



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS – FÍSICA  
DE MATERIAIS**

Ana Carolina Ferreira de Brito

**Síntese, caracterização e estudo das propriedades  
fotofísicas de um novo análogo de isoxazol com  
potencial de aplicação em dispositivos orgânicos  
optoeletrônicos**

**Ouro Preto - MG**

**2017**

Ana Carolina Ferreira de Brito

**Síntese, caracterização e estudo das propriedades  
fotofísicas de um novo análogo de isoxazol com  
potencial de aplicação em dispositivos orgânicos  
optoeletrônicos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências – Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Cazati

Coorientador: Prof. Dr. Jason Guy Taylor

**Ouro Preto - MG**

**2017**

B777s

Brito, Ana Carolina Ferreira de.

Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um novo análogo de isoxazol com potencial de aplicação em dispositivos orgânicos optoeletrônicos [manuscrito] / Ana Carolina Ferreira de Brito. - 2017.

91f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Cazati.

Coorientador: Prof. Dr. Jason Guy Taylor.

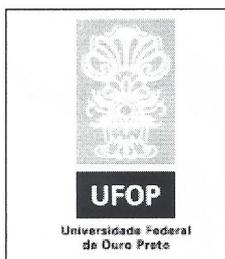
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.

Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Compostos orgânicos. 2. Dispositivos optoeletrônicos. 3. Ciência dos materiais. I. Cazati, Thiago. II. Taylor, Jason Guy. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 620.1

Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)



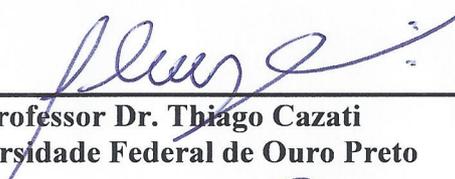
Ministério da Educação  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais  
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro  
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000  
Fone: (031)3559-1669  
E-mail: secretaria@fimat.ufop.br

*“Síntese, caracterização e estudo das propriedades  
fotofísicas de novo análogo de isoxasol com potencial de  
aplicação em dispositivos orgânicos fotovoltaicos”*

*Autora: Ana Carolina Ferreira de Brito*

Dissertação defendida e aprovada, em 23 de junho de 2017, pela banca examinadora constituída pelos professores:

---



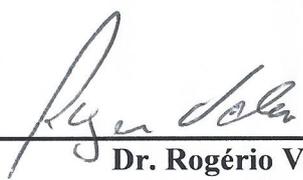
**Professor Dr. Thiago Cazati**  
Universidade Federal de Ouro Preto

---



**Professor Dr. Laurent Frédéric Gil**  
Universidade Federal de Ouro Preto

---



**Dr. Rogério Valaski**  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

*“Nada na vida deve ter temido, somente  
compreendido. Agora é a hora de compreender  
mais para temer menos.”*

*Marie Curie*

## Agradecimentos

---

Aos meus pais Arlindo e Carmem e à minha irmã Ana Leticia, que foram, são e sempre serão a razão da minha força de vontade de prosseguir sempre, apesar dos obstáculos. Sem eles e o apoio deles nada disso seria possível! Amo vocês! Às minhas tias Rosário e Vera, pelo carinho e apoio total nessa fase tão especial para mim.

Ao meu companheiro Alysson Alves pela motivação, paciência, carinho e por ter tornado meus dias mais agradáveis. Ao meu pet Floydinho por todo o amor.

Aos meus primeiros professores no CEFET-MA, que me inspiraram e me incentivaram a entrar no mundo da pesquisa - em especial ao Prof. Emílio Azevedo, meu primeiro orientador (IC - Jr).

Ao meu orientador Prof. Thiago pela orientação, dedicação, por ter me conduzido a um amadurecimento científico e pelos valiosos conselhos. Ao Prof. Jason pela paciência, por ter me recebido tão bem em seu grupo de pesquisa, por disponibilizar seu tempo, seu conhecimento e por ser um grande incentivador.

A todos os professores e técnicos da UFOP, UFV e UNICAMP, que contribuíram com a realização das caracterizações e discussão das mesmas. Agradeço à Mariana, secretária do programa FIMAT, por toda ajuda com os serviços burocráticos.

Ao companheirismo e amizade dos colegas do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos e do Laboratório de Fotofísica Molecular: Cassiano, Junnia, Sérgio, Silvia e Tomás. Aos amigos espalhados pelo Brasil, pela força e carinho: Alana, Susi, Wilka, Geysane, Vivaldo, Cláudia, Rodrigo, Bruna, Valéria, Lucas e Dayane.

À UFOP e ao CNPq, pela oportunidade e suporte financeiro que possibilitou a realização desse trabalho.

## Resumo

---

Isoxazóis são conhecidos devido seu potencial em atividades biológicas, mas têm sido inexplorados como intermediários sintéticos para aplicações em ciência dos materiais. Estes compostos heterocíclicos de cinco membros podem compor o núcleo rígido de moléculas capazes de exibir mesofases (caráter cristal-líquido), além de deslocalizarem elétrons em sistemas conjugados. Tais características tornam esta classe de compostos candidatos promissores para aplicação em eletrônica orgânica. O objetivo deste trabalho foi sintetizar um novo análogo de isoxazol luminescente, caracterizá-lo estruturalmente e estudar suas propriedades optoeletrônicas a fim de avaliar seu potencial para aplicação em dispositivos orgânicos. Um novo isoxazol foi sintetizado em quatro etapas sintéticas. O análogo inédito obtido foi o 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il) benzeno (LED 001). A molécula LED 001 em solução apresentou absorção óptica na região do ultravioleta (de 290 nm a 330 nm), com comprimento máximo de absorção centrado em 306 nm. Os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foram de 4056,43 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em clorofórmio e de 1362,09 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em dimetilformamida; sua eficiência quântica de fluorescência em dimetilformamida ( $\Phi_F = 0,03$ ) apresentou maior valor que em clorofórmio ( $\Phi_F = 0,01$ ). O nível de energia do HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*) da LED 001 foi estimado em 5,02 eV. Os valores encontrados para o nível de energia do LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*) e a energia de gap, equivalentes a 1,21 eV e 3,81 eV, respectivamente, tornam a LED 001 um material promissor para utilização em dispositivos optoeletrônicos como modificador de interface, tanto para facilitar a extração/ejeção de cargas.

Palavras-chave: isoxazol; propriedades fotofísicas; dispositivo orgânico fotovoltaico

## Abstract

---

Isoxazoles have well established biological activities but, have been underexplored as synthetic intermediates for applications in materials science. These five membered heterocyclic compounds can form the rigid core for molecules capable of exhibiting mesophases and they can also delocalize electrons in conjugated systems. These characteristics make them promising candidates for application in solar cells, OLEDs and organic semiconductor by employing a liquid - crystal property. The aims of this work are to synthesis novel luminescent isoxazole and analyze their morphological, structural and photophysical properties for application in electronic organic materials. Here, a novel isoxazole, 1,3-bis (3- (2- (octyloxy) phenyl) isoxazol-5-yl) benzene, has been synthesized in four synthetic steps. The novel analog obtained was characterized by *nuclear magnetic resonance* spectroscopy (NMR), mass spectrometry (MS), differential thermal analysis (DTA) and infrared spectroscopy (IR). The molecule presented optical absorption in the ultraviolet region (from 290 nm to 330 nm), with maximum absorption length centered at 306 nm. The molar absorptivity coefficients ( $\epsilon$ ) were 4056.43 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> in chloroform and 1362.09 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> in dimethylformamide. Its fluorescence emission peak was centered at 344 nm and the quantum efficiencies in dimethylformamide and chloroform solvent were found to be  $\Phi_F = 0.03$  and  $\Phi_F = 0.01$ , respectively. The cyclic voltammetry technique proved adequate for estimating the HOMO energy level and novel isoxazole showed a high value of 5.02 eV at that level. The energy levels LUMO (1.21 eV) and the energy gap (3.81 eV) make it desirable material for photovoltaic devices application. Finally, isoxazole LED 001 is a promising material for use in optoelectronic devices as an interface modifier, both to facilitate the extraction or ejection of charge carrier.

