criada pelos elétrons mostrada pela integral da densidade de carga na equação

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.7)$$

As equações 2.5 e 2.6 são conhecidas como equações de Kohn-Sham, e devem ser resolvidas de forma auto consistente, utilizando um critério de convergência para a densidade de carga. Atingido o critério de convergência, é realizado o cálculo para a energia do estado fundamental do sistema:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{nn}, \quad (2.8)$$

onde E_{nn} representa a energia associada à interação entre os núcleos dos átomos e o termo central configura a influência mútua da densidade de carga eletrônica, representando a interação entre os elétrons.

De modo geral, a DFT é uma boa alternativa para tratar grandes sistemas e analisar os efeitos de correlação eletrônica nestes, sendo que não consegue tratar estados excitados, limitando-se as propriedades do estado fundamental dos sistemas.

2.5. Dispositivos Optoeletrônicos

Embora o objetivo inicial deste trabalho não seja a construção de dispositivos optoeletrônicos, em função da complexidade e a necessidade de equipamentos especiais e ambientes controlados, a análise do comportamento estrutural e óptico das moléculas é fundamental para subsidiar a futura construção dos dispositivos. Neste sentido serão abordados a seguir as definições fundamentais de optoeletrônica, bem como aspectos básicos necessários para construção de dispositivos.

A optoeletrônica é a interação entre a eletricidade e a radiação luminosa, ou seja, entre elétrons e fótons ^[30]. Os dispositivos optoeletrônicos possuem uma tecnologia que possibilita a conversão de energia elétrica em luz e a conversão de luz em eletricidade, por meio de materiais semicondutores. O funcionamento destes envolve fenômenos ópticos e elétricos, tais como efeito fotoelétrico, fotovoltaico e eletroluminescência. O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons por um material, geralmente metálico, quando este é exposto a um determinado tipo de luz. Já o efeito fotovoltaico é um fenômeno pelo qual elétrons, de um determinado material, alteram seus estados de energia, quando a luz é absorvida, criando a partir de então tensão e, gerando corrente elétrica ^[31, 32].

O fenômeno da eletroluminescência é um processo de emissão de luz, gerado através de excitação eletrônica, pela passagem de uma corrente elétrica através do material. Esse processo pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais orgânicos e polímeros orgânicos. Os fenômenos relacionados com a participação dos polímeros orgânicos em dispositivos eletroluminescentes são diferentes em vários aspectos quando comparados aos que envolvem a participação dos semicondutores inorgânicos^[33].

Os dispositivos optoeletrônicos capazes de converter energia luminosa em energia elétrica quando expostos a luz incidente são denominados dispositivos detectores. Quando uma determinada quantidade de luz incidir sobre o detector, que pode ser uma célula de silício, germânio, fotomultiplicadora, produzir-se-á uma diferença de potencial e por consequência tensão elétrica^[34]. Dessa forma, as células solares ou fotovoltaicas são amplamente utilizadas em várias aplicações para geração de eletricidade.

Já os dispositivos emissores, como seu próprio nome indica, são capazes de emitir luz. Ao contrário dos detectores, seu funcionamento pode ser explicado por meio do efeito de eletroluminescência ou fotoluminescência^[35], onde estes são estimulados através da energia incidente, e então emitem luz, este é o caso, por exemplo, dos diodos emissores de luz. A Figura 2.8 ilustra alguns exemplos de dispositivos optoeletrônicos emissores (a) e detectores (b).



Figura 2.8: Dispositivos optoeletrônicos

2.5.1. Dispositivos orgânicos emissores de luz

Um dos primeiros dispositivos orgânicos emissores de luz – OLEDs, do inglês *Organic Light-emitting Diode*, construído por pesquisadores da empresa Eastman Kodak na década de 1980^[36], utilizavam em sua constituição moléculas orgânicas. Estes dispositivos funcionavam numa tensão próxima de 10V através do fenômeno da eletroluminescência e produziam uma intensidade luminosa maior que 1000 cd/m². O dispositivo era bicamada, sendo uma camada

composta pela molécula aromática chamada diamina, transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons e, outra composta de uma molécula fluorescente que pertence à classe dos complexos metálicos de quelato, o tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3), funcionando como transportadora de elétrons e responsável pela emissão de luz. A Figura 2.9 ilustra um OLED, atualmente.

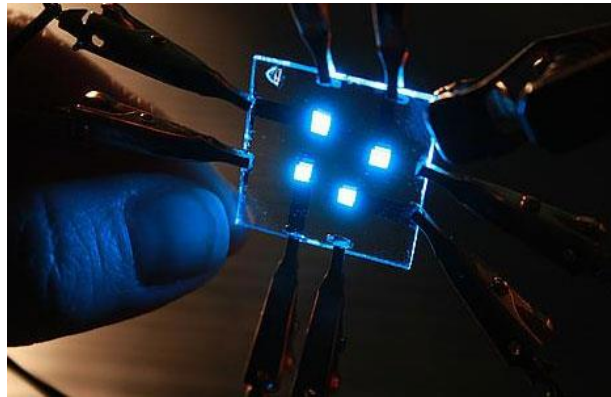


Figura 2.9: Diodo orgânico emitindo luz azul ^[37]

O princípio de funcionamento de um OLED ^[38] é baseado na capacidade de conversão de energia elétrica em energia luminosa. Sua estrutura é composta, basicamente, por cinco camadas, como ilustra a Figura 2.10. Tais camadas desempenham papéis fundamentais para o funcionamento do dispositivo. As camadas do cátodo e ânodo transparente, são responsáveis pela aplicação de uma diferença de potencial. Já as camadas orgânicas são divididas em uma camada transportadora de elétrons (ETL – *electron transport layer*), uma camada emissiva (EL – *emissive layer*) e uma camada transportadora de buracos (HTL – *hole transport layer*), ambas responsáveis pelo mecanismo de emissão de luz ^[39].

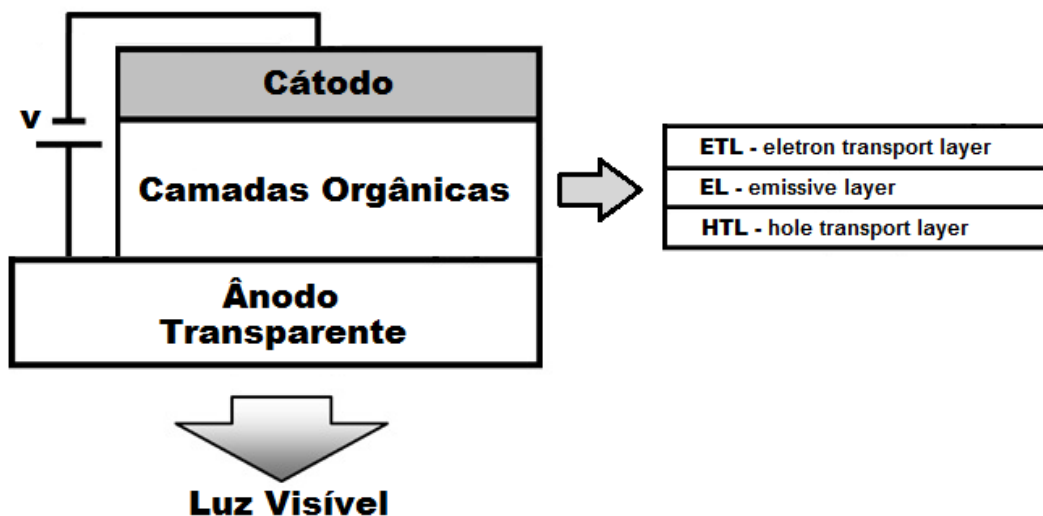


Figura 2.10: Estrutura básica de um OLED

O funcionamento do OLED, de maneira simplificada, ocorre pela diferença de energia entre os níveis LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), orbital molecular não ocupado mais baixo da camada ETL, e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), orbital molecular ocupado mais alto, da camada HTL. A camada emissiva EL está posicionada entre as camadas ETL e HTL e, deve possuir excelentes propriedades de fotoluminescência ^[40]. Quando um campo elétrico é aplicado, a camada de transporte de elétrons (ETL) injeta elétrons no LUMO da EL e, a camada de transporte de buracos (HTL) injeta buracos no HOMO da EL, por consequência, os elétrons e lacunas injetados sofrem uma recombinação e um fóton é gerado na camada emissiva (EL) ^[41], como ilustra a Figura 2.11.

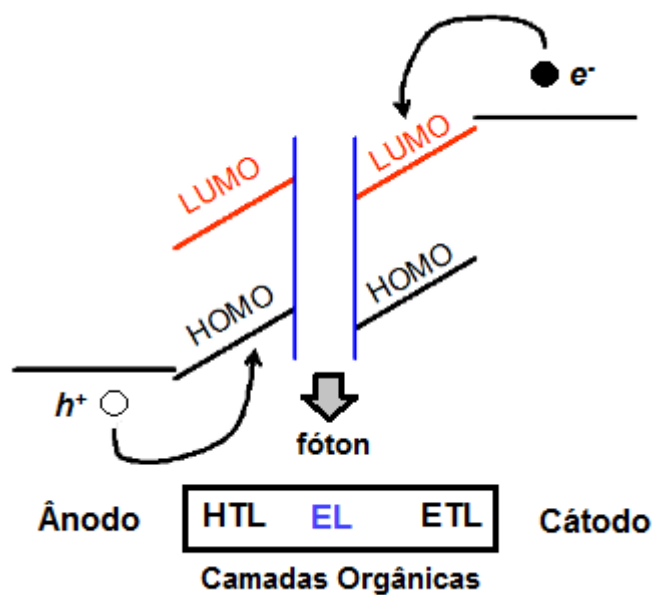


Figura 2.11: Princípio de funcionamento do OLED

Atualmente é a tecnologia mais avançada empregada na fabricação de variados tipos de telas, sejam elas para televisores, computadores, celulares, smartphones ou videogames portáteis ^[42].

Os OLEDs também apresentam algumas desvantagens, quando comparados com os LEDs, como por exemplo: o tempo de vida, enquanto os filmes orgânicos vermelhos e verdes têm tempos de vida maiores (46000 a 230000 horas), os orgânicos azuis atualmente têm tempos de vida mais curtos (até 14000 horas), os processos de fabricação ainda são caros e, a água pode danificá-los ^[38,39].

O desafio das pesquisas atuais está na possibilidade de descobrir e caracterizar novos materiais orgânicos que viabilizem uma maior eficiência e durabilidade dos dispositivos que empregam tal tecnologia.

2.5.2. Dispositivos Fotovoltaicos

Os dispositivos fotovoltaicos são divididos em duas classes dependendo da aplicação tecnológica, os detectores de luz (fotodiodos e fotocondutores) e os conversores de energia luminosa em energia elétrica (células solares).

A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional inorgânico e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Dentre as vantagens dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos podem ser destacadas o baixo custo, a fácil processabilidade, a produção de grandes áreas ativas, e propriedades mecânicas, que permitem construir dispositivos flexíveis.

O dispositivo fotovoltaico mais simples é composto por uma única camada orgânica disposta entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos, os mais utilizados são óxido de estanho dopado com flúor (FTO), óxido de estanho dopado índio (ITO) e óxido de estanho (TO). O segundo eletrodo geralmente é de alumínio, mas metais como cálcio, ouro e magnésio também podem ser utilizados.

Para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico, é necessário que o material absorva fótons com energia maior ou igual ao gap do material, com isso elétrons são promovidos do nível de energia do orbital HOMO para o nível LUMO. Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado *éxciton*. Na formação da corrente elétrica, esses éxcitons devem ser dissociados na forma de cargas livres para serem coletadas pelos eletrodos. A dissociação do éxciton é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, que normalmente são encontradas próximo da interface entre a camada orgânica e o metal.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados no âmbito dessa dissertação estão descritos nos subitens 3.1 e 3.2. A fim de melhor compreender a metodologia empregada, elaborou-se um fluxograma com a sequência cronológica de cada passo do desenvolvimento da pesquisa. A Figura 3.1 ilustra este fluxograma.

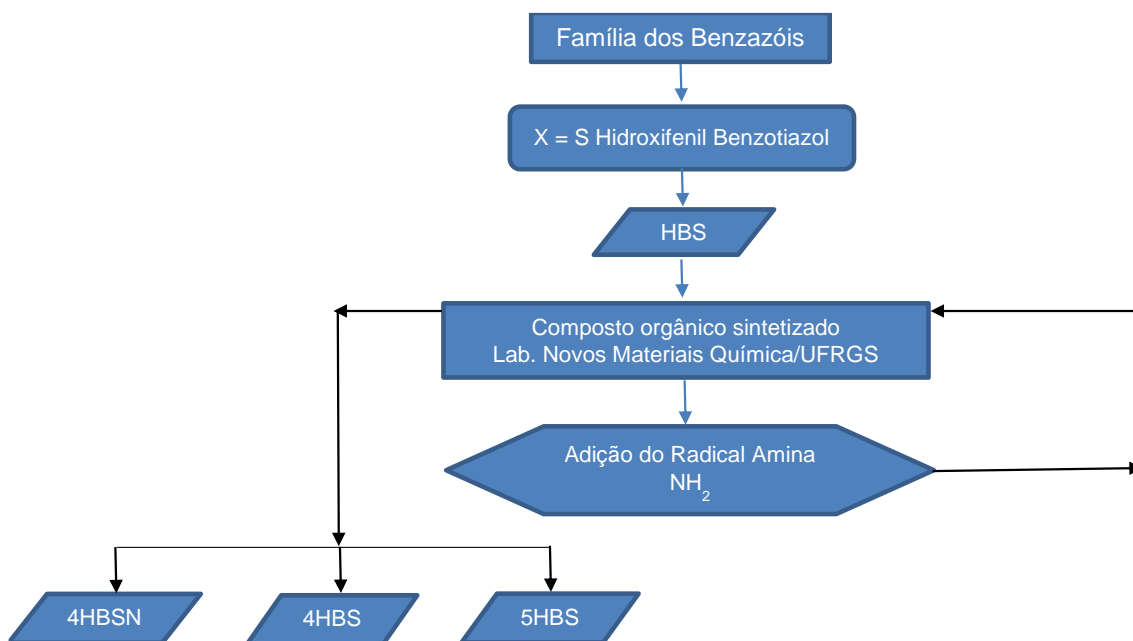


Figura 3.1 (a): Fluxograma da Metodologia – Compostos

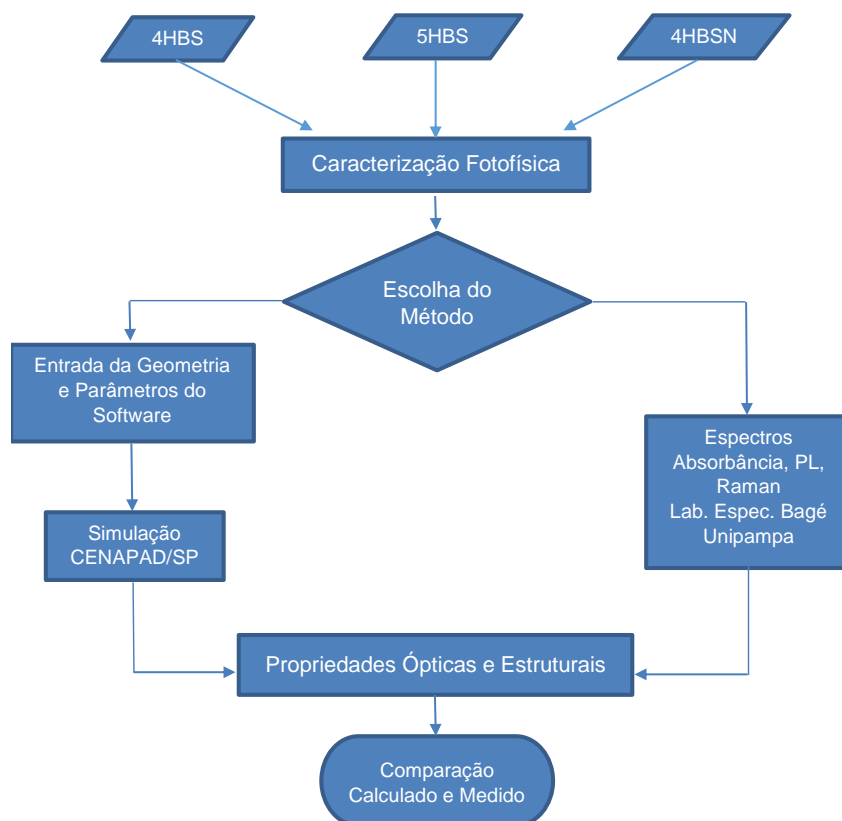


Figura 3.1 (b): Fluxograma da Metodologia – Caracterização

3.1. Procedimentos computacionais

Os processos de simulação foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo – CENAPAD/SP^[43], sendo utilizado o ambiente IBM. Este sistema IBM é composto por 40 nós computacionais SMP modelo IBM P750, que utilizam processadores Power7 de 3.55GHz. São 32 *cores* (núcleos de processamento), 128GB de memória RAM e 908,8 GFlops de desempenho teórico em cada nó computacional, totalizando 1280 cores, 5TB de memória RAM, capacidade teórica de processamento de aproximadamente 37 TFLOPs e capacidade sustentada (linpack) de 27 TFLOPs. A Figura 3.2 ilustra o equipamento. Os tempos de processamento para os compostos simulados foram de cerca de sete horas para a fase de otimização e nove horas para o cálculo vibracional, utilizando oito nós do sistema em paralelo.