Keywords: isoxazole; photophysical properties; organic photovoltaic device

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Síntese do isoxazol 3,5 - dissustituído ..... 36

Esquema 2 – Mecanismo reacional proposto para a formação do isoxazol 2,2 -  
(5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil))difenol [4] ..... 37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula orgânica solar (OPV) flexível.....	2
Figura 2 – Diagrama de Jablonski adaptado e as respectivas transições eletrônicas referentes à absorção, fluorescência e fosforescência.....	5
Figura 3 – Diagramas de banda para uma estrutura orgânica hipotética. Modificado da Fonte <sup>25</sup> .....	9
Figura 4 – Relação entre o potencial eletroquímico, potenciais de oxidação e redução ( $E'_{ox}$ e $E'_{red}$ ), potencial de ionização (PI) e banda proibida ( $E_g$ ), de uma estrutura de bandas de uma molécula hipotética. Fonte <sup>20</sup> .....	10
Figura 5 – Exemplo de voltamograma para a determinação do potencial de ionização (em destaque o ponto onde se determina o PI). Fonte <sup>20</sup> .....	12
Figura 6 – Estruturas referentes ao isoxazol e ao oxazol.....	13
Figura 7 – Rearranjos intramoleculares causados por efeitos térmicos e fotoquímicos em isoxazóis. Fonte <sup>33</sup> .....	15
Figura 8 – Representação esquemática da isomerização <i>trans-cis</i> do composto tris(fenilsoxazolil)benzeno. Fonte <sup>39</sup> .....	16
Figura 9 – Representação do composto tris(fenilsoxazolil)benzeno e seus respectivos derivados. Fonte <sup>40</sup> .....	16
Figura 10 – Representação do composto tris (fenilsoxazolil)benzeno e seus respectivos derivados. Fonte <sup>41</sup> .....	17
Figura 11 – Estrutura química e representação esquemática da montagem e dos géis dos derivados de tris(fenilsoxazolil) benzeno possuindo perileno bisimida. Fonte <sup>42</sup> .....	18
Figura 12 – Espectrofotômetro de absorção ótica de feixe duplo Shimadzu UV-1800 (Laboratório de Bioquímica e Biologia Celular (LBBM) – Nupeb - Universidade de Federal de Ouro Preto).....	25
Figura 13 – Espectrofluorímetro RF-5301 PC – Shimadzu. Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe) - Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Física .....	27
Figura 14 – Rota sintética para a obtenção do isoxazol LED 001.....	34
Figura 15 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H de isoxazol alquilado LED 001[5] em CDCl <sub>3</sub> .....	38

Figura 16 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do isoxazol LED 001 [5] em $\text{CDCl}_3$ .....	39
Figura 17 – Espectro no IV do isoxazol alquilado LED 001 [5] .....	40
Figura 18 – Espectro de massas do isoxazol alquilado LED 001 [5] .....	41
Figura 19 – Curvas TG/DTG do isoxazol LED 001 na razão de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	42
Figura 20 – Espectros de absorção ótica das soluções de LED 001 em concentração $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em solventes clorofórmio (A) e dimetilformamida (B), respectivamente .....	43
Figura 21 – Espectros de absorção ótica das soluções de LED 001 para diferentes concentrações nos solventes clorofórmio (A) e dimetilformamida (B), respectivamente .....	44
Figura 22 – Intensidades de absorção das soluções de em solvente clorofórmio (A) e solvente dimetilformamida (B), sob um comprimento de onda fixo de absorção igual a 306 nm em função da concentração (em $\text{mol.L}^{-1}$ ) e ajuste linear (linha vermelha) .....	44
Figura 23 – Espectros de fluorescência das soluções de LED 001 em solvente clorofórmio (A) e solvente dimetilformamida (B) em concentração de $4,02 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	46
Figura 24 – Espectros de fluorescência (A, C) e suas respectivas intensidades máximas de fluorescência (B, D) das soluções de LED 001 em função da concentração, quando excitadas em 306 nm nos solventes clorofórmio e dimetilformamida, respectivamente .....	47
Figura 25 – Comparação entre os espectros de absorção e de fluorescência (excitação em 306 nm) da LED 001 em solvente $\text{CHCl}_3$ ( $[\text{C}] = 5,64 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) .....	49
Figura 26 – Comparação entre os espectros de absorção e de fluorescência (excitação em 306 nm) da LED 001 em solvente DMF ( $[\text{C}] = 8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) .....	49
Figura 27 – Ajuste da curva $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ em energia próxima ao máximo de absorção, a fim de se calcular o gap energético envolvido nas transições energéticas para o filme de LED 001 em solvente $\text{CHCl}_3$ .....	52
Figura 28 – Voltamograma cíclico corrente (A) vs potencial (V) para o filme da molécula de LED 001 solubilizada em $\text{CHCl}_3$ e depositada em substrato ITO .....	52

Figura 29 – Diagrama proposto de bandas de energia da molécula de LED 001 .....	53
Figura 30 – Diagrama de energia de um dispositivo eletrônico do tipo ITO/CuPc/C <sub>60</sub> /Al.....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Propriedades físicas dos solventes clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamida (DMF).....	33
--	----

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Delta\lambda$	Deslocamento de Stokes
$\varepsilon$	Coefficiente de absorvidade molar
$\Phi_F$	Eficiência quântica de fluorescência
$\Phi_{ref}$	Eficiência quântica de fluorescência da referência
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$\chi$	Afinidade eletrônica
$A$	Absorbância
$Abs$	Absorbância da amostra mesmo comprimento de onda da irradiação
$Ab_{Sref}$	Absorbância da referência no mesmo comprimento de onda da irradiação
$b$	Caminho óptico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$c$	Concentração
$C_{60}$	( $C_{60} - I_h$ )[5,6] fulereno
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
CuPc	Ftalocianina de cobre
DMSO	Dimetilsulfóxido ou Sulfóxido de dimetilo
DMF	Dimetilformamida
DTA	Análise Térmica Diferencial
$E$	Potencial
$E_g$	Banda proibida ou energia de <i>gap</i>
$E'_{ox}$	Potencial de oxidação
$E'_{red}$	Potencial de redução
$E_{vac}$	Potencial no vácuo
EO	Eletrônica orgânica
$F'$	Áreas sob o espectro de fluorescência da amostra

$F'_{ref}$	Áreas sob o espectro de fluorescência da referência
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Eletrodo de calomelano
HIV	Vírus da Imunodeficiência Humana
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
HSQC	Coerência Heteronuclear Quântica Única
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
$I$	Intensidade de luz irradiada
$I_0$	Intensidade de luz incidente
$I_F$	Intensidade de fluorescência
$I_T$	Intensidade de luz transmitida
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
$n$	Índice de refração
$n_{ref}$	Índice de refração da referência
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
OPV	Dispositivos orgânicos fotovoltaicos
P3HT	Poli (3- hexiltiofeno)
PBI	Perileno bisimida
PCBM	[6,6]-fenil-C <sub>61</sub> -butirato de metila
PI	Potencial de ionização
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RV	Relaxamento vibracional
S <sub>N</sub> 2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
S <sub>0</sub>	Estado fundamental
S <sub>1</sub>	Primeiro estado excitado
S <sub>2</sub>	Segundo estado excitado
S <sub>n</sub>	n-estado singleto
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
TG	Análise Termogravimétrica
T <sub>1</sub>	Primeiro estado tripleto
T <sub>2</sub>	Segundo estado tripleto
T <sub>n</sub>	n-estado tripleto
UV	Ultravioleta

UV-*Vis*

Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>Capítulo I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Materiais eletrônicos orgânicos .....	1
1.2. Propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas.....	3
1.2.1. Processos fotofísicos intramoleculares. ....	4
1.2.2. Processos fotofísicos intermoleculares. ....	7
1.2.3. Eficiência quântica de fluorescência ( $\Phi_F$ ).....	7
1.3. Estimativa dos níveis HOMO e LUMO.....	8
1.3.1. Parâmetros eletroquímicos e níveis de energia HOMO e LUMO .....	8
<b>Capítulo II - ISOXAZÓIS</b> .....	<b>13</b>
2.1. Definição e características.....	13
2.2. Propriedades fotofísicas e estruturais de isoxazóis: estado da arte .....	15
<b>Capítulo III - OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>Capítulo IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>20</b>
4.1. Caracterização estrutural e eletrônica .....	20
4.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	20
4.1.2. Espectrometria de massas (MS). ....	21
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (IV).....	21
4.1.4. Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).....	22
4.1.5. Voltametria cíclica.....	23
4.2. Caracterização das propriedades fotofísicas .....	24
4.2.1. Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis.....	24
4.2.2. Espectroscopia de fluorescência estacionária.....	26
<b>Capítulo V - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>28</b>
5.1. Síntese do isoxazol LED 001 .....	28

5.2. Procedimentos de síntese e dados de caracterização estrutural .....	28
5.2.1. Síntese do éster [1] .....	28
5.2.2. Síntese da $\beta$ -dicetona [2]. .....	29
5.2.3. Síntese da flavona [3].....	30
5.2.4. Síntese do isoxazol [4] .....	31
5.2.5. Alquilação do isoxazol [4] e obtenção do isoxazol LED 001 [5].....	31
5.3. Preparação das soluções contendo o isoxazol 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil)isoxazol-5-il) benzeno (LED 001) .....	32
5.4. Preparo de filmes finos para estimativa dos níveis HOMO e LUMO do isoxazol LED 001 .....	33
<b>Capítulo VI - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
6.1. Rota sintética do isoxazol LED 001 .....	34
6.2. Mecanismo de reação entre flavona [3] e hidroxilamina e alquilação do isoxazol [4] .....	35
6.3. Caraterização por RMN de $^1\text{H}$ e de $^{13}\text{C}$ do isoxazol alquilado LED 001 [5] .....	38
6.4. Caraterização por IV do isoxazol alquilado LED 001 [5] .....	39
6.5. Caraterização por espectrometria de massas do isoxazol alquilado LED 001 [5] .....	40
6.6. Caraterização por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do isoxazol alquilado LED 001 [5].....	41
<b>Capítulo VII - CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E ESTIMATIVA DOS NÍVEIS DE ENERGIA HOMO E LUMO - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
7.1. Medidas de absorção ótica UV-Vis do isoxazol LED 001 .....	43
7.2. Medidas de fluorescência estacionária do isoxazol LED 001 .....	45