Figura 3.2: Equipamento IBM P750 - Cenapad ^[43]

As simulações dos compostos utilizaram modelagem *ab Initio*, ou de primeiros princípios, implementada por meio do software *Gaussian*® ^[44], que aplica a teoria do funcional da densidade (DTF) para resolução das equações de Kohn-Sham^[29] (como descrito no item 2.4 e 2.4.1).

A solução da Equação de Kohn-Shan dá-se por meio da utilização do potencial de troca e correlação descrito através da aproximação de densidade local (LDA), parametrizada por Perdew e Zunger ^[45]. Portanto, o potencial de troca-correlação é denominado B3LYP. Na simulação ainda é usado um conjunto de funções de base que trata os orbitais atômicos internos e externos com um número de funções diferentes. A função escolhida foi 6-31G, que é uma função base, predeterminada no software. Outros parâmetros implementados são as funções de polarização (d,p) passando-se a considerar os orbitais “d” no sistema e os orbitais “p” para os átomos leves ^[46].

Os procedimentos computacionais realizados para os compostos são divididos em três passos, o primeiro baseado na otimização da estrutura molecular, o segundo no cálculo das propriedades energéticas, e o terceiro sendo o cálculo vibracional. A modelagem dos sistemas foi feita individualmente, colocando cada uma das moléculas em uma simulação. No primeiro passo, de otimização, obtém-se um sistema em equilíbrio, com todas as distâncias interatômicas. No segundo passo, após esta otimização, por meio do cálculo de energia, obtém-se os orbitais HOMO e LUMO. Já na terceira etapa, através do cálculo vibracional obtém-se as frequências Raman ativas de cada composto.

3.2. Procedimentos experimentais

3.2.1. Síntese dos Compostos

A síntese dos compostos^[16] foi realizada no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As reações que constituem a síntese dos compostos^[47] consistem na condensação dos ácidos salicílicos, 4-aminosalicílico e 5-aminosalicílico com *orto*-aminotiofenol em ácido polifosfórico (APF) à temperatura de 180 °C por cinco horas.

3.2.1.1. Síntese do 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol - HBS

A obtenção dos compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS envolveu primeiramente a síntese do composto HBS pela condensação do ácido salicílico (2) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.3.

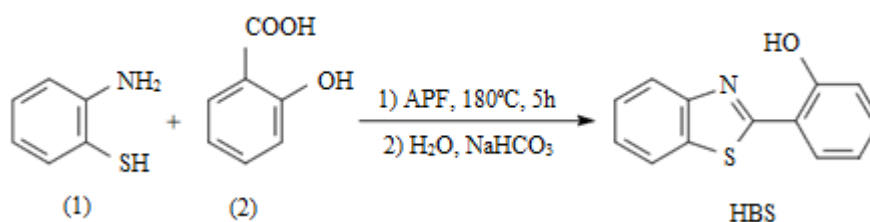


Figura 3.3: Reação de síntese do composto HBS

3.2.1.2. Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol - 4HBS

A reação de síntese do composto 4HBS foi obtida pela condensação do ácido 4-aminosalicílico (3) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.4.

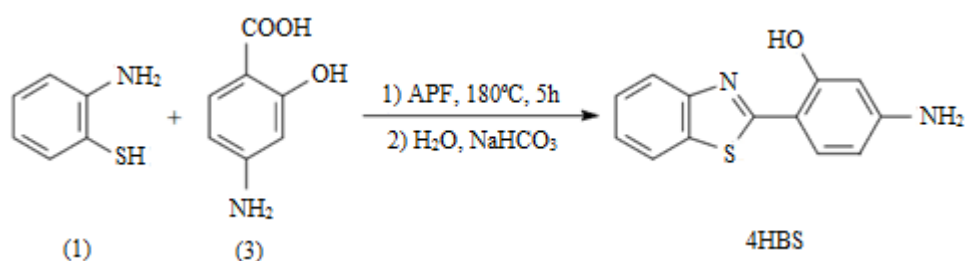


Figura 3.4: Reação de síntese do composto 4HBS

3.2.1.3. Síntese do 2-(4'-aminofenil)benzotiazol - 4HBSN

O composto 4HBSN foi obtido pela condensação do ácido 4-aminobenzoico (4) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.5. Aqui o reagente foi modificado, não utilizou-se o ácido 4-aminosalicílico e sim o ácido 4-aminobenzoico, com a finalidade sintetizar o composto sem o radical hidroxila.

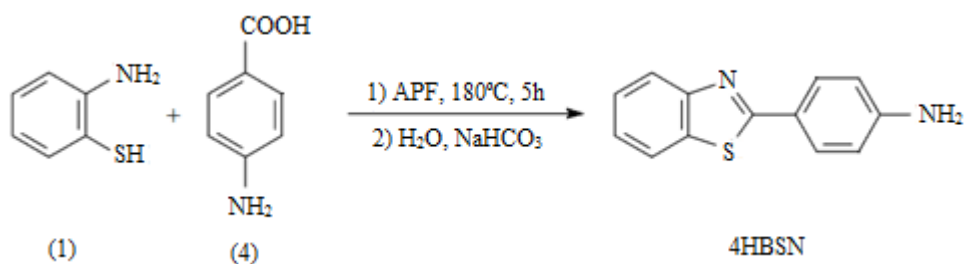


Figura 3.5: Reação de síntese do composto 4HBSN

3.2.1.4. Síntese do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol - 5HBS

A reação de síntese do composto 5HBS foi obtida pela condensação do ácido 5-aminosalicílico (5) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.6.

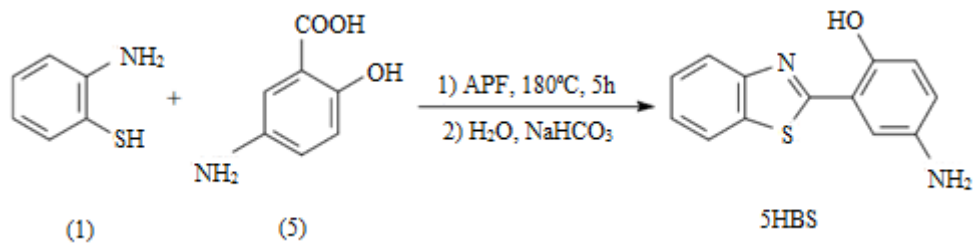


Figura 3.6: Reação de síntese do composto 5HBS

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando diclorometano como eluente. As misturas reacionais foram vertidas em gelo picado e os sólidos resultantes foram filtrados e neutralizados com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 10%, secos à temperatura ambiente e purificados por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente.

3.2.2. Absorção e fotoluminescência

Os espectros de absorção UV-vis foram realizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para as medições foi utilizando o espectrômetro Shimadzu UV-1601PC.

Os procedimentos de fotoluminescência foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos utilizando o espectrômetro miniPL/Raman, Figura 3.7, que utiliza laser de excitação de 248,6 nm (5,0 eV), monocromador de 1/8m Czerny-Turner, grade de difração de 600 g/mm e como detector uma fotomultiplicadora (PMT, “*photomultiplier tube*”) operando na região de 190 a 800 nm e resolução espectral do sistema na ordem de 0,2 nm. A excitação com tão alta energia é devido aos *gaps* de absorção dos compostos de benzazóis na forma enol serem na região do ultravioleta. As medições foram realizadas com as amostras no estado sólido (em pó) e em filme fino, no intervalo de comprimento de onda do espectro visível.



Figura 3.7: Mini PL/Raman, espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência.

3.2.3. Espectroscopia Raman

Os procedimentos experimentais de espectroscopia Raman foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. Foi utilizado o espectrômetro modelo MultiRAM, marca Bruker Optik GmbH. A configuração deste espectrometro permite detecção de espectros Raman na faixa espectral de 50 a 3600 cm^{-1} (deslocamento Stokes). Está equipado com um divisor de feixe e interferômetro sem atrito que fornece alta sensibilidade e estabilidade. O sistema utiliza um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm operando em temperatura ambiente. O detector de germânio, por sua vez, é resfriado com nitrogênio líquido e a óptica utilizada no interior do equipamento oferece ultra-baixa detecção de sinal com o mínimo ruído, garantindo excelente sensibilidade.

A Figura 3.8 mostra o equipamento MultiRam, onde são destacados os principais componentes que constituem o aparato, a saber: A – compartimento do detector de Ge

resfriado com nitrogênio líquido; B – compartimento dos componentes eletrônicos; C – compartimento óptico; D – reservatório de Nitrogênio líquido, e E – porta amostras.

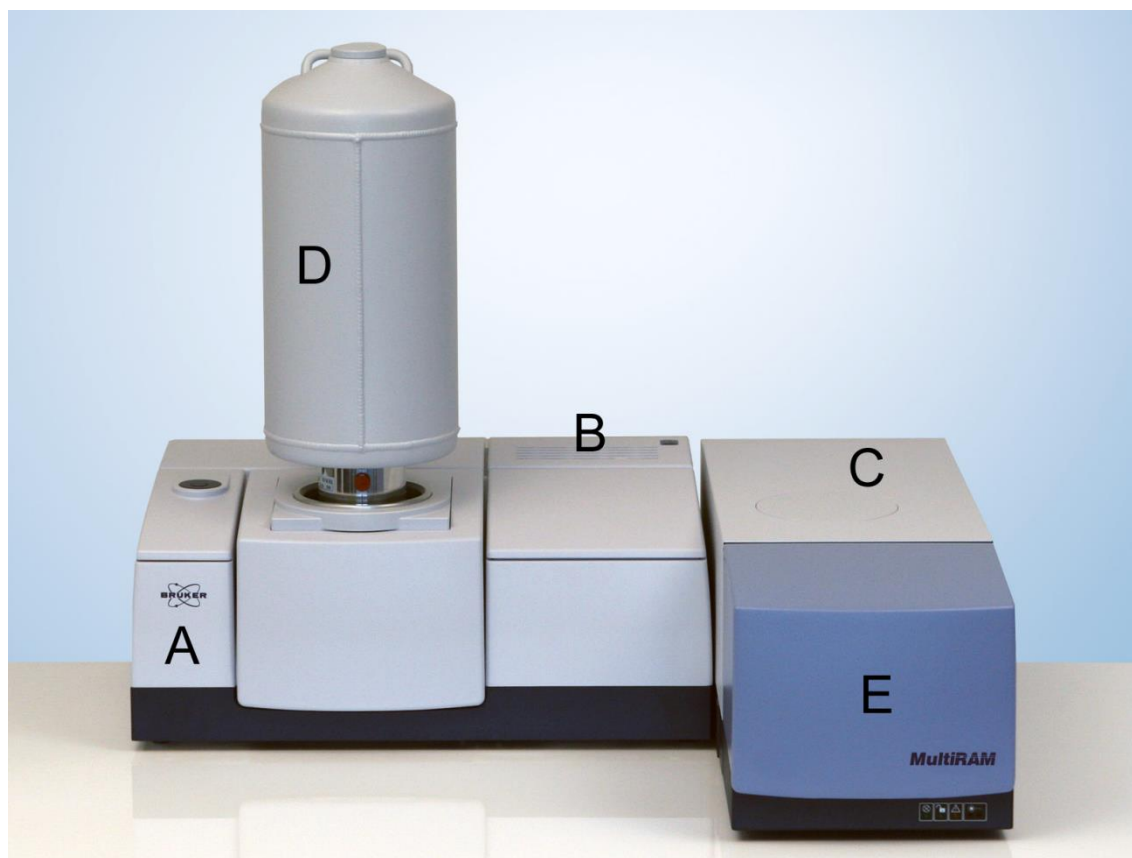


Figura 3.8: Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman

Uma das importantes vantagens da utilização da espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) está associada à baixa energia de excitação, que diminui a fluorescência da amostra. A utilização de laser com grandes comprimentos (neste caso, 1064 nm) significa que uma baixa energia de excitação é fornecida, de modo que o estado virtual é menor sendo assim menos provável que sobreponha um estado eletrônico superior. Sendo assim, as interferências de fluorescência diminuem significativamente, uma vez que estas podem mascarar os sinais de Raman que são menos intensos. A espectroscopia FT-Raman utiliza um interferômetro para produzir um interferograma, que "codifica" as frequências exclusivas do espalhamento Raman em um único sinal. O interferômetro emprega um divisor de feixe otimizado para infravermelho próximo, que divide a dispersão de entrada Raman em dois feixes ópticos, uma transmitida e uma refletida. Dependendo da diferença de caminho, os dois feixes interferem de forma construtiva e destrutivamente uns com os outros. O interferograma produzido é processado matematicamente por uma transformada de Fourier que, por sua vez, é enviada ao detector de germânio. O sinal coletado no detector é processado

pelo software OPUS resultando no espectro *intensidade x deslocamento Raman*. A intensidade é dada em unidades arbitrárias enquanto que o eixo das abcissas é dado em cm^{-1} . Esta é uma diferença de energia que é característica de cada molécula/composto, tal como uma impressão digital, e é obtida pela diferença entre a energia de excitação e a energia refletida.

As medidas de espectroscopia Raman dos compostos foram efetuadas com as amostras no estado sólido sendo expostas ao laser com potência constante de 50 mW. Para cada medição foram feitas 300 leituras no intervalo de 200 a 3600 cm^{-1} , com resolução espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho mede a absorção de radiação infravermelha por ligações químicas num material. A luz infravermelha, ao incidir numa molécula, provoca a excitação dos modos vibracionais. Quando a energia radiante corresponde à diferença entre dois níveis energéticos vibracionais a absorção ocorre.