7.3. Deslocamento de Stokes da LED 01 em CHCl <sub>3</sub> e DMF.....	48
7.4. Cálculo da eficiência quântica de fluorescência ( $\Phi_F$ ) da LED 001 .....	50
7.5. Estimativa das energias dos níveis HOMO e LUMO da molécula LED 001 .....	50
7.5.1. Determinação da energia de gap ( $E_g$ ).....	50
7.5.2. Estimativa do nível de energia HOMO por meio de voltametria cíclica.....	51
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>63</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>67</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>68</b>

## Capítulo I - Introdução

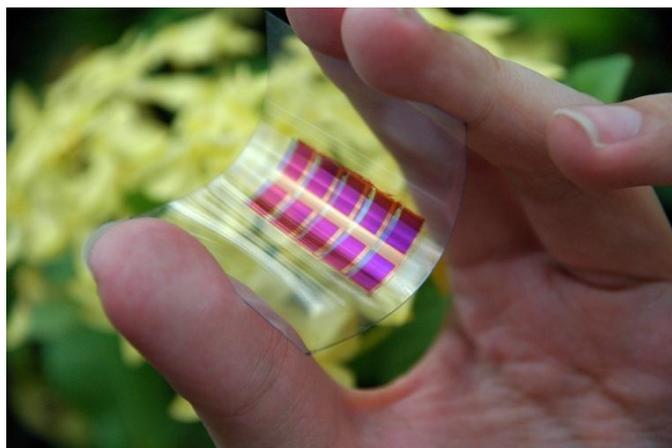
---

### 1.1. Materiais eletrônicos orgânicos

Uma nova eletrônica emergiu com o desenvolvimento de novos materiais orgânicos semicondutores - a eletrônica orgânica (EO). Como efeito comparativo, a EO está atualmente no estágio de desenvolvimento tecnológico semelhante ao que a eletrônica tradicional baseada no silício estava há quarenta anos <sup>1,2</sup>. Estados Unidos da América (EUA), Europa, Japão, Coreia e China mobilizam institutos de pesquisa, empresas e governos, tendo em vista o novo mercado a ser formado pelos dispositivos flexíveis, transparentes, finos, biodegradáveis e com possibilidade de serem produzidos a baixo custo, com uso de técnicas de impressão <sup>3</sup>.

Os benefícios que essa tecnologia orgânica oferece em comparação com a inorgânica – como baixo custo, leveza, possibilidade de impressão em grandes áreas, transparência, flexibilidade, possibilidade de integração de diversos componentes eletrônicos em objetos inteligentes, benefícios ambientais e consumo menor de energia – a estabelecem como uma das plataformas mais promissoras na eletrônica, com potencial de tornar-se universal em futuro não tão remoto <sup>3,4</sup>. Em vez de um material inorgânico como o silício, a EO utiliza-se de insumos químicos orgânicos (polímeros ou moléculas) que combinam as propriedades de condutividade elétrica dos semicondutores tradicionais com as virtudes de substratos flexíveis, moldáveis e transparentes, criando novos mercados – como em biossensores, absorvíveis pelo corpo humano; painéis solares orgânicos leves e translúcidos; ou painéis de iluminação flexíveis e de diversas geometrias, que podem ser usados em ambientes internos <sup>3</sup>.

A EO iniciou seu desenvolvimento na década de 1970 e hoje apresenta sua primeira aplicação de mercado de escala: os displays OLED (do inglês *organic light-emitting diode*, diodo emissor de luz orgânico) <sup>3</sup>. Além disso, outros tipos de dispositivos vêm avançando em desenvolvimento, como transistores orgânicos de filme fino (OTFTs, do inglês *organic thin-film transistor*), dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPVs, do inglês *organic photovoltaic*) e células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs, do inglês *dye-sensitized solar cell*).



**Figura 1** – Célula orgânica solar (OPV) flexível. Fonte: <https://phys.org/news/2011-08-polymeric-material-companies-closer-cheaper.html>

Em particular, os OPVs destacam-se pela facilidade de fabricação, baixo custo de manufatura devido à utilização de técnicas de impressão ou revestimento, bem como capacidade de serem incorporados em substratos flexíveis e leves. Caracterizam-se por utilizar materiais semicondutores à base de carbono na conversão de energia luminosa em elétrica. A fabricação de OPVs de heterojunção em massa, por exemplo, requer a presença de semicondutores solúveis de tipo  $n$  (aceitador de elétrons) e  $p$  (doador de elétrons), tais como PCBM ([6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butirato de metila) e P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), respectivamente. Os OPVs em camadas (heterojunção planar) podem ser fabricados combinando evaporação a vácuo de materiais condutores pouco solúveis (por exemplo, fulereno - C<sub>60</sub>) e deposição em solução de camadas de material fotoativo

<sup>5, 6</sup>.

Recentemente, várias novas classes de moléculas orgânicas fotoativas, com propriedades ópticas e eletrônicas adequadas para uso em dispositivos OPVs tem sido relatadas <sup>5, 7</sup>. Essas pequenas moléculas oferecem vantagens em comparação com as geralmente utilizadas: suas estruturas são bem definidas e não apresentam dependência quanto ao peso molecular, conduzindo a um maior grau de pureza; e exibem tipicamente nanoestruturas mais organizadas, levando a elevada mobilidade de portadores de carga. Além disso, moléculas pequenas são sensíveis a mudanças sutis de estrutura, oferecendo a possibilidade sistemática de adaptação dos níveis eletrônicos de energia, da absorção óptica e das tendências de automontagem, para que o desempenho do dispositivo seja maximizado <sup>5, 6</sup>.

Vários parâmetros fundamentais devem ser considerados antes de desenvolver moléculas orgânicas fotoativas, incluindo: (i) ampla absorção óptica que se aproxime da região de infravermelho no espectro (comprimento de onda máximo para obter sobreposição espectral com o espectro solar) e coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) superior a  $50.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  são desejados para maximizar a captação de fótons; (ii) nível de energia do Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (HOMO) relativamente elevado de -5 a -5,5 eV; (iii) estrutura relativamente plana para promover interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$ , importantes para uma elevada mobilidade de portadores de carga; (iv) alta viscosidade e solubilidade da molécula em solução, para facilitar a deposição em solução de filmes finos de uniformidade e espessura adequadas; e (v) procedimentos sintéticos simples, com baixo custo, de alto rendimento e altamente adequáveis para garantir produção satisfatória de materiais <sup>5</sup>. Tendo em vista tais exigências, vários grupos de pesquisa têm desenvolvido uma série de moléculas orgânicas com potencial de aplicação em células solares <sup>5,6</sup>.

Contudo, mesmo com os avanços atuais no desenvolvimento tecnológico dos dispositivos eletrônicos orgânicos, o controle e a otimização das propriedades elétricas e ópticas, como também a compreensão dos fenômenos responsáveis pela eficiência de conversão de energia, pelo tempo de vida útil do dispositivo e pelas interações intermoleculares dos materiais envolvidos ainda são pouco compreendidos <sup>8</sup>. Torna-se necessário, portanto, investigar mais detalhadamente as propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas.

## **1.2. Propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas**

As propriedades fotofísicas de uma molécula orgânica como o coeficiente de absorção molar, a eficiência quântica de fluorescência e o tempo de permanência no estado excitado são determinados pela natureza e pela energia de seus estados excitados eletronicamente. Todavia, a molécula pode apresentar alterações na estrutura química inicial devido sua interação com o meio. O objetivo da fotofísica molecular abrange a compreensão e a caracterização das energias relativas dos estados eletrônicos dessas moléculas <sup>9</sup>.