Assim como na espectroscopia Raman, esta técnica tem como característica a possibilidade de caracterização. Filmes, pós, soluções, pastas, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem e de sua preparação

Os procedimentos para a preparação das amostras para análise de FTIR, geralmente, podem envolver dois métodos, dependendo do tipo de amostra. Se a amostra for um filme ou em forma de gel, não precisa de qualquer preparação, mas se a amostra for em estado sólido, em forma de pó, deverão ser preparadas pelo método das pastilhas de KBr (brometo de potássio).

As amostras sólidas são preparadas misturando-se uma certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio - KBr). Essa mistura é triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz pode passar. Essa pastilha precisa ser prensada a altas pressões a fim de garantir de que ela seja translúcida, mas isso não pode ser alcançado sem um equipamento apropriado, como uma prensa hidráulica. Da mesma forma que o cloreto de sódio, o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer virão do analito.

A Figura 3.9 ilustra o equipamento da marca Shimadzu, IRPrestige -21, onde foram obtidos os espectros FTIR. O IRPrestige – 21 utiliza uma fonte de luz de alta energia, uma ótica de alta eficiência e um detector de alta sensibilidade. A otimização dos sistemas ótico, eletrônico e de sinal, minimizam o ruído e permitem alcançar uma relação sinal/ruído maior que 40.000:1(valor pico a pico, com resolução de 4 cm^{-1} , acúmulo de 1 minuto, na região de 2100 cm^{-1}), garantindo análise de alta sensibilidade.



Figura 3.9: SHIMADZU IR Prestige21 FTIR: A - detector de alta sensibilidade; B - fonte de luz alta energia e C - elementos óticos de taxa de transferência de alta energia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Otimização geométrica e distâncias de ligação

Por meio da modelagem e simulação computacional foram obtidas as configurações geométricas otimizadas dos compostos. A Figura 4.1 mostra a estrutura otimizada dos compostos, onde as posições dos núcleos atômicos são representadas pelas esferas, e a identificação representa a espécie atômica seguida pelo número do átomo. A otimização apresenta as estruturas moleculares em equilíbrio, onde a força resultante aplicada sobre todos os átomos do sistema é menor que $0,01 \text{ eV/\text{Å}}$.

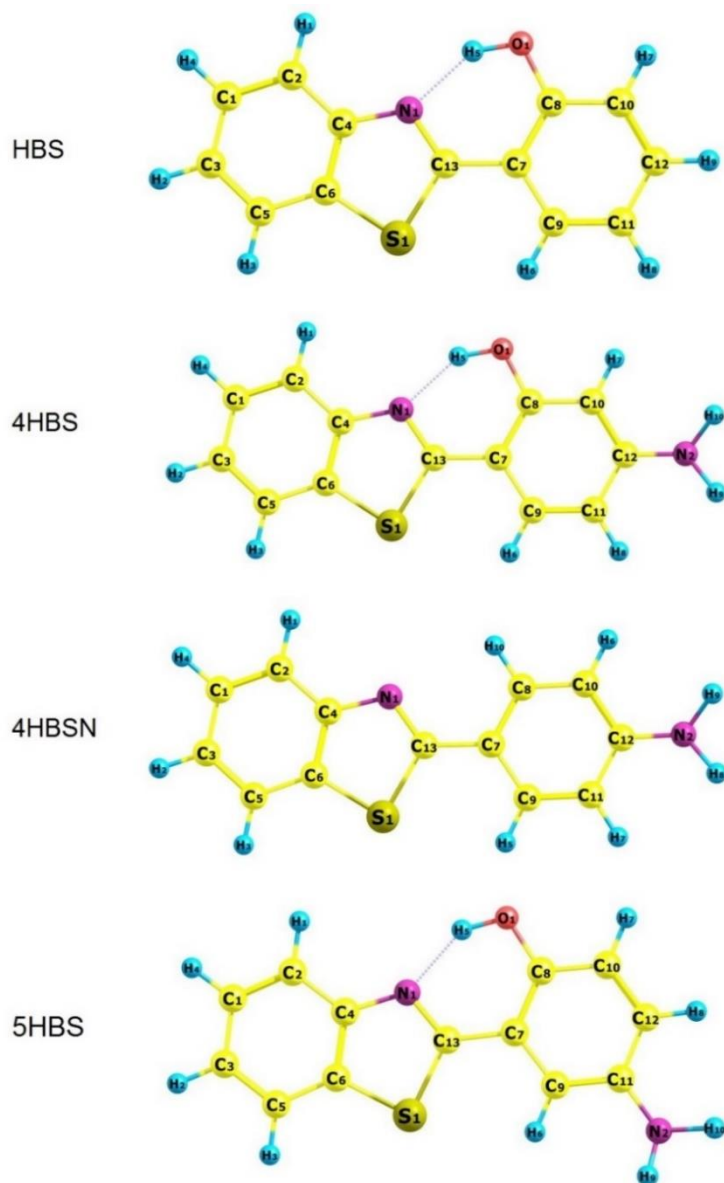


Figura 4.1 Estruturas geometricamente otimizadas por meio da DFT

As propriedades vibracionais dos compostos são dependentes da sua estrutura, sendo assim as variações dessas propriedades geralmente são dependentes de uma variação estrutural. Na Tabela 4.1, são comparadas as distâncias de ligações entre os átomos dos sistemas e os desvios relativos das diferenças das distâncias de ligação entre os compostos com radical amina e o HBS. Ou seja, as alterações estruturais causadas pela presença e ausência deste radical. Pode-se avaliar também a estrutura 4HBSN, onde existe a ausência do radical hidroxila.

Tabela 4.1: Distâncias interatômicas dos compostos simulados

Ligação	HBS	4HBS		4HBSN			5HBS			
	Distância (Å)	Distância (Å)	Desvio em Relação ao HBS (%)	Distância (Å)	Desvio em Relação ao HBS (%)	Desvio em Relação ao 4HBS (%)	Distância (Å)	Desvio em Relação ao HBS (%)	Desvio em Relação ao 4HBS (%)	Desvio em Relação ao 4HBSN (%)
C1-C2	1,390	1,390	0	1,390	0	0	1,390	0	0	0
C1-C3	1,405	1,404	1	1,405	0	1	1,405	0	1	0
C1-H4	1,086	1,086	0	1,086	0	0	1,086	0	0	0
C2-H1	1,085	1,085	0	1,085	0	0	1,085	0	0	0
C2-C4	1,402	1,402	0	1,403	1	1	1,402	0	0	1
C3-H2	1,086	1,086	0	1,086	0	0	1,086	0	0	0
C3-C5	1,393	1,394	1	1,393	0	1	1,393	0	1	0
C4-C6	1,414	1,415	1	1,417	3	2	1,415	1	0	2
C4-N1	1,383	1,382	1	1,381	2	1	1,382	1	0	1
C5-H3	1,085	1,085	0	1,085	0	0	1,085	0	0	0
C5-C6	1,396	1,395	1	1,396	0	1	1,395	1	0	1
C6-S1	1,755	1,756	1	1,752	3	4	1,754	1	2	2
C7-C8	1,425	1,429	4	1,408	17	21	1,420	5	9	12
C7-C9	1,409	1,410	1	1,405	4	5	1,411	2	1	6
C7-C13	1,455	1,446	9	1,461	6	15	1,454	1	8	7
C8-C10	1,405	1,397	8	1,385	20	12	1,404	1	7	19
C8-O1	1,341	1,341	0	-	-	-	1,347	6	6	-
C8-H10	-	-	-	1,084	-	-	-	-	-	-
C9-H6/H5	1,087	1,087	0	1,086	1	1	1,087	0	0	1
C9-C11	1,385	1,379	6	1,387	2	8	1,391	6	12	4
H5-O1	0,992	0,994	2	-	-	-	0,990	2	4	-
C10-H7/H6	1,085	1,085	0	1,087	2	2	1,085	0	0	2
C10-C12	1,387	1,399	12	1,409	22	10	1,384	3	15	25
C11-H8/H7	1,085	1,086	1	1,087	2	1	-	-	-	-
C11-C12	1,403	1,415	12	1,407	4	8	1,411	8	4	4
C12-	1,086	-	-	-	-	-	1,087	1	-	-

H9/H8										
N1-C13	1,310	1,313	3	1,300	10	13	1,310	0	3	10
C13-S1	1,784	1,787	3	1,796	12	9	1,785	1	2	11
H5-N1	1,734	1,727	7	-	-	-	1,748	14	21	-
C12/C11-N2	-	1,384	-	1,387	-	3	1,405	-	21	18
N2-H9	-	1,009	-	1,010	-	1	1,012	-	3	2
N2-H8/H10	-	1,009	-	1,010	-	1	1,012	-	3	2

Analisando as variações das distâncias de ligações dos compostos, verifica-se que existem algumas alterações estruturais significativas. Estas variações, em relação às distâncias interatômicas, são grandes o suficiente para alterar as distribuições de carga eletrônica e alterar as energias dos sistemas. As principais alterações são notadas devido à presença e mudança de posição do radical amina, notam-se também modificações estruturais quanto a ausência da hidroxila. A Figura 4.2 ilustra as ligações que tiveram alterações significativas.

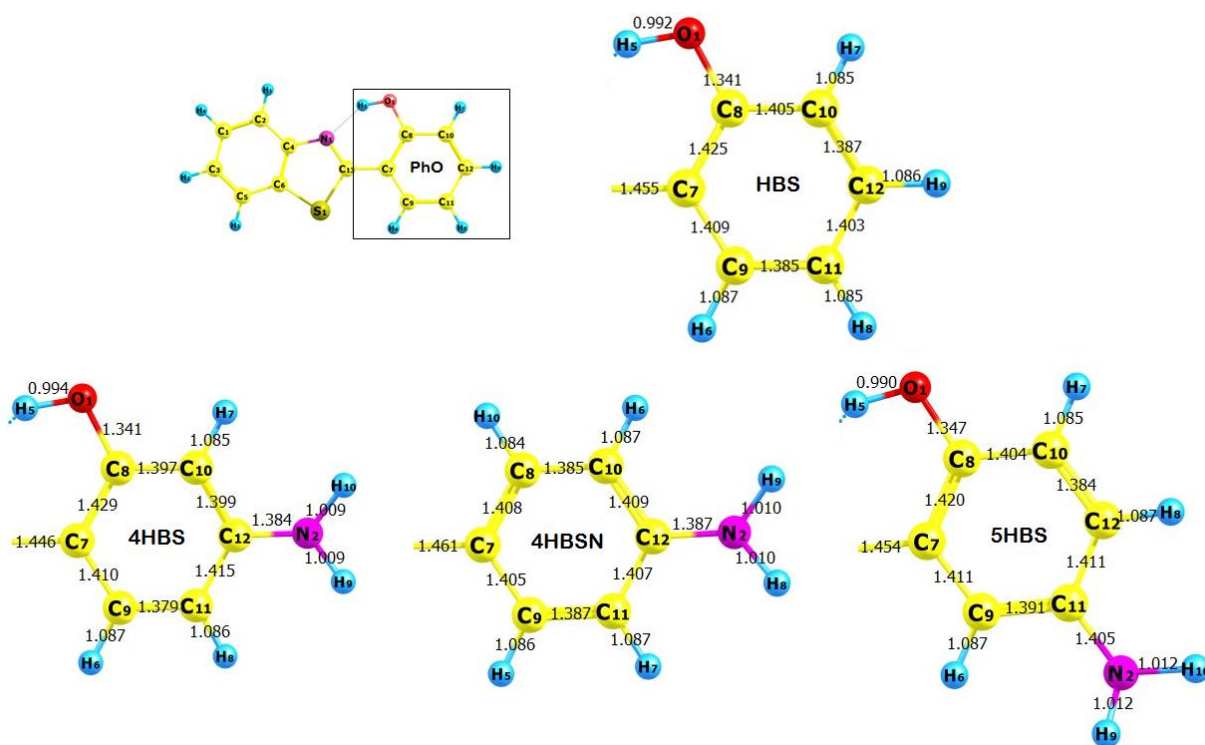


Figura 4.1: Ampliação da região onde ocorreu alteração estrutural causada pela adição do radical amina

A adição do radical amina, fez com que as principais alterações ocorressem no anel PhO, principalmente nas distâncias de interação entre os carbonos, C12 para o 4HBS, 4HBSN e C11 para o 5HBS. A razão para esta alteração, causada pela adição do radical amina, é a influência do átomo de nitrogênio, cuja interação com os carbonos é diferente da relação com o hidrogênio. Devido ao núcleo do nitrogênio ser mais eletropositivo, existe uma força eletrostática de repulsão maior com o átomo de carbono do que aquela com o hidrogênio, no caso do HBS. Dessa forma, os átomos de carbono adjacentes ao carbono ligado ao radical amina sofrerão essa influência e tenderão a afastar o nitrogênio. Quando afastado, o nitrogênio atrai seu carbono ligante aumentando a distância de ligação com os carbonos adjacentes.

As alterações estruturais, que dependem da posição onde o radical amina é adicionado, são verificadas pela comparação dos compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS. Observam-se duas alterações, uma referente a ligação do radical amina ao anel PhO e, outra na região do ESIPT. Na primeira verifica-se uma alteração de 18% e 21% nas distâncias de ligação entre o nitrogênio do radical amina e o carbono do anel aromático. Tais alterações são devidas às diferentes interações eletrostáticas sofridas pelo nitrogênio, em ambos os casos. As interações eletrostáticas interatômicas são de tal forma que a curta distância (na ordem de um angstrom) são de repulsão, ou seja, os núcleos atômicos se repelem, e é atrativa a longa distância, ou seja, o núcleo atômico é atraído pela eletrosfera de outro átomo. Assim, a alteração na distância entre o radical amina e o PhO é causada pela disposição dos átomos ao longo da direção da ligação. A Figura 4.3 ilustra esta direção nos compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS.

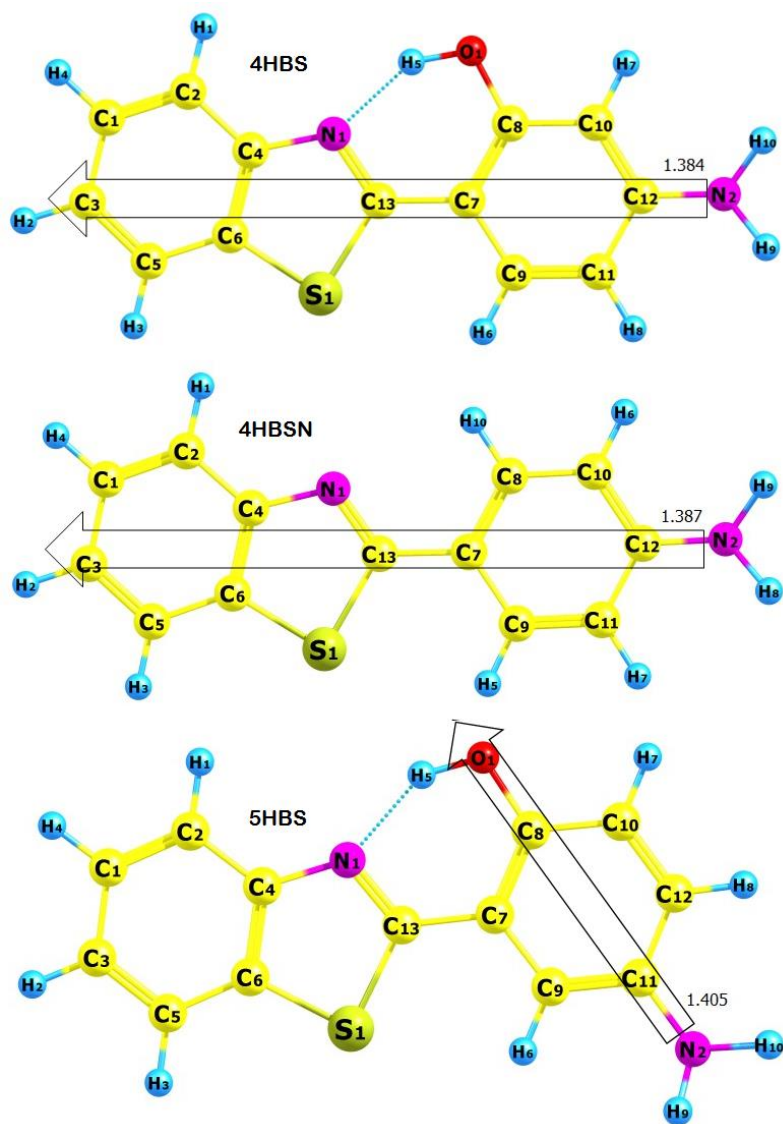


Figura 4.2: Direção da ligação entre o radical amina e o anel PhO

Os compostos 4HBS e 4HBSN possuem um maior número de átomos na direção da ligação com o nitrogênio do que o 5HBS, razão pela qual o radical amina sofre uma força de atração maior em direção ao átomo de carbono ao qual está ligado, tornando tais distâncias menores que no composto 5HBS.