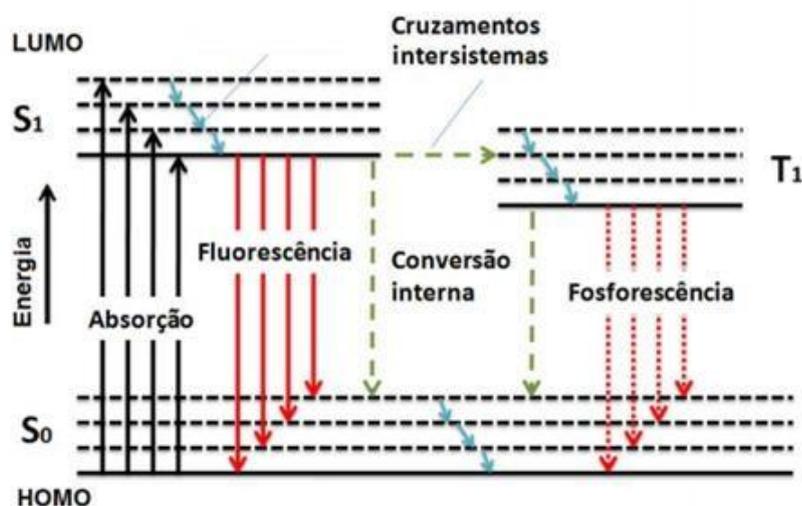
No estado fundamental, os elétrons ocupam (segundo o Princípio de Exclusão de Pauli) orbitais moleculares, como os orbitais  $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $n$ , onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia). No estado excitado, quando ocorre absorção de energia, os elétrons são promovidos para um dos orbitais  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  ou  $n^*$ , dos quais, o primeiro a ser preenchido corresponde ao LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia). A absorção da radiação eletromagnética pela molécula orgânica consiste no processo em que os elétrons no estado de mais baixa energia (estado fundamental -  $S_0$ ) são excitados para estados de maior energia (estados excitados -  $S_n$ ), apresentando transições eletrônicas características. No estado excitado, a molécula tende a retornar ao estado fundamental por processos radiativos (com emissão de fóton) e não radiativos (sem emissão de fóton). O estado excitado eletronicamente distingue-se do estado fundamental quanto à distribuição eletrônica, vibracional, rotacional, além da conformacional <sup>10</sup>.

### 1.2.1. Processos fotofísicos intramoleculares

Durante a excitação de um elétron na passagem para um nível eletrônico mais elevado, seu estado vibracional torna-se mais excitado. No entanto, esse estado apresenta curta duração, pois devido à relaxação, o elétron perde energia para o meio através de colisões com as moléculas do solvente <sup>11</sup>.

A desativação do estado excitado de uma molécula pode ocorrer por diferentes processos, sendo alguns mais favorecidos que outros, dependendo da natureza da molécula, dos estados excitados envolvidos no processo e do solvente, dentre outros meios físicos. Essa desativação ocorre por processos radiativos e não-radiativos. Convenientemente, o diagrama de Jablonski é utilizado para ilustrar os possíveis processos moleculares que podem ocorrer no estado excitado, a saber, absorção de fóton, fluorescência, fosforescência, cruzamento intersistema, conversão interna e fluorescência atrasada <sup>12, 13</sup>. Os estados eletrônicos singletos são chamados de  $S_0$  (estado eletrônico fundamental),  $S_1, S_2, \dots, S_n$  (estados eletrônicos excitados) e os estados tripleto são denotados  $T_1, T_2, \dots, T_n$ . Os níveis vibracionais são associados com cada estado eletrônico <sup>14</sup>. As transições eletrônicas entre os estados são indicadas por linhas verticais, ilustrando a natureza quase instantânea da absorção e a posterior emissão de luz <sup>15</sup>.

Esses processos intramoleculares radiativos e não radiativos são representados a seguir na Figura 2.



**Figura 2** – Diagrama de Jablonski adaptado e as respectivas transições eletrônicas referentes à absorção, fluorescência e fosforescência.

A relaxação da molécula excitada por processos intramoleculares não radiativos pode acontecer por conversão interna, relaxamento vibracional e cruzamento intersistema; tais processos serão detalhados a seguir.

### *Conversão Interna (CI)*

É uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, na qual a molécula no estado excitado mais energético perde energia decaindo para um estado excitado de menor energia, e até o retorno do elétron ao estado fundamental  $S_0$  poderá continuar a dissipar energia por CI <sup>13</sup>.

A conversão interna de  $S_1$  para  $S_0$  é possível, mas é menos eficiente do que a conversão de  $S_2$  para  $S_1$ , porque o gap de energia entre  $S_1$  e  $S_0$  é muito maior, podendo competir com a fluorescência e com o cruzamento intersistema para o estado tripleto <sup>13</sup>.

### *Relaxamento Vibracional (RV)*

Ocorre quando o elétron no estado vibracional do nível energético perde energia decaindo para o nível vibracional zero do nível energético (fundo de banda).

### *Cruzamento Intersistema (CIS)*

É uma transição não radiativa entre dois sistemas vibratórios isoenergéticos com níveis pertencentes a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin, de um estado singleto para tripleto e vice-versa. O cruzamento intersistema pode ser rápido o suficiente ( $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  s) para competir com outros processos de desativação de  $S_1$  (fluorescência e conversão interna  $S \rightarrow S_0$ )<sup>13</sup>.

Além de tais processos, há probabilidade de desativação por processos radiativos, onde a molécula excitada retorna para o estado fundamental emitindo um fóton, processo denominado de *fotoluminescência*. Entretanto, dois diferentes fenômenos compreendem a fotoluminescência: a fluorescência e a fosforescência.

### *Fluorescência*

Emissão de fótons acompanhada de relaxação ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), na qual o elétron no estado excitado singleto preserva a multiplicidade de spin que tinha no estado fundamental, o que permite um retorno ao estado fundamental de forma mais rápida com emissão na ordem de  $10^{-10}$  –  $10^{-7}$  s. Destaca-se que esse fenômeno foi analisado nesse trabalho.

### *Fosforescência*

A fosforescência é a emissão de fótons a partir do estado excitado tripleto, onde tem-se decaimento radiativo ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), como mostrado no diagrama de Jablonski (Figura 2). Como a direção do spin do elétron no estado excitado sofre uma inversão (mudança de multiplicidade do estado excitado de singleto para tripleto) no processo fosforescente, a emissão de radiação ocorre com um tempo de vida da ordem de  $10^{-4}$  –  $10^1$  s, significativamente maior que o da fluorescência.

Geralmente, as diferenças entre os níveis vibracionais do estado fundamental e do estado excitado singleto são semelhantes. O espectro de fluorescência muitas vezes é semelhante à primeira banda de absorção (imagem especular) em decorrência da emissão de um fóton ser tão rápida como a absorção (aproximadamente  $10^{-15}$  s). Realmente isso é válido apenas para um conjunto hipotético de moléculas: geralmente pequenas, rígidas, que não mudam de conformação durante a absorção e não perdem muita energia via processos não radiativos<sup>10</sup>.

Durante a permanência da molécula no estado excitado (entre  $10^{-12}$  s até  $10^{-9}$  s, dependendo do tipo de molécula e do meio), devido às conversões internas e ao

rearranjo eletrônico dos orbitais moleculares, a molécula tende a perder parte da energia absorvida, resultando em um deslocamento do espectro de fluorescência para comprimentos de onda de menor energia em relação ao espectro de absorção. Assim, a diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado o deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda$ )<sup>13</sup>. O deslocamento de Stokes é afetado pelo aumento da polaridade do solvente e pela mudança conformacional da molécula<sup>13</sup>.

### 1.2.2. Processos fotofísicos intermoleculares

Os mecanismos descritos no diagrama de Jablonski representam processos ocorridos na própria molécula. Entretanto, é necessário conhecer também os mecanismos que ocorrem na presença de outras moléculas, de mesma natureza ou de espécie distintas. Os processos fotofísicos intermoleculares (ou bimoleculares) envolvem a desativação da molécula por meio de interação de uma espécie doadora (\*D) com outras moléculas idênticas ou não (receptora, A) que se encontram no estado fundamental. Estas interações intermoleculares podem desencadear ação de agentes supressores, transferência de energia (radiativa e não-radiativa), transferência de elétrons e de prótons, formação de excímeros e formação de exciplexos<sup>13</sup>. Dentre esses tipos de interações, destaca-se a transferência de elétrons, de fundamental importância no processo de conversão de energia luminosa em eletricidade.

### 1.2.3. Eficiência quântica de fluorescência ( $\Phi_f$ )

A eficiência quântica de fluorescência ou rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_f$ ) informa a eficiência da desativação do estado excitado singleto por emissão de fótons, sendo determinada pela razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos<sup>13, 15</sup>.

O método de cálculo de eficiência quântica de fluorescência utilizado nesse trabalho consiste no método comparativo de Williams<sup>16</sup>. Este método utiliza dados de uma amostra de referência com eficiência quântica de fluorescência conhecida ( $\Phi_{ref}$ ) para se obter a eficiência quântica de fluorescência da amostra em estudo ( $\Phi_f$ ). Parâmetros de instrumentação são rigorosamente definidos para efetuar as medidas. A

Equação 1 possibilita calcular a eficiência quântica de fluorescência de uma amostra, a saber:

$$\Phi_F = \Phi_{ref} \frac{n^2}{n_{ref}^2} \frac{F'}{F'_{ref}} \frac{Abs_{ref}}{Abs}$$

Eq. 1

onde  $n$  e  $n_{ref}$  são os índices de refração da amostra e da referência, respectivamente;  $F'$  e  $F'_{ref}$  são as áreas sob o espectro de fluorescência da amostra e da referência, respectivamente; e  $Abs$  e  $Abs_{ref}$  são os valores de absorvância da amostra e da referência no mesmo comprimento de onda da irradiação. Nesse trabalho, a amostra de referência utilizada foi o antraceno, fluoróforo que apresenta características bem detalhadas na literatura ( $\Phi_F = 0,27 \pm 0,03$  em solvente etanol)<sup>17,18</sup>.