Outra alteração estrutural que depende da posição do radical amina é observada na região responsável pelo ESIPT. Tal alteração é causada pelo mesmo motivo anterior, porém, nesse caso, o radical na molécula 5HBS cria uma atração com o hidrogênio H5 de tal forma que aumenta o ângulo entre os átomos C8, O1 e H1, alterando as distâncias de interação entre os átomos N1, H1 e O1, responsáveis pelo mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado. Já no composto 4HBSN o ESIPT não ocorre, pois não existe grupo doador de um átomo de hidrogênio, ou seja, não existe o radical hidroxila. Essas

alterações foram significativas nas estruturas dos compostos 4HBS e 5HBS, as modificações estão ilustradas na Figura 4.4.

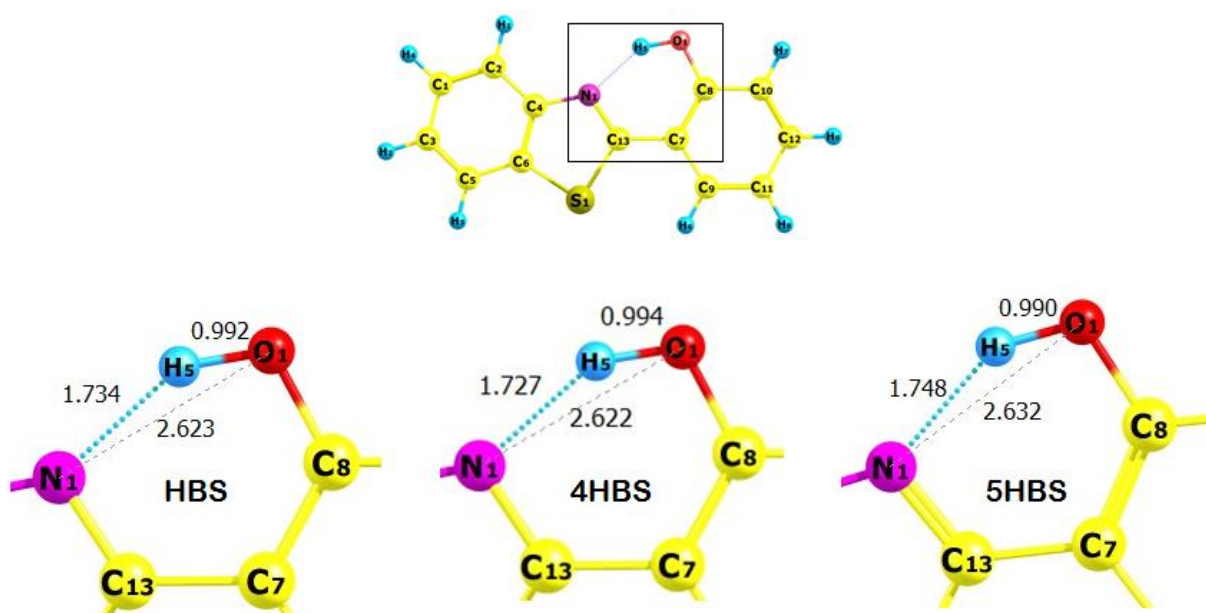


Figura 4.3: Ampliação da região do ESIPT, com a variação das distâncias interatômicas dos sistemas

Com a adição do radical amina na posição 4' (4HBS) há uma redução das distâncias entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio do ESIPT, porém, com o radical amina na posição 5' (5HBS) existe um aumento dessa distância. A probabilidade de ocorrência do ESIPT é diretamente dependente das posições desses átomos, sendo que quanto mais próximos, mais provável o acontecimento do fenômeno. Verifica-se ainda uma redução nas distâncias OH, entre os átomos O1 e H1, para o 5HBS, implicando que o hidrogênio está sofrendo menos influência do nitrogênio, o que desfavorece a transferência protônica. Assim pode-se afirmar que a probabilidade de ocorrência do ESIPT é maior no composto 4HBS que no composto 5HBS, e no composto 4HBSN tal fenômeno nem ocorre, pois a ligação OH, entre os átomos O1 e H1, não existe.

4.2. Energia dos estados dos orbitais HOMO e LUMO

As distintas emissões de fotoluminescência nos compostos são dependentes da estrutura molecular, logo é possível afirmar que variações na geometria das moléculas dos compostos também são responsáveis por modificações energéticas nos orbitais eletrônicos. Para avaliar esta propriedade, realizaram-se cálculos das energias dos estados dos orbitais eletrônicos para o estado fundamental dos compostos, obtendo-se as bandas de energia apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Energia dos estados eletrônicos dos compostos

	HBS	4HBS	4HBSN	5HBS
LUMO (eV)	-1,7045	-1,3494	-1,2310	-1,6180
HOMO (eV)	-5,8469	-5,3465	-5,3593	-5,1032
ΔHL (eV)	4,1424	3,9971	4,1282	3,4852

A partir dos resultados das energias dos estados eletrônicos dos compostos é possível verificar as modificações nos orbitais em função da modificação da posição do radical amina. Os níveis HOMO e LUMO são utilizados como auxiliares nas interpretações de reações químicas envolvendo compostos químicos, onde o nível HOMO fornece informações sobre o caráter elétron-doador e o LUMO, elétron-receptor. Assim, verifica-se que o composto 5HBS possui um maior valor do nível HOMO e, tem maior capacidade elétron-doadora, e também, por possuir menor valor do nível LUMO, menor será a resistência em aceitar elétrons em uma reação química. Os valores das energias dos níveis HOMO e LUMO para materiais componentes de OLED são de extrema importância para a construção do dispositivo. Estes níveis de energia devem apresentar valores que permitam o transporte de cargas nos dispositivos, ou seja, os níveis HOMO e LUMO dos materiais componentes do dispositivo devem apresentar valores de energia em que os “degraus” formem barreiras de potencial que possam ser transpostas pelos elétrons^[48].

Acrescentando-se aos resultados das bandas de energia, foram obtidas as distribuições geométricas dos orbitais HOMO e LUMO, mostrados na Figura 4.5, indicando a densidade de energia desses orbitais. Tal informação é útil para análises de reatividade química, ou seja, para um caráter elétron-doador, o sítio ativo da reação química será mais provável onde há distribuição de energia do orbital HOMO, e para um caráter elétron-receptor, o sítio ativo será mais provável nas regiões do orbital LUMO.

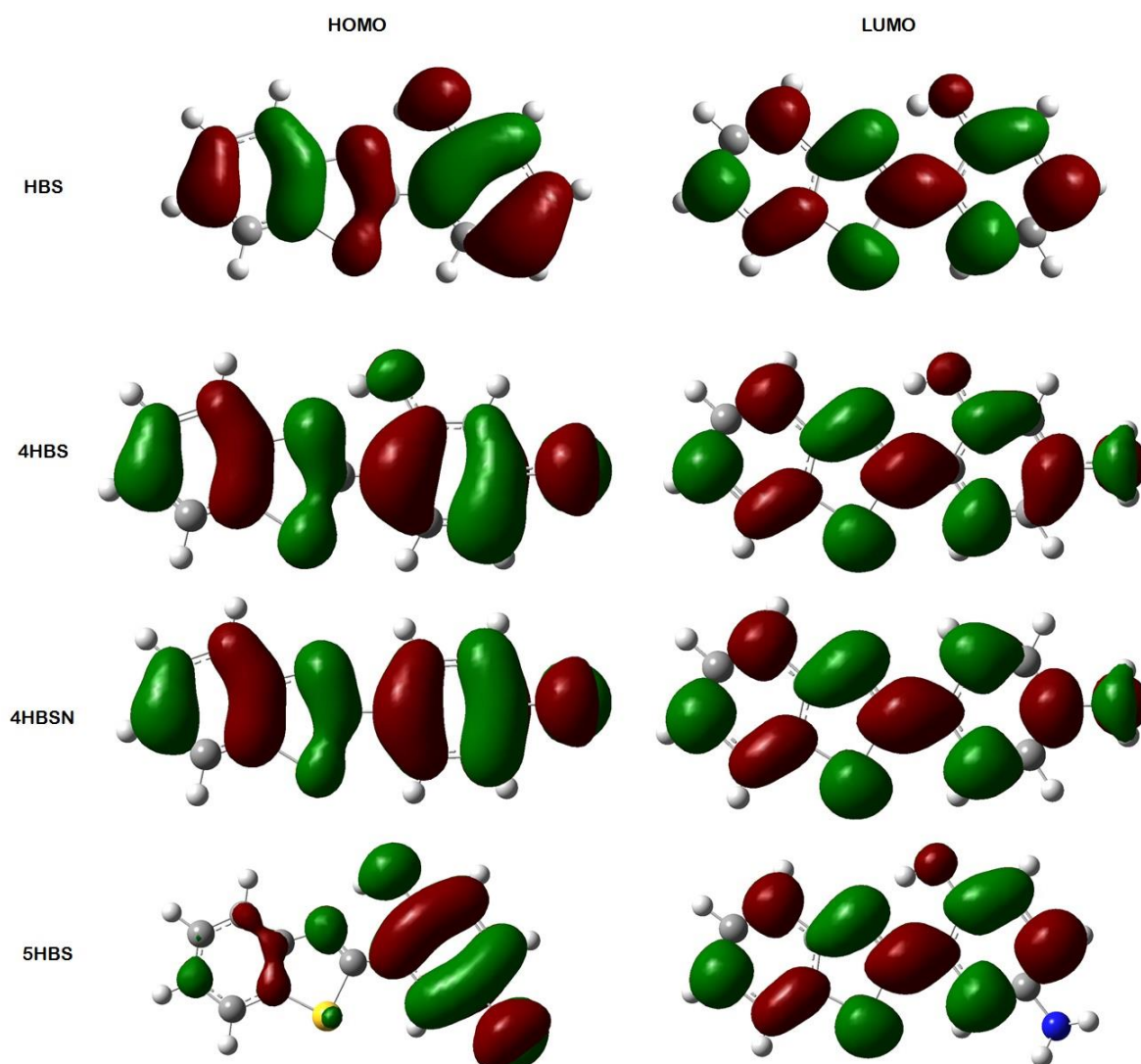


Figura 4.4: Densidade de energia dos orbitais HOMO e LUMO

Analisando-se a Figura 4.5, verifica-se que as distribuições de energia dos níveis HOMO tem grandes concentrações no anel PhO, com exceção da posição 6' no HBS e no 4HBS; nos radicais amina (4HBS, 4HBSN e 5HBS); no nitrogênio da posição 3; e uma grande distribuição, também, no anel Ph dos compostos HBS, 4HBS e 4HBSN, com exceção da posição 7; no anel Ph do composto 5HBS o nível HOMO tem pequena concentração e não atinge as posições 5 e 7, nem o átomo na posição 2 e nem o enxofre. A distribuição do orbital LUMO apresentou pouca variação entre os compostos, distribuído nas posições 4, 6, 7-8, 9-3, S, 2-1', 2'-3', 4' e 6', porém nas posições 5, 5'(HBS, 4HBS, 4HBSN E 5HBS), 3'(4HBSN) e no radical amina do 5HBS não mostrou-se presente.

Outra propriedade química que pode ser obtida através das bandas de energia é a dureza molecular (n), que é utilizada para avaliar a resistência de um elétron se dispersar na

molécula^[51], fato este que altera a reatividade química. A dureza molecular pode ser obtida através da equação:

$$n = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}), \quad (4.1)$$

onde ϵ_{LUMO} é a energia do estado LUMO e ϵ_{HOMO} é a energia do estado HOMO. Os valores de dureza molecular, apresentados na Tabela 4.3, indicam uma relação com a distância dos átomos hidrogênio e nitrogênio do ESIPT, de tal forma que ao aumentar essa distância reduz a dureza molecular. Assim, pode-se dizer que a dureza representa a resistência de uma molécula à deformação, quanto menor a dureza, menor a quantidade de energia necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO. Na tabela também estão retomadas as energias dos níveis HOMO e LUMO e as diferenças HOMO-LUMO (ΔHL) de energia para cada composto.

Tabela 4.3: Orbitais, gap de energia e dureza molecular(n).

	HBS	4HBS	4HBSN	5HBS
LUMO (eV)	-1,7045	-1,3494	-1,2310	-1,6180
HOMO (eV)	-5,8469	-5,3465	-5,3593	-5,1032
ΔHL (eV)	4,1424	3,9971	4,1282	3,4852
ΔHL (nm)	299,31	310,19	300,33	355,74
n (eV)	-2,07	-1,99	-2,06	-1,74

O ΔHL de energia, obtido pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, para os compostos HBS e 4HBSN, possuem valores próximos, enquanto que os compostos 4HBS e 5HBS apresentam valores 3,5% e 15% menores. O ΔHL de energia é uma propriedade que está estreitamente ligada à condutividade elétrica dos materiais, de tal forma que quanto menor é a ΔHL de energia, maior é a condutividade. Verifica-se que a adição do radical amina contribuiu para o aumento da condutividade dos materiais, visto que o composto HBS possui maior ΔHL . Porém, como o 4HBSN possui um valor de ΔHL mais próximo de HBS que de 4HBS e 5HBS, a adição do radical não é o principal responsável pelo aumento da condutividade. Assim a modificação estrutural que mais deve contribuir para essa propriedade são as distâncias de ligação dos átomos participantes da ESIPT.

4.3. Espectros de absorbância e fotoluminescência

O espectro de absorção serve para estabelecermos a energia de excitação mais eficiente para a realização de medidas de fotoluminescência e para energia potencial mínima aplicada em um experimento de eletroluminescência. Com os espectros de absorção é possível identificar a energia necessária para excitar os compostos. A Figura 4.6 ilustra os espectros de absorbância dos compostos em comparação com a molécula base HBS obtidos em solução no etanol (EtOH).