Uma molécula será significativamente fluorescente se seu rendimento quântico tiver magnitude considerável (entre 0,1 e 1)<sup>19</sup>.

### 1.3. Estimativa dos níveis de energia HOMO e LUMO

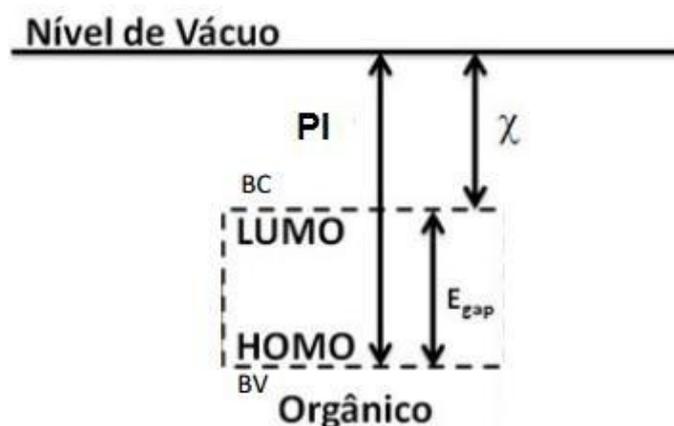
A estimativa dos níveis de energias HOMO e LUMO de compostos orgânicos fotoativos é de essencial importância para compreensão e controle das propriedades elétricas e ópticas, visando uma futura aplicação em dispositivos eletrônicos.

Atualmente, técnicas bem estabelecidas para determinação de HOMO e LUMO de materiais moleculares são utilizadas. A espectroscopia de fotoemissão por ultravioleta (UPS), por exemplo, determina diretamente o nível HOMO dos materiais orgânicos.

Além disso, é possível estimar o nível HOMO por meio de técnicas eletroquímicas, como a técnica de voltametria cíclica, que fornece uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos. Trata-se de um método relativamente simples, de baixo custo e eficaz. A seguir, é apresentada uma adaptação para correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos, com base no estudo realizado por Eckhardt<sup>23</sup>.

#### 1.3.1. Parâmetros eletroquímicos e níveis de energia HOMO e LUMO

Parâmetros eletroquímicos como potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica ( $\chi$ ) são utilizados para construir um diagrama rígido de bandas de energia<sup>21</sup>, o que é essencial para compreender o desenvolvimento de dispositivos. Os valores de PI e  $\chi$  são diretamente relacionados aos níveis HOMO e LUMO dos materiais orgânicos e assim, permitem determinar a barreira de energia interfacial<sup>23, 20, 22</sup>. Na Figura 3, é esquematizada a relação entre os diferentes padrões eletroquímicos.



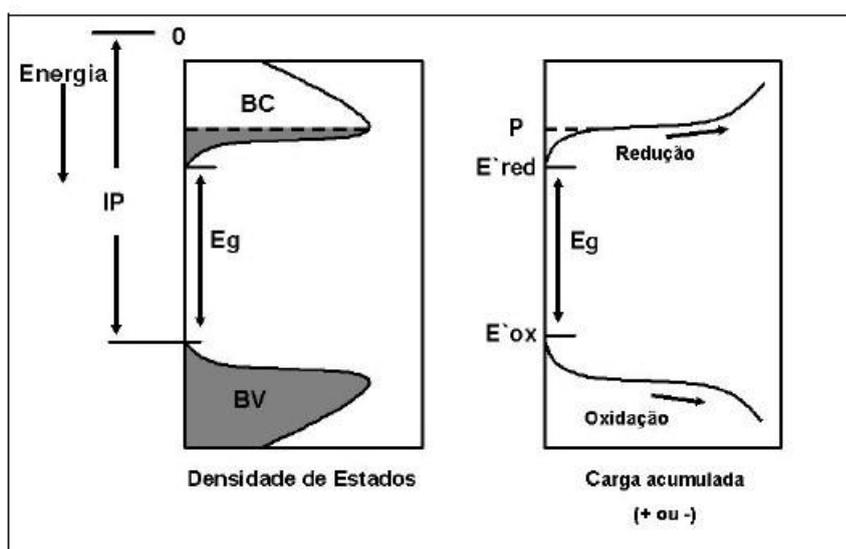
**Figura 3** – Diagramas de banda para uma estrutura orgânica hipotética. Modificado da Fonte<sup>20</sup>

Segundo a Figura 3, a densidade de estados para as bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) podem ser obtidas. A banda proibida  $E_{\text{gap}}$  corresponde à diferença de energia entre as bandas de valência e condução, já o potencial de ionização (PI) corresponde à energia entre o nível de vácuo e a banda de valência<sup>20, 23</sup>.

A rigor, a existência de bandas de condução e de valência exige que os portadores de carga sejam descritos por funções de Bloch, que pressupõem uma periodicidade unidimensional na sua distribuição<sup>24</sup>. Defeitos conformacionais que quebram a conjugação produzindo desordem no arranjo espacial e nos níveis de energia são características de cadeias orgânicas reais. Além disso, efeitos de polarização e relaxamento estrutural comprometem os valores de PI local e  $\chi$ <sup>20</sup>. Com estas características, pode-se afirmar que materiais orgânicos não apresentam uma banda como ocorre em um semicondutor cristalino, existem somente intervalos de energia com alta densidade de estados distribuídos energeticamente que correspondem ao HOMO e LUMO das moléculas orgânicas<sup>20, 23</sup>.

Apesar dos inúmeros contrastes, é possível fazer uma analogia com os conceitos aplicáveis aos semicondutores inorgânicos: HOMO e LUMO (que são os limites de densidade alta) são denominados, respectivamente, banda de valência e banda de condução orgânica<sup>20</sup>. Assim, a diferença entre os potenciais de oxidação e redução deve corresponder ao valor de energia de banda proibida e pode ser comparado diretamente ao gap ótico do material<sup>20,23</sup>.

A relação entre os diversos parâmetros eletroquímicos considerando uma estrutura de níveis simplificados é apresentado esquematicamente na Figura 4.



**Figura 4** – Relação entre o potencial eletroquímico, potenciais de oxidação e redução ( $E'_{ox}$  e  $E'_{red}$ ), potencial de ionização (PI) e banda proibida ( $E_g$ ), de uma estrutura de bandas de uma molécula hipotética. Fonte<sup>20</sup>

No lado esquerdo, percebe-se que a densidade de estados é obtida para duas bandas, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A banda proibida ( $E_g$ ) é a diferença de energia entre o topo de banda de valência e o fundo da banda de condução; o potencial de ionização (PI) é a energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. No lado direito da Figura 4, os potenciais para uma redução ou ciclo de oxidação como uma função de acúmulo de carga é esquematicamente demonstrado<sup>20,23</sup>.

Para estimar o potencial de ionização e a eletroafinidade, é necessário relacionar os potenciais eletroquímicos e o nível do vácuo relacionado com o PI e  $\chi$ . É conveniente se referir aos valores potenciais ( $E$ ) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) e assim,

corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão do SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos e meios experimentais <sup>20, 23</sup>. Neste caso, se obtém uma energia correspondente de E, com referência o SHE, de aproximadamente  $-4.6 \pm 0.1$  eV na escala do vácuo. É importante considerar que esta estimativa varia muito pouco entre os trabalhos estudados <sup>25</sup>, mas a média é 4.6 eV <sup>26</sup>.