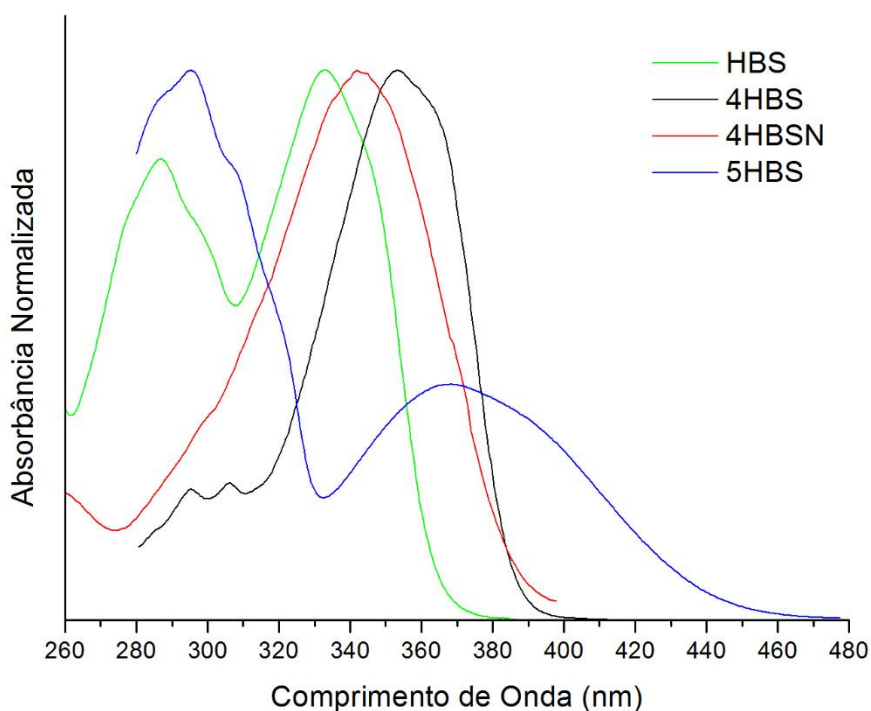


Figura 4.5 Espectros de absorbância dos compostos em comparação com o HBS

A obtenção dos espectros foi feita na faixa de comprimentos de onda entre 260 e 700nm, sendo apresentada apenas a região com os valores mais energéticos. O composto HBS, que é a molécula base, tem seus máximos de absorção em 285nm e 332nm, já o composto 4HBS apresentou o máximo de absorção com comprimentos de onda de 294nm, 306nm e de maior intensidade em 352nm. No composto 4HBSN o valor de pico ficou em 342nm e, para o 5HBS os valores mais energéticos apresentaram-se em 296nm e 367nm.

Com a absorção de energia estes compostos vão para o estado excitado, mudando sua estrutura química e retornam para o estado fundamental emitindo luz com uma energia menor que absorvida, fenômeno este denominado fotoluminescência.

Com o objetivo de obter os espectros de emissão dos compostos, foram realizados experimentos de fotoluminescência. Obtiveram-se resultados por meio de ensaios com amostras em pó e filme, ambos iguais. Na Figura 4.7, ilustra-se, sobre o espectro de luz visível os comprimentos de onda de emissão dos compostos em filme.

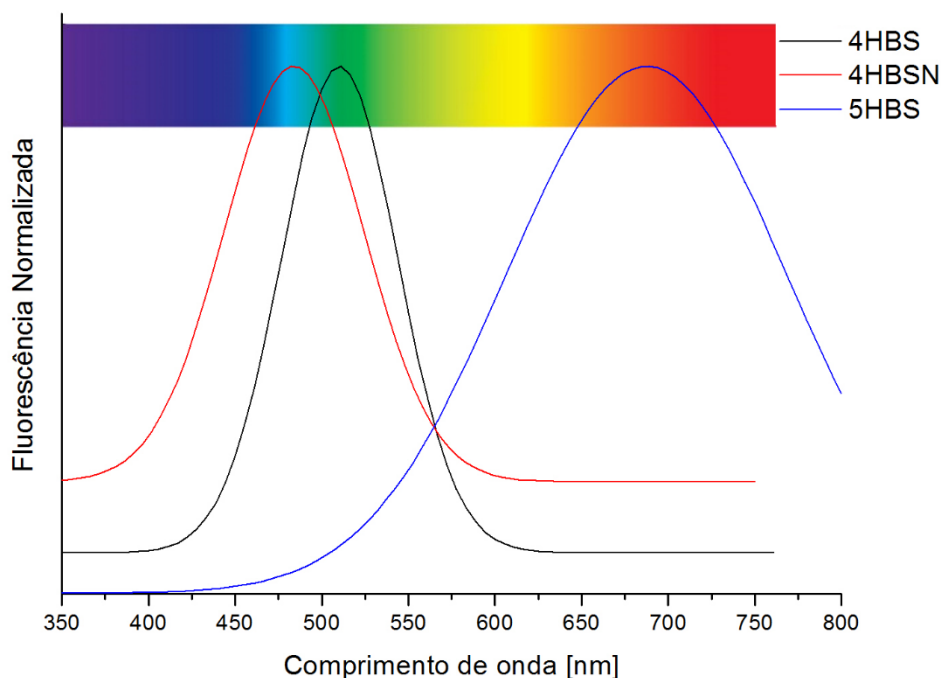


Figura 4.6: Espectro de Fotoluminescência dos compostos sobre as cores do espectro visível

Os compostos apresentaram emissão na região visível apresentando diferentes picos de comprimentos de onda. Os picos de emissão ocorreram na cor azul, em 482nm, para o composto 4HBSN, na cor verde, em 511nm, para o composto 4HBS e, na cor vermelha, em 688nm, para o 5HBS. Tais emissões tornam estes compostos atrativos para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz. Os deslocamentos Stokes (diferença entre o máximo de absorção e o máximo de emissão) foram de 159, 140 e 392nm, para os compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS, respectivamente.

A fotoluminescência é dependente da transferência protônica, e como os compostos 4HBS e 5HBS possuem a mesma fórmula química, verificou-se, por meio de ensaios realizados que a fotoluminescência foi mais intensa no composto 4HBS, enquanto a de menor intensidade foi no composto 4HBSN, que não é acometido pelo mecanismo ESIPT. A Figura 4.8 ilustra a comparação entre as intensidades da fluorescência destes compostos.

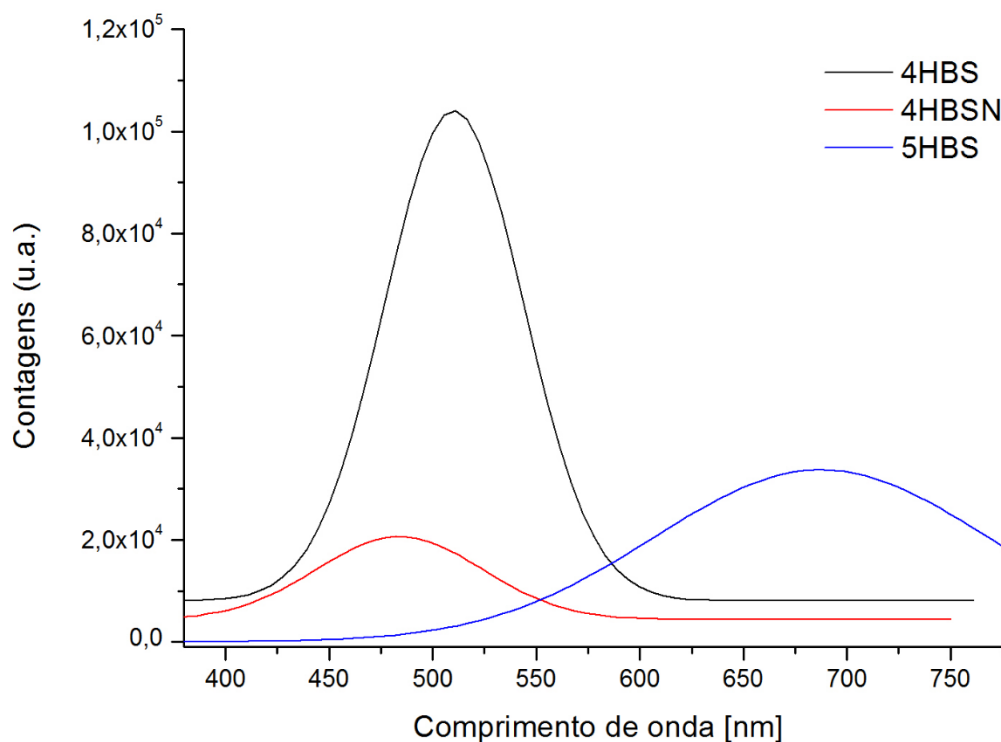


Figura 4.7: Intensidade de fluorescência dos compostos

A contagem máxima de fótons emitidos por fluorescência dos compostos foi de aproximadamente 1.041×10^5 u.a para o 4HBS, 3.408×10^4 u.a para o 5HBS, enquanto para o 4HBSN foi de apenas 2.063×10^4 u.a. Assim, verifica-se que mesmo pequenas modificações nas posições dos átomos responsáveis pelo ESIPT, da ordem de $0,007 \text{ \AA}$ e $0,014 \text{ \AA}$, causam diferenças de cerca de 67% e 80%, respectivamente, na emissão de fotoluminescência.

4.4. Espectroscopia Raman

Com o propósito de incrementar a caracterização dos compostos realizou-se um estudo vibracional, utilizando espectroscopia FT-Raman, FTIR e simulação dos modos vibracionais dos compostos. Na espectroscopia Raman os picos dos espectros representam as frequências dos modos vibracionais Raman ativos dos compostos. As frequências e os vetores vibracionais foram obtidos teoricamente via modelagem computacional descrita no item 3.1. Desta forma tornou-se possível a identificação e associação dos picos dos espectros Raman aos seus modos vibracionais. Para o composto HBS, os resultados puderam ser comparados com os já existentes na literatura ^[49], porém para os compostos 4HBS, 4HBSN e 5HBS este

estudo ainda não havia sido realizado e, tem sua primeira caracterização teórica nesta dissertação.

Os modos vibracionais dos compostos foram obtidos através de simulações e comparados com Raman e FTIR. Os modos vibracionais ^[50] são divididos em seis grupos como apresentado na Figura 4.9. A vibração de estiramento (ν) é caracterizada pela variação na distância de ligação, se analisada em um radical triatômico pode ser classificada como simétrica (ν_s) e antissimétrica (ν_a). A vibração de deformação angular no plano (δ) é caracterizada pela vibração angular entre os átomos envolvidos. A vibração de rotação (ρ) apresenta uma deformação angular no plano, porém dois átomos têm seus ângulos em relação ao terceiro alterado igualmente. O modo vibracional deformação fora do plano (γ), que é diferente da vibração torcional (τ) apenas pela simetria, a vibração ocorre fora do plano molecular.

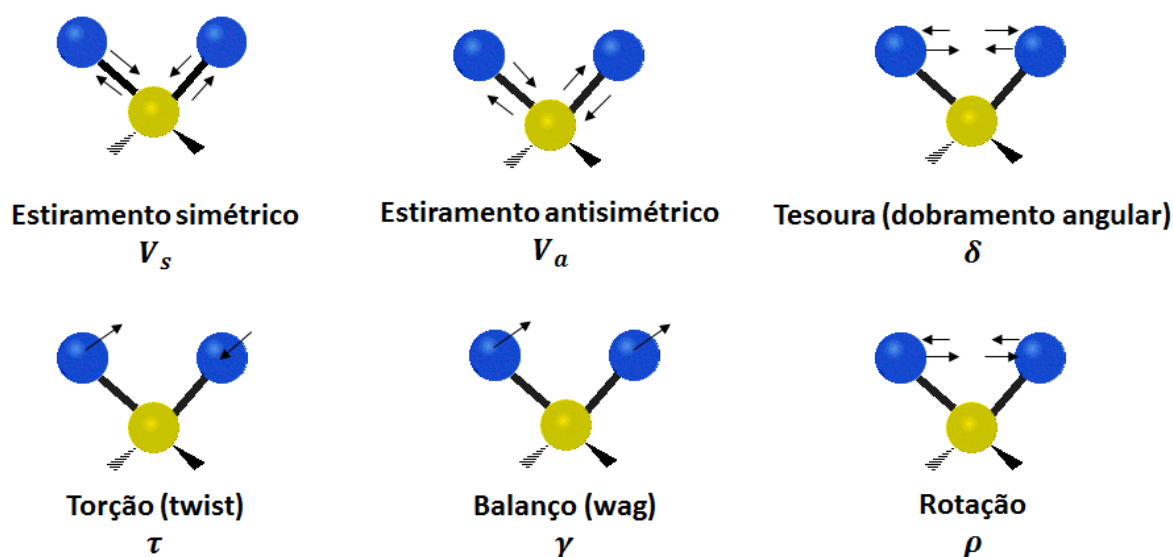


Figura 4.8: Modos Vibracionais

Experimentalmente obtiveram-se os espectros Raman dos compostos para deslocamentos de 200 a 3500 cm^{-1} , como ilustra a Figura 4.10. Os espectros foram normalizados, tendo sua intensidade fixada em 1,0.

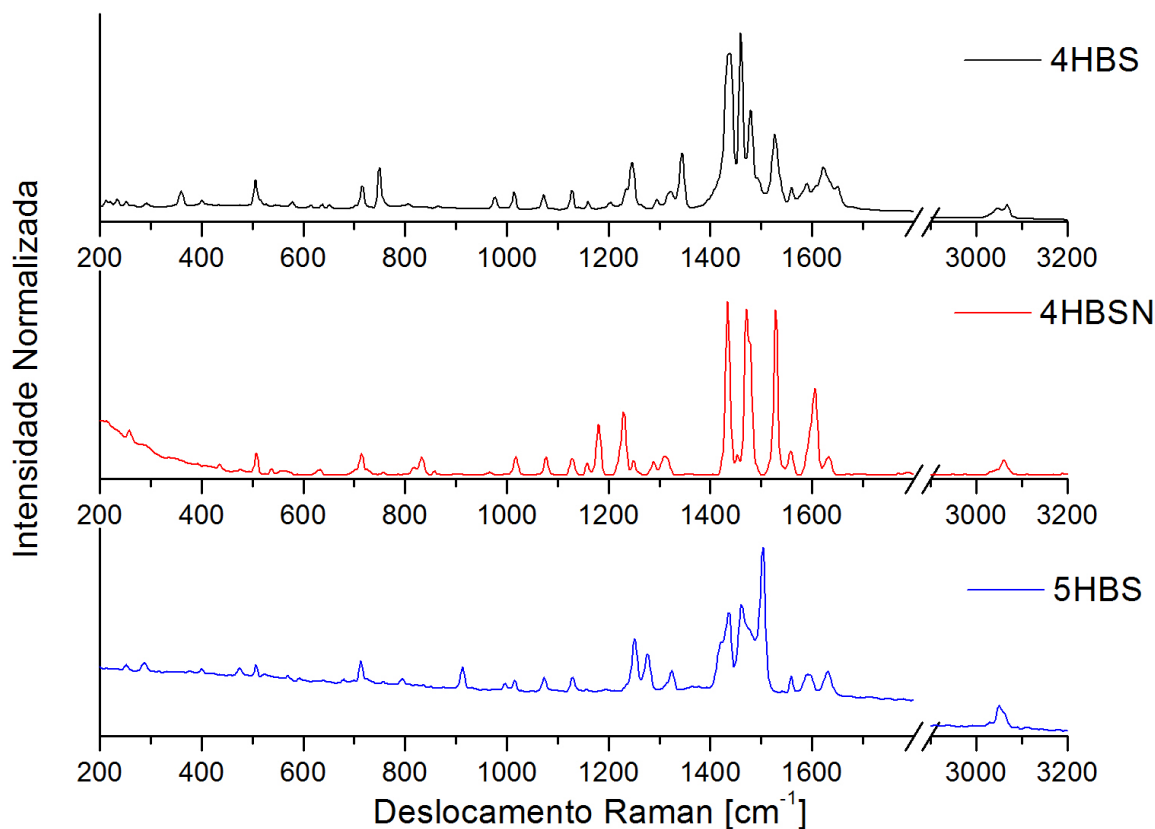


Figura 4.9: Espectro FT-Raman dos compostos

A análise do espectro do composto HBS, apresentado na Figura 4.11, permite observar uma maior atividade na região entre 1200 e 1700cm^{-1} , onde estão as vibrações de estiramento, deformação angular no plano dos anéis benzenos, deformação angular do radical hidroxila, ligações carbono-hidrogênio e, estiramento do anel benzazólico. Foi verificado também atividade para deslocamentos maiores que 3000cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações carbono-hidrogênio e do radical hidroxila.

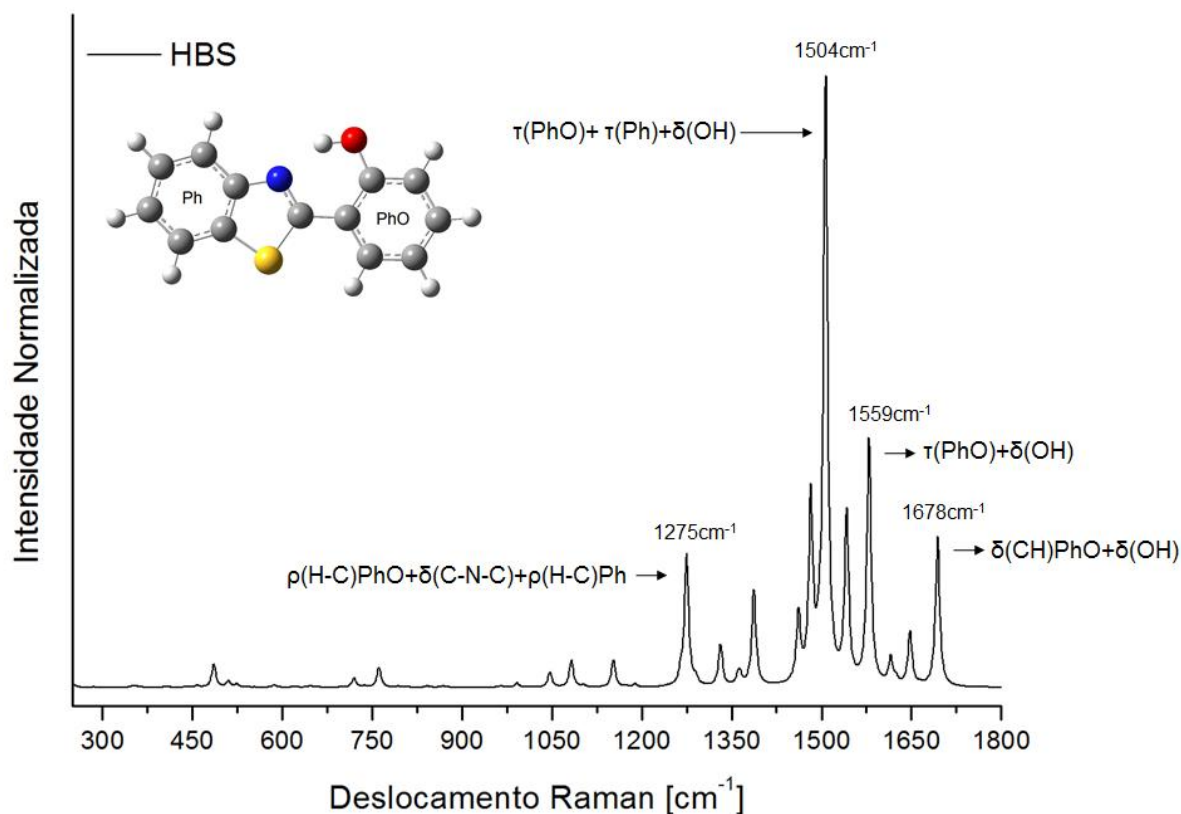


Figura 4.10: Espectro Raman do composto HBS na região de maior atividade

A Tabela 4.4 apresenta uma abordagem mais detalhada dos modos vibracionais Raman ativos, mostrando todas as frequências obtidas experimentalmente, dados da literatura e, teoricamente junto com seus modos vibracionais associados. Para construção dessa tabela foi utilizado o programa *Chemcraft* para visualizar os resultados do cálculo vibracional fornecidos pelo programa Gaussian09, e assim associar as frequências Raman ativas obtidas experimentalmente às vibrações de frequência correspondente visualizadas no programa.

Tabela 4.4: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto HBS

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Literatura (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3314 W	3280	v _s (OH)
3199 M	3217	v _s (CH)Ph
3198 M	3209	v _a (CH)Ph
3193 W	3200	v _a (CH)Ph
3192 W	3190	v _a (CH)PhO
1660 W	1678	δ(CH)PhO+δ(OH)
1630 W	1647	δ(CH)Ph
1617 W	1614	v _s (Ph)
1598 M	1559	τ(PhO)+δ(OH)
1542 W	1537	τ(PhO)+δ(OH)

1522 S	1504	$\tau(\text{PhO}) + \tau(\text{Ph}) + \delta(\text{OH})$
1490 M	1480	$\delta(\text{OH}) + \rho(\text{H-C})\text{Ph}$
1351 W	1369	$\tau(\text{C-H})\text{PhO}$
1347 W	1329	$\tau(\text{Ph}) + \tau(\text{PhO})$
1317 W	1322	$\nu_s(\text{C-O})\text{PhO} + \tau(\text{CH})\text{PhO} + \tau(\text{Ph})$
1283 M	1275	$\rho(\text{H-C})\text{PhO} + \delta(\text{C-N-C}) + \rho(\text{H-C})\text{Ph}$
1266 W	1246	$\rho(\text{H-C})\text{PhO} + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{C-H})\text{Ph}$
1185 W	1190	$\delta(\text{CH})\text{PhO} + \delta(\text{CH})\text{Ph}$
1148 W	1153	$\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1082 W	1084	$\nu(\text{PhO}) + \nu_s(\text{S-C}) + \rho(\text{H-C})\text{Ph}$
1057 W	1063	$\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1039 W	1046	$\delta(\text{CH})\text{Ph}$
884 W	884	$\nu(\text{PhO}) + \nu(\text{Ph})$
865 W	865	$\gamma(\text{C-H})\text{PhO}$
832 W	835	$\nu(\text{PhO}) + \nu(\text{Ph})$
722 W	720	$\nu(\text{C-S-C}) + \nu(\text{Ph})$
676 W	674	$\nu(\text{PhO}) + \nu(\text{Ph})$
626 W	631	$\gamma(\text{S}) + \gamma(\text{C-H})\text{PhO}$
590 W	589	$\nu(\text{PhO}) + \nu(\text{Ph})$
545 W	543	$\nu(\text{PhO}) + \nu(\text{Ph})$
510 W	509	$\nu_s(\text{C-S-C}) + \tau(\text{C-H})\text{Ph}$
404 W	404	$\delta(\text{S-C-C})\text{Ph} + \nu(\text{OH})$

As intensidades dos deslocamentos Raman estão representadas nas tabelas pelas letras W (intensidade fraca), M (intensidade média) e S (intensidade forte). PhO indica o anel benzeno ligado ao radical hidroxila (OH), Ph representa o anel benzeno sem radicais, NH₂ o radical amina e S a molécula de enxofre.

O espectro do composto 4HBS, Figura 4.12, também apresentou maior atividade na região entre 1200 e 1700 cm⁻¹ mostrando vibrações próximas do HBS. No entanto, se observa a vibração de deformação angular no plano do radical amina. Para deslocamentos maiores que 3000 cm⁻¹, verificaram-se os modos vibracionais de estiramento assimétrico das ligações carbono-hidrogênio, e estiramento simétrico do radical amina.

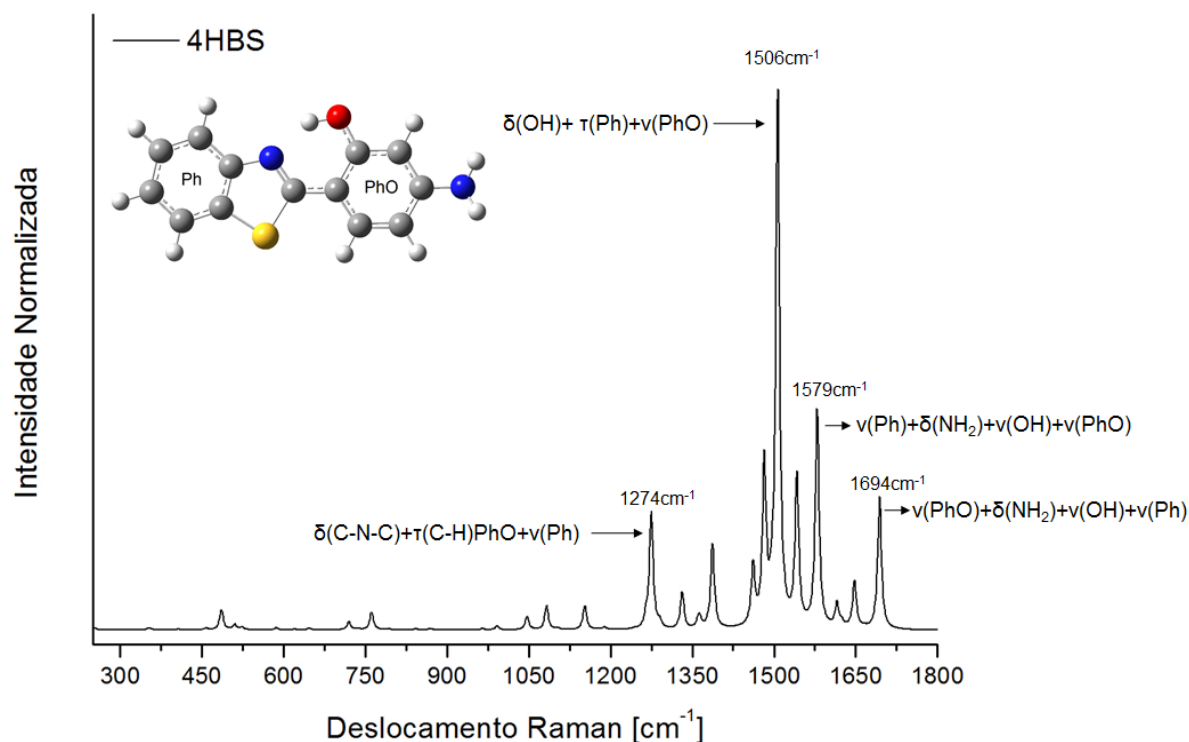


Figura 4.11: Espectro Raman do Composto 4HBS na região de maior atividade

As frequências obtidas teoricamente para o composto 4HBS estão apresentadas na tabela 4.5, junto com os deslocamentos Raman do espectro experimental e as associações aos modos vibracionais.

Tabela 4.5: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 4HBS

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3373 W	3588	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3369 W	3248	$\nu_s(\text{OH})$
3068 W	3215	$\nu_s(\text{Ph})$
3046 W	3199	$\nu_a(\text{PhO}) + \nu_a(\text{Ph})$
1650 W	1694	$\nu(\text{PhO}) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{OH}) + \nu(\text{Ph})$
1621 M	1648	$\nu(\text{Ph}) + \nu(\text{PhO}) + \delta(\text{NH}_2)$
1589 W	1614	$\nu(\text{Ph}) + \nu(\text{PhO})$
1559 W	1579	$\nu(\text{Ph}) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{OH}) + \nu(\text{PhO})$
1526 M	1541	$\tau(\text{PhO}) + \nu_s(\text{N-C})\text{Ph}$
1479 M	1496	$\tau(\text{Ph}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C-H})\text{PhO}$
1459 S	1506	$\delta(\text{OH}) + \tau(\text{Ph}) + \nu(\text{PhO})$
1437 S	1481	$\delta(\text{OH}) + \tau(\text{Ph})$
1342 M	1461	$\tau(\text{PhO}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{NH}_2)$
1320 W	1386	$\nu(\text{Ph}) + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{PhO}) + \delta(\text{NH}_2)$
1294 W	1362	$\nu(\text{PhO}) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{Ph})$
1245 M	1331	$\nu_s(\text{N-C}) + \tau(\text{C-H})\text{PhO} + \tau(\text{Ph})$

1203 W	1274	$\delta(\text{C-N-C})+\tau(\text{C-H})\text{PhO}+\nu(\text{Ph})$
1159 W	1189	$\delta(\text{H-C})\text{PhO}+\delta(\text{H-C})\text{Ph}+$
1128 W	1152	$\delta(\text{H-C})\text{Ph}+\tau(\text{NH}_2)$
1071 W	1082	$\tau(\text{NH}_2)+\nu(\text{PhO})+\nu_s(\text{C-S})+\delta(\text{H-C})\text{Ph}$
1013 W	1047	$\delta(\text{H-C})\text{Ph}$
977 W	991	$\nu(\text{Ph})+\delta(\text{H-C})\text{PhO}+\rho(\text{NH}_2)$
861 W	866	$\tau(\text{H-C})\text{Ph}$
805 W	841	$\nu_s(\text{H-C})\text{PhO}$
748 M	792	$\nu_s(\text{H-C})\text{PhO}$
715 W	762	$\nu_s(\text{H-C})\text{PhO}+\nu(\text{OH})+\nu(\text{NH}_2)$
651 W	719	$\nu_a(\text{Ph})+\nu_s(\text{S-N})$
636 W	645	$\nu_s(\text{Ph})+\nu_s(\text{PhO})+\nu_s(\text{NH}_2)$
614 W	620	$\nu_a(\text{Ph})+\gamma(\text{N}_1\text{-C}_{13})$
577 W	585	$\nu_s(\text{OH})+\nu_s(\text{PhO})+\nu(\text{NH}_2)$
544 W	523	$\nu_s(\text{OH})+\nu_s(\text{PhO})+\delta(\text{NH}_2)$
505 W	509	$\nu_a(\text{Ph})+\delta(\text{S})$
400 W	485	$\gamma(\text{NH}_2)$

Nos modos vibracionais do composto 4HBS observa-se o surgimento das vibrações para o radical amina, com estiramento em torno de 3500cm^{-1} , deformação no plano em 1648 e 1579cm^{-1} , rotação na região 977 e 991cm^{-1} , e torcional entre 964 e 1152cm^{-1} .

Para o composto 4HBSN, o espectro apresentado na Figura 4.13, mostrou um maior número de picos em relação ao composto 4HBS, onde a maior atividade foi na região entre 1200 e 1700cm^{-1} , com estiramento e deformação angular no plano dos anéis benzeno, anel tiazol e radical amina, e deformação angular no plano do anel tiazol e ligações carbono-hidrogênio, onde a principal diferença entre os modos vibracionais do composto 4HBS e o composto 4HBSN é a ausência do radical hidroxila.