Assumindo a validade da diferença de valores, expressando os potenciais em volts, obtém-se:

$$E_{\text{SHE}} \cong E_{\text{vac}} + 4.6 \text{ eV}$$

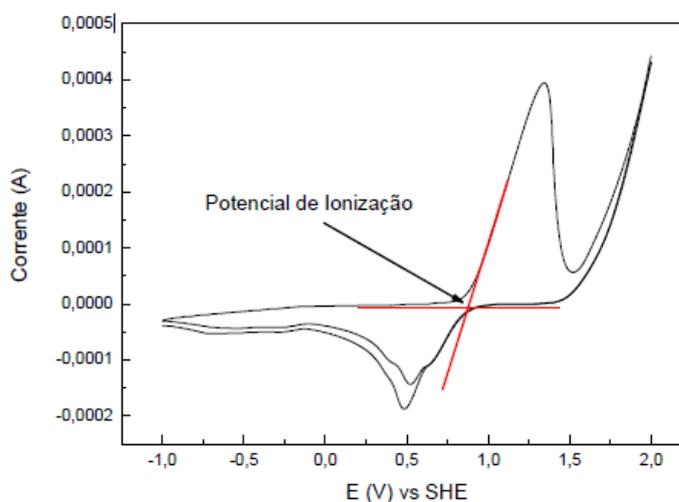
onde  $E_{\text{SHE}}$  é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{\text{vac}}$  é o potencial do vácuo. Levando-se em conta a correção para o caso dessa pesquisa, onde o eletrodo de calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) é usado como o eletrodo de referência, o potencial é expresso como:

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2} \cong E_{\text{SHE}} - 0.2 \cong E_{\text{vac}} + 4,35 \text{ eV}$$

Portanto é possível, por meio do potencial de oxidação  $E_{\text{ox}}$  relativo a Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo:

$$E_{\text{ox}} = E'_{\text{ox}} + E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2} \cong E'_{\text{ox}} + E_{\text{vac}} + 4,35 \text{ eV}$$

Assumindo que  $E_{\text{vac}} = 0$ , é possível calcular o nível de energia HOMO – o valor obtido na intersecção entre as zonas de oxidação e redução representa o valor do potencial de ionização (PI), acrescido do potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo do eletrodo de calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), a saber, 4,35 eV. A Figura 5 ilustra o procedimento para a intersecção e estimativa do valor de energia do nível HOMO em um voltamograma hipotético.



**Figura 5** – Exemplo de voltamograma para a determinação do potencial de ionização (em destaque o ponto onde se determina o PI). Fonte <sup>20</sup>

Convém ressaltar que, através da medida do espectro de absorção do composto também é possível determinar o valor do  $E_{\text{gap}}$ , permitindo a obtenção do nível LUMO do composto por meio da relação

$$E_{\text{g}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

Nesse trabalho, para obtenção do gap óptico e os respectivos valores de HOMO e LUMO, o material foi avaliado na forma de filmes finos (arranjo molecular semelhante ao utilizado em dispositivos).

## Capítulo II - Isoxazóis

### 2.1. Definição e características

Isoxazóis são compostos heterocíclicos insaturados aromáticos que possuem um anel com três átomos de carbono, um átomo de oxigênio na posição 1 e um átomo de nitrogênio na posição 2 <sup>27</sup>. Em contrapartida, seu isômero constitucional - o oxazol - apresenta a substituição do nitrogênio na posição 3. A Figura 6 representa os dois heterociclos acima citados.

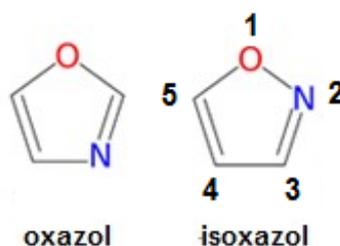


Figura 6 – Estruturas referentes ao isoxazol e ao oxazol.

O heterociclo isoxazol é um líquido incolor, de odor semelhante ao solvente piridina, sendo solúvel em água. Possui ponto de ebulição de 94,8°C e forma azeótropo com ponto de ebulição em 88,5°C. Isoxazóis líquidos têm maior ponto de ebulição que oxazóis equivalentes <sup>28</sup>.

Em 1888, Claisen foi pioneiro em sugerir uma síntese para o isoxazol, o qual seria proveniente da reação entre 1,3-dicetona e hidroxilamina. Em seguida, Claisen e seus colaboradores descobriram que o isoxazol possui características de compostos aromáticos, mas sob meio redutivo ou básico apresentam menor estabilidade. Assim, criaram uma base sólida para a química dos isoxazóis. Além disso, uma notável contribuição foi realizada em 1946 por Quilico, o qual iniciou seus estudos para a formação de isoxazóis a partir de compostos insaturados. Os métodos desenvolvidos por Claisen e por Quilico respondem por 90% de todas as sínteses de isoxazóis <sup>28</sup>.

A estabilidade térmica dos isoxazóis é considerada alta, sendo que podem ser destilados sem qualquer decomposição. Entretanto, tal propriedade depende fortemente de seus substituintes. Por exemplo, aminoisoxazóis podem ser destilados sem perdas,

enquanto que isoxazóis substituídos com grupos carboxilatos comumente se decompõem acima ou em suas temperaturas de fusão <sup>28</sup>.

As propriedades ácido-base estudadas por infravermelho de isoxazóis e metilisoxazóis em solventes próticos, básicos e em dimetilformamida (DMF) indicam fracas características básicas. Outros estudos envolvendo arilisoxazóis demonstraram que os anéis 3-substituídos são sempre menos básicos que os 5-substituídos <sup>28</sup>.

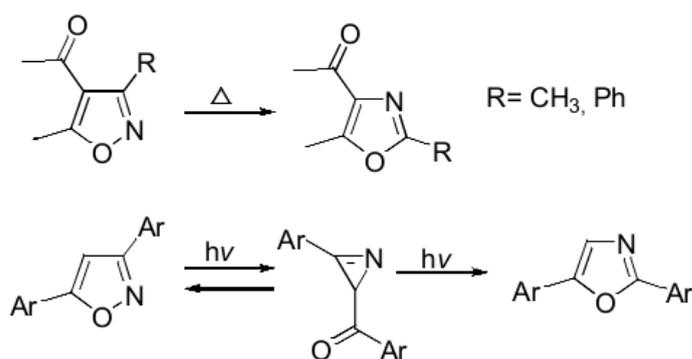
O heterociclo isoxazol tem uma vasta empregabilidade no mundo comercial. Seus derivados demonstraram efeitos analgésicos, anti-inflamatórios, antifúngicos, antibacterianos e atividade inibitória do vírus HIV <sup>29</sup>. Na agricultura, atividades herbicidas têm sido observadas em misoxaliluréias, piridilisoxazolidinas, tiocarbamatos, nitrofenilisoxazóis e ácidos isoxazóis-carboxílicos <sup>28</sup>. Além disso, há muitas ocorrências naturais de compostos derivados com importantes atividades farmacológicas. Muscimol, derivado do cogumelo *Amanita muscaria*, tem poderosos efeitos psicotrópicos. Este composto possui atividade em células nervosas, as quais usam ácido  $\gamma$ -aminobutírico como neurotransmissor. Cicloserina é um antibiótico antituberculoso de ocorrência natural. O composto 4-hidroxiisoxazol é um inibidor de germinação de sementes, também de ocorrência natural <sup>30</sup>.

De fato, além das diversidades de aplicações no ramo farmacêutico, medicinal e agrícola, os isoxazóis possuem importantes aplicações em ciência dos materiais, tais como corantes, sensores de fluorescência, armazenamento de informações, plásticos, e reagentes analíticos. Ademais, são utilizados em química supramolecular e atuam como condutores orgânicos, semicondutores, fios moleculares e materiais do tipo cristal-líquidos <sup>31</sup>. O número de anéis aromáticos conjugados gera variações de propriedades intrínsecas da molécula, como mudanças na polaridade, luminescência e geometria, levando assim à obtenção de materiais conhecidos como semicondutores <sup>32</sup>.

É interessante salientar que tal composto possui uma menor estabilidade química se comparado com outros heterociclos de cinco membros, tais como furano e pirrol, por possuir uma fraca ligação do tipo N-O. Entretanto, em função da baixa simetria

notável na molécula, comparada com estes dois outros heterociclos, reações que seriam equivalentes no pirrol e furano vão gerar diferentes isômeros no isoxazol<sup>33</sup>.

Derivados do isoxazol substituídos por um grupo carbonil na posição 4 do anel, quando submetidos a variações de 240°C de temperatura podem sofrer reações de rearranjo intramoleculares originando compostos isômeros. Observa-se o mesmo evento quando alguns derivados do isoxazol são submetidos a estas condições sob influência fotoquímica<sup>33</sup>, conforme a reação ilustrada na Figura 7.