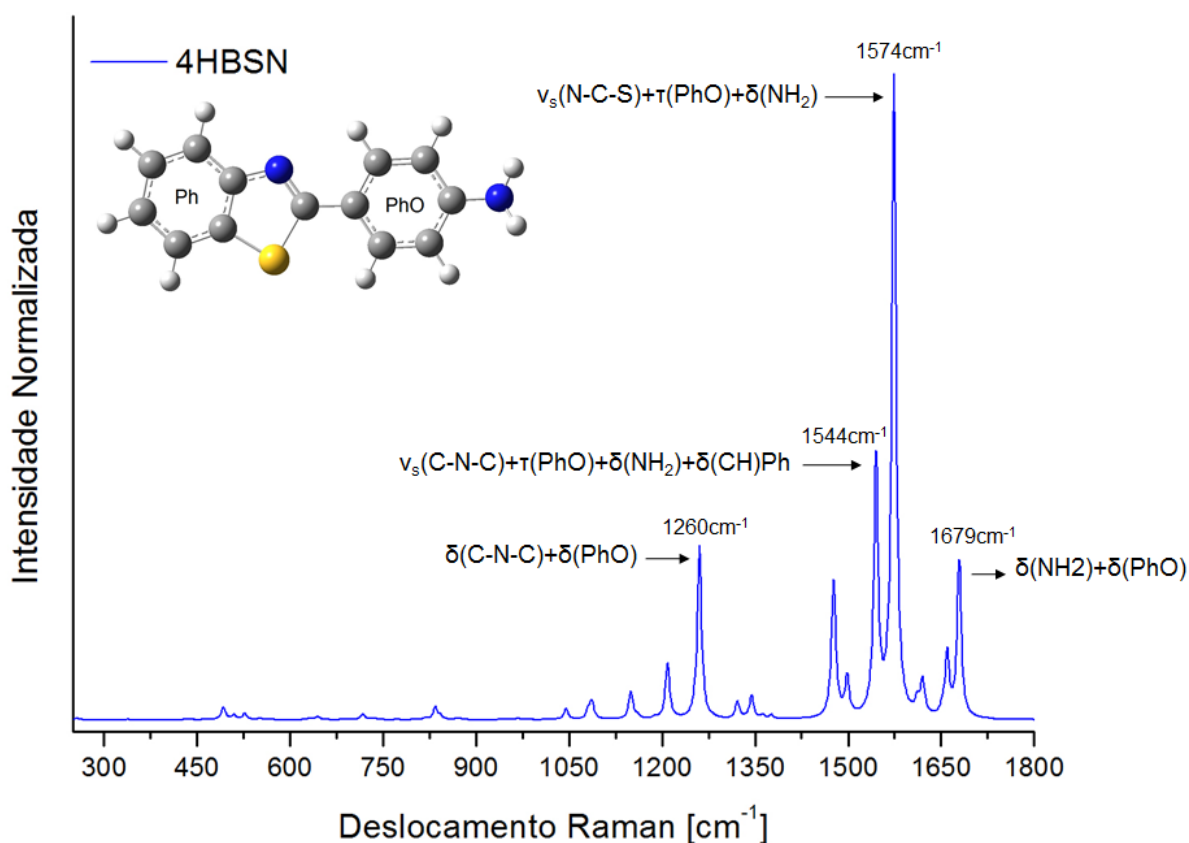


Figura 4.12: Espectro Raman do Composto 4HBSN na região de maior atividade

As frequências obtidas teoricamente para o composto 4HBSN estão apresentadas na Tabela 4.6, junto com os deslocamentos Raman do espectro experimental e as associações aos modos vibracionais.

Tabela 4.6: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 4HBSN

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3653 W	3694	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3451 W	3583	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3204 W	3222	$\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
3187 W	3207	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph}$
3062 W	3196	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph}+\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
3030 W	3176	$\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
3043 W	3175	$\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
1632 W	1679	$\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{PhO})$
1605 M	1659	$\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{Ph})+\delta(\text{PhO})$
1558 W	1651	$\nu(\text{Ph})+\nu_s(\text{N-C})+\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1528 S	1620	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})+\nu_a(\text{NH}_2)$
1470 S	1611	$\nu(\text{PhO})+\tau(\text{Ph})$
1453 W	1476	$\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})$

1434	S	1574	$\nu_s(\text{N-C-S})+\tau(\text{PhO})+\delta(\text{NH}_2)$
1355	W	1544	$\nu_s(\text{C-N-C})+\tau(\text{PhO})+\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1310	W	1498	$\nu(\text{Ph})$
1287	W	1344	$\delta(\text{PhO})+\nu_s(\text{N-C})\text{Ph}+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1248	W	1335	$\nu_s(\text{PhO-NH}_2)+\delta(\text{NH}_2)$
1229	M	1321	$\delta(\text{PhO})+\delta(\text{Ph})$
1180	M	1260	$\delta(\text{C-N-C})+\delta(\text{PhO})$
1159	W	1208	$\delta(\text{CH})\text{PhO}$
1128	W	1149	$\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1076	W	1085	$\nu_s(\text{C-S})+\delta(\text{PhO})+\rho(\text{NH}_2)$
1018	W	1044	$\delta(\text{Ph})$
963	W	966	$\nu_s(\text{Ph})+\nu_s(\text{S-C})+\nu(\text{PhO})$
858	W	868	$\gamma(\text{CH})\text{Ph}$
831	W	834	$\nu_s(\text{Ph})+\nu(\text{PhO-NH}_2)$
814	W	817	$\gamma(\text{CH})\text{PhO}$
713	W	716	$\delta(\text{Ph})+\nu_s(\text{S-C})$
633	W	644	$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{PhO})$
536	W	550	$\gamma(\text{NH}_2)+\delta(\text{Ph})+\delta(\text{PhO})$
508	W	526	$\gamma(\text{NH}_2)$
474	W	509	$\delta(\text{PhO})+\delta(\text{S-C})+\nu_s(\text{NH}_2)$
436	W	492	$\gamma(\text{NH}_2)$
393	W	388	$\tau(\text{PhO-NH}_2)$

Nos modos vibracionais do composto 4HBSN observa-se que com a ausência do radical hidroxila, surgem muitas contribuições do radical amina, com deformação no plano entre 1335 e 1679 cm^{-1} , estiramento assimétrico em 1620 cm^{-1} e estiramento simétrico em 509 cm^{-1} , rotacional em 1085 cm^{-1} , deformação fora do plano entre 492 e 550 cm^{-1} e ainda, torcional em 388 cm^{-1} .

O composto 5HBS, espectro apresentado na Figura 4.14, mostrou-se com praticamente o mesmo número de picos em relação ao composto 4HBSN, onde a maior atividade concentrou-se também na região entre 1200 e 1700 cm^{-1} , com estiramento e deformação angular no plano dos anéis benzeno, anel tiazol e radical amina, e deformação angular no plano do radical hidroxila, anel tiazol e ligações carbono-hidrogênio.

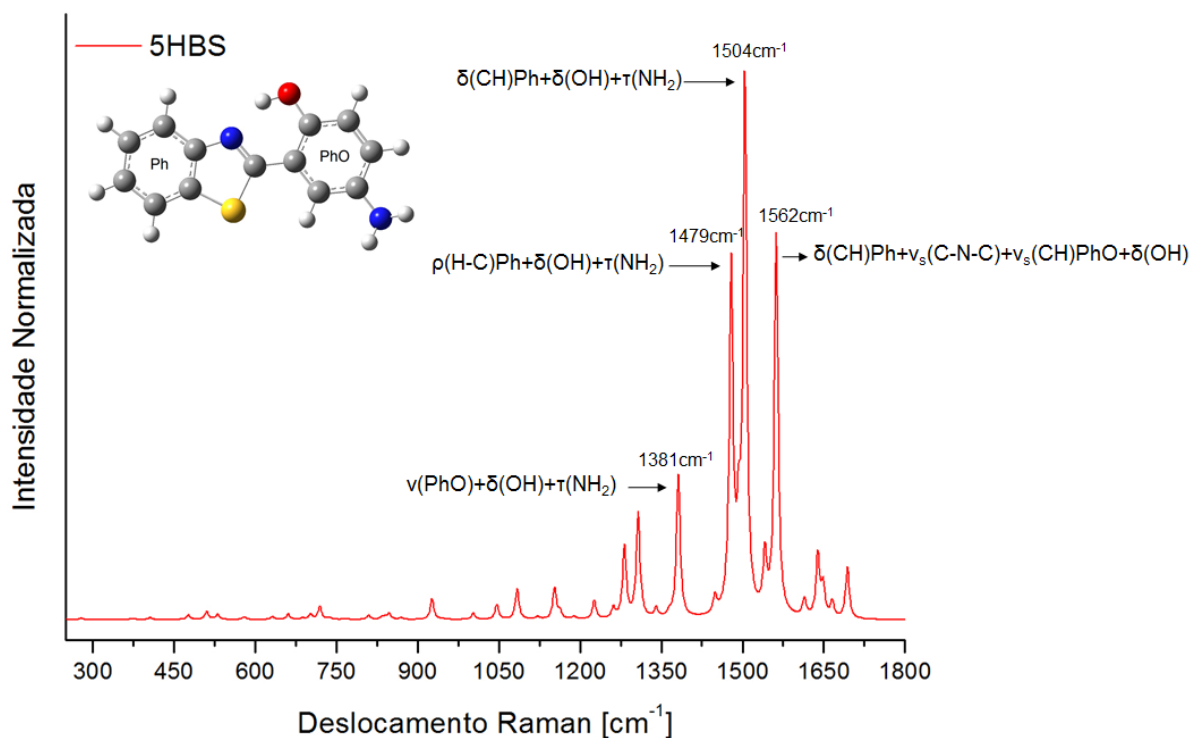


Figura 4.13: Espectro Raman do Composto 5HBS

As frequências obtidas teoricamente para o composto 5HBS estão apresentadas na Tabela 4.7, junto com os deslocamentos Raman do espectro experimental e as associações aos modos vibracionais.

Tabela 4.7: Modos Vibracionais Raman Ativos para o Composto 5HBS

Deslocamento Raman		Modo Vibracional
Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	
3657 W	3658	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3554 W	3557	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3333 W	3325	$\nu_a(\text{OH})$
3245 M	3217	$\nu_s(\text{CH})\text{Ph}$
3211 W	3200	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph}$
3050 W	3177	$\nu_s(\text{CH})\text{PhO}$
1631 W	1693	$\nu_s(\text{Ph}) + \nu_a(\text{CH})\text{PhO} + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{OH})$
1598 W	1649	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph} + \nu_a(\text{C-N-C}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})\text{PhO}$
1590 W	1639	$\nu_a(\text{CH})\text{Ph} + \nu_s(\text{C-N-C}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})\text{PhO}$
1559 W	1562	$\delta(\text{CH})\text{Ph} + \nu_s(\text{C-N-C}) + \nu_s(\text{CH})\text{PhO} + \delta(\text{OH})$
1503 S	1504	$\delta(\text{CH})\text{Ph} + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{NH}_2)$
1477 M	1493	$\delta(\text{CH})\text{Ph} + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{NH}_2)$
1460 M	1479	$\rho(\text{H-C})\text{Ph} + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{NH}_2)$
1435 W	1448	$\nu_s(\text{N-C}) + \delta(\text{OH}) + \rho(\text{H-C})\text{PhO} + \tau(\text{NH}_2)$
1418 W	1381	$\nu(\text{PhO}) + \delta(\text{OH}) + \tau(\text{NH}_2)$
1276 W	1306	$\tau(\text{CH})\text{Ph} + \nu_s(\text{PhO-N})$

1251	W	1281	$\rho(\text{CH})\text{Ph}+\nu(\text{PhO})$
1128	W	1152	$\delta(\text{CH})\text{Ph}$
1072	W	1082	$\nu(\text{Ph})+\delta(\text{PhO})$
1015	W	1045	$\delta(\text{Ph})$
995	W	1003	$\nu(\text{Ph})+\delta(\text{PhO})+\tau(\text{NH}_2)$
912	W	927	$\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph})+\nu_s(\text{C-S})$
821	W	845	$\nu(\text{PhO})+\nu(\text{Ph})+\delta(\text{C-S-C})$
794	W	808	$\nu_s(\text{PhO-NH}_2)+\nu_s(\text{PhO-OH})$
756	W	720	$\nu(\text{Ph})+\delta(\text{C-S-C})+\gamma(\text{NH}_2)$
712	W	701	$\nu(\text{PhO})+\delta(\text{Ph})+\gamma(\text{NH}_2)+\nu_a(\text{C-S-C})$
697	W	660	$\gamma(\text{NH}_2)$
678	W	630	$\gamma(\text{NH}_2)$
592	W	580	$\delta(\text{CH})\text{Ph}+\gamma(\text{NH}_2)$
568	W	528	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{PhO-NH}_2)$
505	W	510	$\delta(\text{C-S-C})+\delta(\text{CH})\text{Ph}$
473	W	475	$\nu(\text{PhO})$
400	W	405	$\delta(\text{Ph})+\delta(\text{C-S-C})+\nu_s(\text{OH})$

Ao analisar os modos vibracionais, do composto 5HBS, observa-se uma contribuição significativa do radical hidroxila nas frequências acima de 1380cm^{-1} . Nota-se ainda que o pico de maior intensidade, em 1504cm^{-1} , teve a contribuição direta dos radicais amina e hidroxila. As vibrações de estiramento no plano, do radical amina e radical hidroxila, encontram-se em 3658 e 3557cm^{-1} e em 3325cm^{-1} , respectivamente. Nas frequências entre 1003 e 1504cm^{-1} estão presentes as deformações torcionais de NH_2 , as deformações angulares em 1649cm^{-1} e 1693cm^{-1} e as deformações fora do plano entre 580 a 660cm^{-1} .

Analisando os espectros dos três compostos, é possível verificar que o pico mais intenso é o correspondente a vibrações bem semelhantes nas moléculas, em HBS, 4HBS e 5HBS o pico é identificado na frequência de 1504cm^{-1} e no composto 4HBSN em 1574cm^{-1} . O modo vibracional que mais contribui para esta frequência é a deformação angular do radical hidroxila, sendo neste radical onde ocorre o ESIPT, isto se confirma quando observamos o composto 4HBSN, o único que possui um pico de maior intensidade diferente dos demais.

O fato da contribuição da vibração angular no plano do radical hidroxila ser menor no composto 5HBS pode ser explicado relacionando-o com as distâncias entre os átomos hidrogênio do radical e o nitrogênio com o qual ocorre o ESIPT, como visto na Figura 4.4. Foi observado que para o 5HBS essa distância é menor, o que implica em um aumento da interação eletrostática entre esses átomos. O aumento dessa força ocasiona uma redução da

amplitude de vibração do radical hidroxila, tornando menor a seção de choque de espalhamento Raman.

4.5. Espectroscopia FTIR

Experimentalmente os espectros FTIR, dos compostos, foram obtidos por meio da análise das amostras preparadas pelo método das pastilhas KBr (brometo de potássio). As amostras foram preparadas utilizando uma pequena quantidade de amostra do composto com o KBr, numa proporção de 1mg-composto+100mg-KBr. Os compostos foram misturados e prensados por meio de uma prensa de 80 Pa, formando uma pastilha transparente e autossustentável. Os resultados são ilustrados na Figura 4.15.