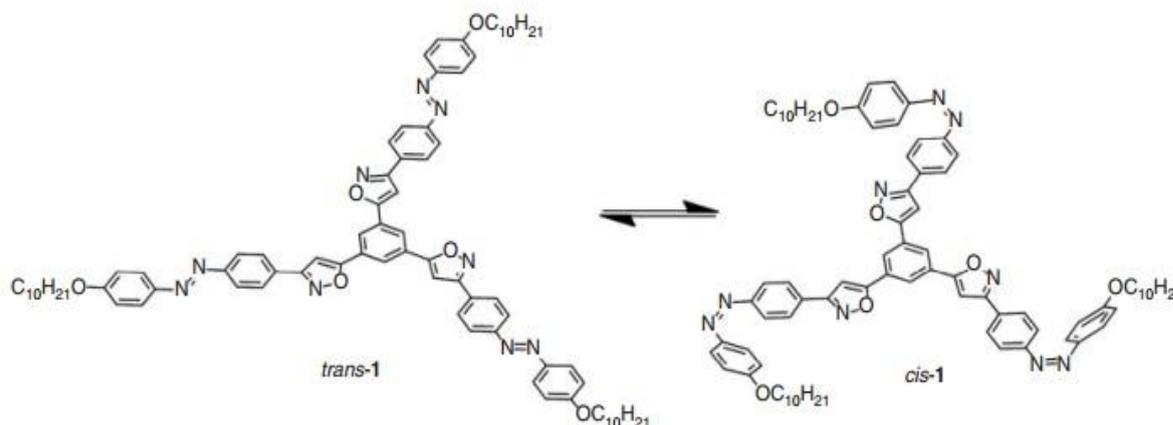
**Figura 7** – Rearranjos intramoleculares causados por efeitos térmicos e fotoquímicos em isoxazóis.  
Fonte<sup>33</sup>

## 2.2. Propriedades fotofísicas e estruturais de isoxazóis: estado da arte

Apenas uma modesta quantidade de dados sobre as propriedades espectrais UV - visíveis de isoxazóis<sup>34</sup>, alguns cálculos teóricos sobre a estrutura eletrônica em vários níveis<sup>34-36</sup> e alguns espectros de fluorescência<sup>37</sup> têm sido relatados na literatura. Relativamente pouco sobre seu comportamento fotofísico é conhecido e esta informação é essencial para a compreensão dos padrões de reatividade nesses sistemas, bem como para aplicações tecnológicas.

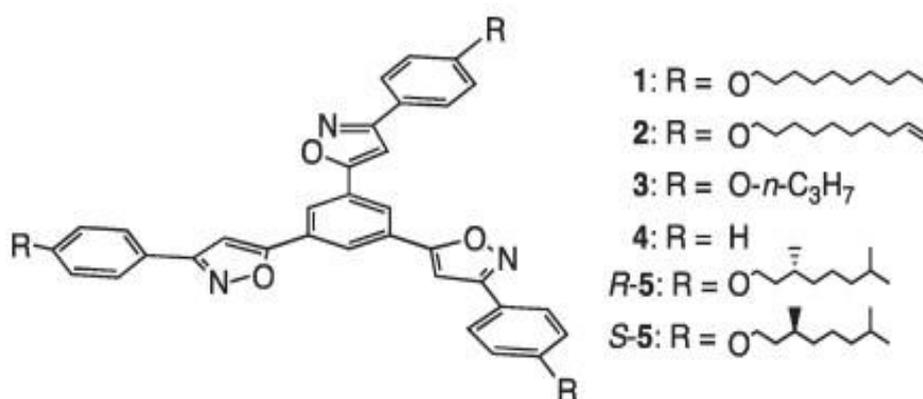
Segundo Karayannis e coautores<sup>38</sup>, a banda de absorção UV de um isoxazol sem substituintes ocorre em comprimento de onda em torno de 211 nm. Seus complexos metálicos exibem valores de absorção ligeiramente deslocados para energias mais baixas (deslocamento batocrômico), mas a banda do ligante torna-se geralmente mais larga e apresenta nova absorção com máximos entre 215 e 320 nm.

Haino e Saito <sup>39</sup> sintetizaram o composto tris (fenilisoaxazolil) benzeno substituído e observaram que, além do aspecto físico de gel apresentado, havia um grande contraste entre as morfologias de estado sólido dos isômeros *trans* e *cis*. A Figura 8 ilustra a esquematização da isomerização *trans-cis* do composto.



**Figura 8** – Representação esquemática da isomerização *trans-cis* do composto tris(fenilisoaxazolil)benzeno. Fonte <sup>39</sup>

O isômero *trans* criou redes supramoleculares fibrosas com um grande número de vazios, em que moléculas de solvente poderiam ser imobilizadas, enquanto que o isômero *cis* não apresentou tal característica. A transição fotoinduzida de gel para sólido foi obtida por irradiação no comprimento de onda de 360 nm. A mudança estrutural *cis-trans* das porções de azobenzeno regulava a capacidade do material se tornar gel, proporcionando características interessantes para aplicações em materiais inteligentes. Tanaka e coautores <sup>40</sup> sintetizaram géis orgânicos de baixa massa molecular (LMOG), também derivados do tris (fenilisoaxazolil) benzeno. A Figura 9 apresenta as estruturas dos derivados dessa molécula.

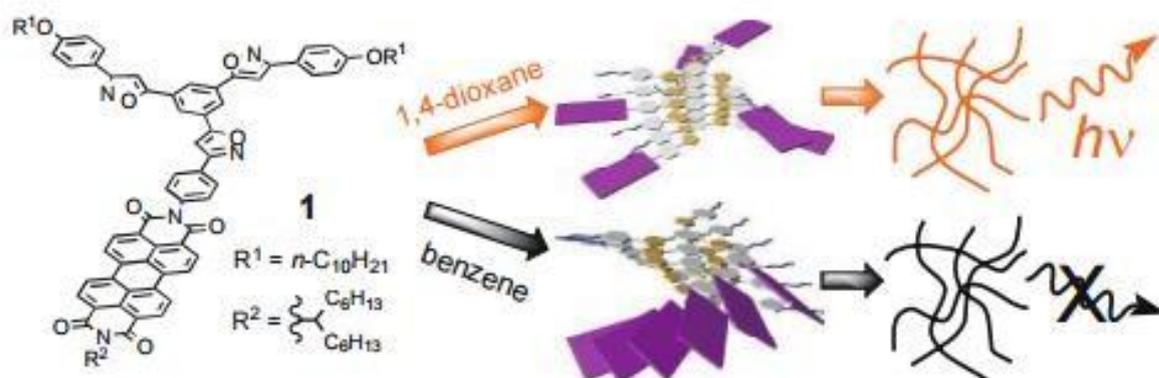


**Figura 9** – Representação do composto tris(fenilisoaxazolil)benzeno e seus respectivos derivados. Fonte <sup>40</sup>



orgânicas, visto que tais características com grande potencial em aplicações optoeletrônicas só haviam sido observadas em complexos quirais de lantanídeos.

Ikeda e coautores <sup>42</sup>, no ano de 2016, desenvolveram organogéis luminescentes baseados no tris (fenilisoaxazolil) benzeno possuindo perileno bisimida, esquematizados conforme a Figura 11.



**Figura 11** – Estrutura química e representação esquemática da montagem e dos géis dos derivados de tris(fenilisoaxazolil) benzeno possuindo perileno bisimida. Fonte <sup>42</sup>

As propriedades de emissão, absorção e o rendimento quântico de fluorescência dos géis variaram dependendo das propriedades do solvente.

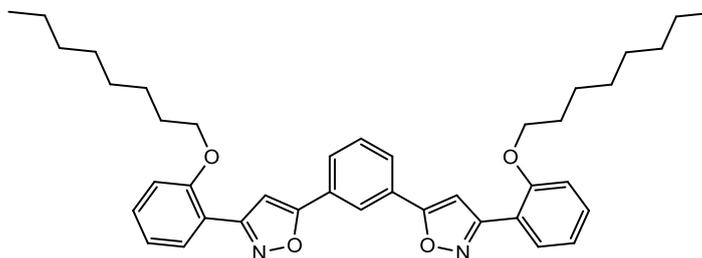
De fato, as propriedades fotofísicas e estruturais peculiares dos isoxazóis tornam esta classe de compostos heterocíclicos relevante para aplicações tecnológicas.

## Capítulo III- Objetivos

---

Tendo em vista as relevantes propriedades optoeletrônicas e estruturais dos isoxazóis, com potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, este trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar uma nova molécula luminescente contendo o núcleo isoxazol, visando futura aplicação em eletrônica orgânica;



- Caracterizar estruturalmente o produto obtido por meio das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas de alta resolução e espectroscopia na região do infravermelho (IV);
- Analisar as propriedades fotofísicas (tais como coeficiente de absorção molar e eficiência quântica de fluorescência) por meio das técnicas de espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis e espectroscopia de fluorescência estacionária;
- Investigar a ocorrência de mesofases na molécula por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA);
- Estimar os valores experimentais para HOMO, LUMO e a energia de gap correspondente à molécula obtida, através da técnica de voltametria cíclica.

## Capítulo IV- Técnicas Experimentais

---

### 4.1. Caracterização estrutural e eletrônica

#### 4.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é um método analítico não-destrutivo que envolve a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Está baseada na medida da absorção da radiação eletromagnética na região de radiofrequência (4 – 900 MHz), por um núcleo atômico, com spin diferente de zero, sob a influência de um campo magnético <sup>43</sup>. A ressonância magnética nuclear é um fenômeno que pode ser observado em qualquer isótopo que apresente números quânticos de spin,  $I > 0$ . Isto ocorre somente com isótopos de números ímpares de prótons e/ou nêutrons. Entre os núcleos com spin diferente de zero, o isótopo do <sup>1</sup>H é o mais usado na análise de moléculas orgânicas, devido a sua alta abundância isotópica, de 99,98%. No entanto estudos com <sup>13</sup>C têm despertado um grande interesse, pelo fato de que a pequena abundância isotópica do núcleo <sup>13</sup>C elimina as complicações relacionadas à multiplicidade de sinais originária de acoplamentos <sup>13</sup>C -<sup>13</sup>C. <sup>43,44</sup>.