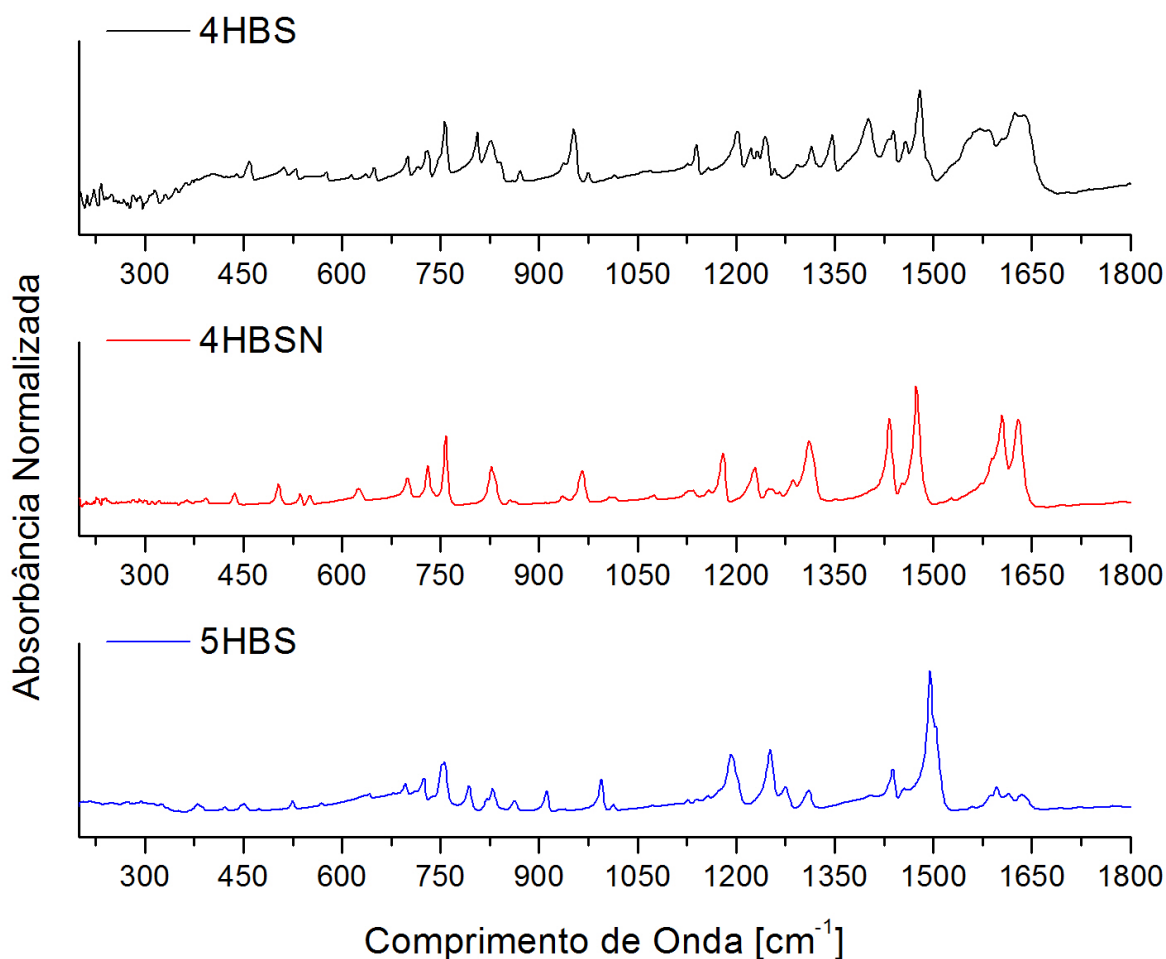


Figura 4.14: Espectro FTIR dos compostos

Os espectros FTIR, dos compostos, foram obtidos com a finalidade de complementar-se o estudo experimental associado ao teórico. A Tabela 4.8 apresenta o comparativo das

frequências experimentais Raman e FTIR, de maior intensidade, associados ao estudo teórico de cada composto.

Deslocamento Raman								
4HBS			4HBSN			5HBS		
Raman	FTIR	Teórico (cm-1)	Raman	FTIR	Teórico (cm-1)	Raman	FTIR	Teórico (cm-1)
3373	3466	3588	3451	3460	3583	3554	3413	3557
3369	3375	3248	3204	3298	3222	3333	3328	3325
3068	3224	3215	3187	3188	3207	3211	3214	3200
1621	1629	1648	1632	1632	1679	1631	1636	1693
1589	1575	1614	1605	1600	1659	1598	1596	1649
1459	1477	1504	1434	1475	1574	1503	1495	1504
1437	1401	1481	1453	1432	1476	1435	1440	1448
1342	1344	1461	1310	1310	1498	1323	1312	1339
1245	1243	1331	1248	1247	1335	1276	1265	1306
1203	1202	1274	1229	1224	1321	1251	1251	1281
1128	1136	1152	1180	1182	1260	1128	1193	1152
977	951	991	963	965	966	995	993	1005
861	824	866	831	824	834	821	831	845
748	758	792	814	757	817	756	754	720
505	470	485	436	440	492	473	449	475

Ao analisar os espectros dos compostos, verificamos que os picos de maior intensidade FTIR, situados nas frequências 1477cm^{-1} (4HBS), 1475cm^{-1} (4HBSN) e 1495cm^{-1} (5HBS), são muito próximos aos da espectroscopia Raman em 1459cm^{-1} (4HBS), 1434cm^{-1} (4HBSN) e 1503cm^{-1} (5HBS) e, apresentam pequenos desvios de deslocamento. Já os maiores desvios estão relacionados aos espectros teóricos, onde os picos de mesma intensidade encontram-se em 1504cm^{-1} (4HBS), 1574cm^{-1} (4HBSN) e 1504cm^{-1} (5HBS). Tal comportamento pode justificar-se pelo fato de que tais moléculas ao serem submetidas aos ensaios experimentais interagem entre si e com o meio ao que são expostas, diferente do que acontece com a modelagem computacional, onde apenas uma molécula é colocada em uma célula de simulação, garantindo que esta não interaja com sua própria imagem.

5. CONCLUSÕES

A caracterização teórica e experimental das propriedades ópticas e vibracionais dos compostos de amino hidroxifenil benzotiazol permitiu obter as energias de absorção e emissão de luz, níveis de energia de orbitais eletrônicos, densidade de energia dos orbitais e uma completa caracterização vibracional Raman ativa.

Com os resultados experimentais de absorção e fotoluminescência observaram-se grandes deslocamentos Stokes, caracterizando a ocorrência do mecanismo de ESIPT nos compostos 4HBS e 5HBS. Estes compostos absorvem energia luminosa com frequências na região do ultravioleta e emitem na região visível, tal mecanismo não se verifica no composto 4HBSN. Considerando os compostos 4HBS e 5HBS, que possuem mesma fórmula molecular, diferem apenas na posição do radical amina, verificou-se que a luz emitida na fotoluminescência apresentou diferença nos comprimentos de onda suficientes para mudar a cor da emissão. Analisando o composto 4HBSN, que possui a mesma estrutura do 4HBS, mas difere na ausência do radical hidroxila, verifica-se uma emissão com pico em outro comprimento de onda e na menor intensidade de fluorescência. Tais características tornam estes compostos interessantes para utilização em diodos orgânicos emissores de luz.

Verificou-se que a variação da emissão de luz pelos compostos provém de pequenas modificações na estrutura molecular, mais especificamente na distância entre os átomos hidrogênio e nitrogênio, participantes do ESIPT. Como a interação entre estes dois átomos é responsável pela ocorrência do mecanismo de fotoluminescência, a redução desta distância aumenta a probabilidade da transferência protônica.

As informações de reatividade química também foram obtidas, tais como dureza molecular e sítios de reações por meio das densidades de energia dos orbitais HOMO e LUMO, que servem para análises de reações químicas envolvendo os compostos. Observou-se também que a condutividade de elétrica, que está estreitamente ligada a diferença de energia, é aumentada com a adição do radical amina, sendo maior no composto 5HBS.

Verificou-se que existiram várias modificações nas propriedades dos compostos pela adição do radical amina e mudança de posição. As mudanças que surgiram com a adição do radical foram menos significativas que as modificações ocorridas pela mudança de posição, as

propriedades dos compostos HBS e 4HBS são semelhantes porém diferentes das propriedades do composto 5HBS. O composto 4HBSN, que possui uma estrutura molecular igual ao do 4HBS, com exceção da ausência do radical hidroxila, apresenta mudanças significativas, principalmente no que se refere a intensidade de fluorescência e espectros Raman. Assim, é possível concluir que a maior variação nas propriedades moleculares dos compostos depende da interação entre os átomos responsáveis pela transferência protônica intramolecular no estado excitado.

Estes compostos apresentam grande potencial para aplicação em OLEDs, devido às diferentes faixas de emissão no espectro visível, onde cada um deles emite em uma cor padrão *RGB* – (*Red, Green e Blue*), vermelho (4HBS), verde (5HBS) e azul (4HBSN), tornando possível a composição de qualquer cor a partir de combinações de emissões destes compostos.

Este trabalho já teve parte de sua pesquisa apresentada e publicada juntamente ao IEEE, no SBMicro 2016, intitulada: “*Vibrational and electronic properties of the proton transfer fluorophore 2-(5'-amino-2'-hydroxyphenyl)benzothiazole*”, também recebeu aceite para publicação junto ao XV SBPMat com o artigo intitulado: “*Photophysical characterization of organic compounds derived from aminobenzothiazole*”.

Referências

- [1] A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera, e M. Tsuchida, “Flexible OLED displays using plastic substrates”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 10, p. 107–114, 2004.
- [2] Prêmio Nobel de 2000
< http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/heeger-facts.html>
- [3] C.-C. Wu, C.-W. Chen, C.-L. Lin, e C.-J. Yang, “Advanced Organic Light-Emitting Devices for Enhancing Display Performances”, *J. Disp. Technol.*, vol. 1, p. 248, 2005.
- [4] L. D. Lavis e R. T. Raines, “Bright ideas for chemical biology”, *ACS Chem. Biol.*, vol. 3, p. 142–155, 2008.
- [5] J. R. Lakowicz, “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”. 3ª ed., p. 362. USA: Springer, 2006.
- [6] F. L. Coelho, “Síntese, caracterização espectroscópica e fotofísica de benzoxazóis lipofílicos fluorescentes e aplicação em membranas modelo”. Departamento de Química. Trabalho de Conclusão de Curso. UFRGS, 2012.
- [7] Skoog; et al. *Principles of Instrumental Analysis*. 6ª ed., p. 169–173. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [8] F. S. Grasel, “Síntese, caraterização e estudo fotofísico de novos derivados triazínil-benzazólicos fluorescentes por ESIPT”. Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2009.
- [9] W. T. Matson, *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity: A Practical Guide to Technology for Quantitative Real-Time Analysis*. 2ª ed., p. 17-23. London: Academic Press, 1993.
- [10] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, e P. Yang, “Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 8803–8817, 2012.
- [11] M. L. Ferrer, A. U. Acuna, F. Amat-Guerri, A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido, and R. Sastre, “Proton-transfer lasers from solid polymeric chains with covalently bound 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole groups,” *Appl. Opt.*, vol. 33, p. 2266–2272, 1994.
- [12] Elumalai, P., Atkins, P., de Paula, J. “*Atkins Physical Chemistry*”, Oxford University Press, 2002.

- [13] A. Reiser, L. J. Leyshon, D. Saunders, M. V. Mijovic, A. Bright, e J. Bogie, "Fluorescence of aromatic benzoxazole derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, p. 2414–2421, 1972.
- [14] F. S. Santos, T. M. H. Costa, V. Stefani, P. F. B. Gonçalves, R. R. Descalzo, E. V. Benvenutti, and F. S. Rodembusch, "Synthesis, characterization, and spectroscopic investigation of benzoxazole conjugated Schiff bases," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 46, pp. 13390–13398, 2011.
- [15] M. D. Kuplich, "Síntese de novos heterocícos benzazólicos fluorescentes e sua incorporação em matrizes de celulose." Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2007.
- [16] F. S. Rodembusch, "Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterocícos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais." Programa de Pós-Graduação em Química. Tese de Doutorado. UFRGS, 2005.
- [17] G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dorr, "The role of tautomeric and rotameric species in the photophysics of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole," *Chem. Phys.*, vol. 77, p. 213–221, 1983.
- [18] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Tautomerism of Aromatic Azo-compounds," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 41, p. 97, 1972.
- [19] M. Itoh and Y. Fujiwara, "Transient absorption and two-step laser excitation fluorescence studies of photoisomerization in 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, p. 1561–1565, 1985.
- [20] M. Segala, N. Sebastião Domingues Jr., P. R. Livotto, and V. Stefani, "Heterocyclic dyes displaying excited-state intramolecular proton-transfer reactions (ESIPT): computational study of the substitution effect on the electronic absorption spectra of 2-(2'-hydroxyphenyl)-1,3-benzoxazole derivatives †," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 1123–1128, 1999.
- [21] R. J. Ambrose, "Organic luminescent materials, (by B. M. Krasovitskii and B. M. Bolotin, VCH, New York, N.Y., 1988, 340 pp.)," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.*, vol. 27, pp. 466–466, 1989.
- [22] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2^a ed., p. 153. São Paulo: Unesp, 2008.
- [23] A. C. Albrecht, "On the Theory of Raman Intensities," *J. Chem. Phys.*, vol. 34, p. 1476–1484, 1961.

- [24] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 28, p. 1049–1070, 1926.
- [25] P. Atkins and R. Friedman, “*MOLECULAR QUANTUM MECHANICS*”, Fourth Edition. New York: Oxford University Press Inc, 2005, p. 565.
- [26] J. R. Born, M. and Oppenheimer, “On the Quantum Theory of Molecules,” *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 458, 1927.
- [27] L. C. Gomide Freitas, “Prêmio Nobel de química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople,” *Quim. Nova*, vol. 22, pp. 293–298, 1999.
- [28] W. Kohn and P. Hohenber, “Inhomogeneous Electron Gas*,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. 864–871, 1964.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, 1965.
- [30] A. C. B. Rego, *XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. Sociedade Brasileira de Física, 1988.
- [31] R. Syms, J. Cozens, *Optical Guided Waves and Devices*. 3^a ed., p. 498. England: McGraw-Hill, 1992.
- [32] M. D. Kumar, “Optoelectronic Devices & Their Applications” 2003.
- [33] www.fisica.net/quantica/efeito-fotoeletrico/formas-de-radiacao-emissores-de-luz.php
- [34] D. Characterization, *Guided-Wave Optoelectronics*. 1995. DOI 10.1007/978-1-4899-1039-4
- [35] G. M. Penello, “Optoeletrônica: fotodetectores e fotoemissores.” 2015.
- [36] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 913–915, 1987.
- [37] <http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2012/09/o-que-e-oled.html>
- [38] W. A. Lopes, V. B. Campos, and R. de M. R. Neto, “Tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz: uma visão físico ambiental,” *Estação Científica (UNIFAP)*, Macapá, p. 10, 2013.
- [39] G. Sakamoto, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, C. D. Merritt, H. Murata, and Z. H. Kafafi, “Significant improvement of device durability in organic light-emitting diodes by doping both hole transport and emitter layers with rubrene molecules,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 766–768, 1999.

- [40] C. Legnani, “Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares”. Programa de Pós – Graduação em Física. Tese de Doutorado. PUC, Rio de Janeiro, 2006.
- [41] R. Aga and R. Mu, “Doping of polymers with ZnO nanostructures for optoelectronic and sensor applications,” *Nanowires Sci. Technol.* 2010.
- [42] S. G. Johnson, “The Solid State Lighting Initiative: An Industry/DOE Collaborative Effort,” *Archit. Light.*, no. Nov./Dec. issue, 2000.
- [43] <http://www.cenapad.unicamp.br/index.html>
- [44] <http://www.gaussian.com/>
- [45] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [46] A. a. R. Mota, J. R. Corrêa, T. O. Lopes, H. C. B. De Oliveira, and B. a. D. Neto, “Theoretical Photophysics (DFT) of Fluorescent Benzothiadiazole Probes,” *Rev. Virtual Química*, vol. 7, p. 357, 2015.
- [47] G. Bringmann, “An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds.” *Angew. Chemie*, vol. 89, p. 573–574, 1977.
- [48] NIYAMA, E. *Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm, e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [49] U. Pandey, M. Srivastava, R. P. Singh, and R. A. Yadav, “DFT study of conformational and vibrational characteristics of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole molecule,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 129, pp. 61–73, 2014.
- [50] S. Califano, *Vibrational states*, Wiley, 1976.