Os deslocamentos químicos no espectro de RMN diferem quanto às estruturas, às interações intermoleculares e às mudanças de conformação <sup>43</sup>. Por estes motivos, a espectroscopia RMN é muito útil ao estudo de moléculas orgânicas, principalmente no que concerne à determinação da identidade química.

Além disso, a técnica de detecção inversa HSQC, ou Coerência Heteronuclear Quântica Única (do inglês, *Heteronuclear Single Quantum Coherence*) foi aplicada para análise pormenorizada dos sinais do isoxazol LED 001. Nessa técnica, os núcleos a serem detectados são correlacionados via acoplamento escalar da ordem de uma ligação, ou seja, o hidrogênio diretamente ligado a um <sup>13</sup>C. Esse tipo de caracterização é muito útil na atribuição de ressonâncias de núcleos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C <sup>60, 61</sup>.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram registrados em espectrômetro Bruker Avance 300 MHz (Departamento de Química,

Universidade Federal de Viçosa - UFV). Os compostos foram solubilizados em solvente clorofórmio deuterado.

#### 4.1.2. Espectrometria de massas (MS)

A espectrometria de massa (do inglês, *Mass Spectrometry – MS*) é um método analítico que proporciona a obtenção de informações sobre a massa molecular, a composição elementar e a estrutura de compostos orgânicos. É uma técnica analítica extremamente valiosa em que moléculas em uma amostra são convertidas em íons em fase gasosa – no caso desse trabalho, por meio da ionização por eletrospray – que, subsequentemente, são separados no espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa ( $m$ ) sobre a carga ( $z$ ),  $m/z$ .

A representação gráfica da abundância (intensidade) relativa de cada íon em função do seu número de massa é designada por *espectro de massa*. Os números de massa são expressos pelos valores  $m/z$ , sendo  $m$  dado em unidades de massa atômica  $u$  e  $z$  a carga. Os íons positivos que se formam possuem normalmente  $z = 1$ , do que resulta um valor  $m/z$  igual a  $m$ <sup>45</sup>.

Os espectros de massa de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro Waters Micromass Q-TOF, ionização por eletrospray e detecção por TOF (Departamento de Química, Universidade de Campinas – Unicamp).

#### 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (IV)

A radiação no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e micro-ondas, sendo a região do infravermelho médio localizada na faixa entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ <sup>46</sup>. Na realização de medidas de absorção no infravermelho, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada<sup>46</sup>.

Como o espectro de absorção no infravermelho geralmente apresenta muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Dessa forma, o espectro de IV é tomado como a "impressão

digital" das moléculas. As análises de IV geralmente são representadas por gráficos da transmitância ou absorvância da amostra em função do número de onda <sup>47, 48</sup>.

O espectro na região do infravermelho foi obtido no equipamento ADB Bomem MB 3000 (Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP), com varredura realizada na região de comprimento de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$  e regime de 32 varreduras por amostra. As amostras sólidas foram prensadas na forma de pastilha de KBr na proporção 100:2 KBr/amostra.

#### **4.1.4. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)**

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho de massa), em função da temperatura ou tempo de aquecimento, utilizando um programa controlado de temperatura <sup>61</sup>. Nesse tipo de análise, define-se uma taxa de aquecimento, uma atmosfera e em seguida o aquecimento controlado pode ser iniciado. Nas curvas TG, a perda de massa (expressa no eixo vertical em porcentagem) é caracterizada por duas temperaturas (no eixo horizontal)  $T_i$  e  $T_f$ . Matos e coautores <sup>49</sup> afirmam que  $T_i$  é a temperatura inicial de decomposição do evento, aquela em que se inicia a perda de massa da amostra, isto é, o ponto onde a amostra deixou de ser termicamente estável e iniciou a liberação de substâncias voláteis. Já a temperatura de pico (ponto de inflexão da curva TG) é o momento em que a massa está variando mais rapidamente. A temperatura final ( $T_f$ ) indica o final da etapa de perda de massa (liberação total das substâncias voláteis) e a diferença entre  $T_f$  e  $T_i$  é chamada de intervalo de reação <sup>49</sup>. Outra importante informação obtida através da curva TG é a curva termogravimétrica derivada (DTG). A DTG expressa a derivada primeira da variação de massa ( $m$ ) em relação ao tempo ( $dm/dt$ ), sendo registrada em função do tempo ou temperatura. Na curva DTG são obtidos picos, cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra, apresentando informações mais facilmente visualizadas (como eventos sobrepostos) que em uma curva TG <sup>49</sup>.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à

medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno <sup>50</sup>. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$ , e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $T_r - T_a = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. Por meio desta técnica é possível acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, entre outras, capazes de causar variações de calor <sup>50</sup>.

As medidas TG /DTA foram realizadas no equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DTA-TG (Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP). Foi empregada uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com temperaturas de 10 a  $200^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio e fluxo  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foram utilizados cadinhos de alumina.

#### **4.1.5. Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica para aquisição de informações acerca de reações em sistemas eletroquímicos. Em particular, oferece uma localização rápida de potenciais redox das espécies eletroativas, a avaliação do efeito do meio sobre o processo redox <sup>51</sup>. Baseia-se nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ( $i > 0$ ) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial <sup>43</sup>.

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial atinge um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que foram gerados no

sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo <sup>43</sup>.

O sinal de corrente registrado origina o voltamograma, gráfico que representa a curva corrente vs. potencial. A variação da velocidade de varredura no perfil do voltamograma é comumente estudada para obtenção de parâmetros cinéticos e de reversibilidade do sistema eletroquímico, bem como no estudo de adsorção e difusão das espécies químicas e na identificação de reações químicas homogêneas acopladas <sup>43, 51</sup>.

Nesse trabalho, utilizou-se um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica, localizado no Laboratório Eletroquímico e Difusão da Universidade Federal de Ouro Preto. Filmes finos foram analisados em temperatura ambiente utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: o filme fino da molécula LED 001 como o eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturado. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de ácido acético em concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A faixa de potencial escolhida para as curvas variou de -1V a 1V, com uma velocidade de varredura de 20mV/s.

## **4.2. Caracterização das propriedades fotofísicas**

### **4.2.1. Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis**

A espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas, visto que a absorção da radiação na região do UV-Vis depende da estrutura eletrônica da molécula. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica correspondente a um átomo, teoricamente, corresponderia a uma linha discreta. Porém, o fato é que a absorção eletrônica se sobrepõe a níveis vibracionais e rotacionais, e devido a isso, o espectro de absorção tem aspecto de uma banda larga. As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade.

O início do processo de absorção acontece quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade de radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . A quantidade de luz absorvida é expressa tanto em transmitância ( $T$ ) quanto em absorbância ( $A$ ). A transmitância é definida como:

$$T = I / I_0 \quad \text{Eq. 2}$$

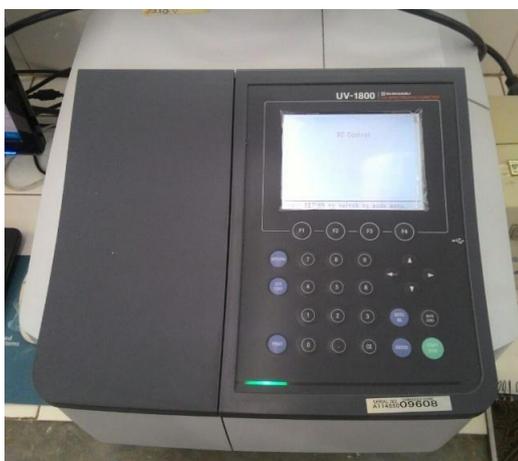
e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log 1/T = - \log T \quad \text{Eq. 3}$$

A intensidade da luz também é descrita por meio da expressão obtida através da lei de *Lambert-Beer*, onde a absorbância é diretamente proporcional ao caminho óptico ( $b$ ) que a luz percorre na amostra (expresso em centímetros – cm), à concentração ( $c$ ) (expressa em unidades de mol por litro - mol.L<sup>-1</sup>) e à absortividade ( $\epsilon$ ) (expressa em L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):

$$A = \epsilon cb = \log (I_0/I) \quad \text{Eq. 4}$$

Além disso, por meio de medidas de absorção é possível estimar a energia do gap óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos. Nesse trabalho, utilizou-se o espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu modelo UV-1800 (Figura 12), com faixa de varredura compreendida entre 190 – 1100 nm, alocado no Laboratório de Bioquímica e Biologia Celular – LBBM, pertencente ao Núcleo de Pesquisa em Ciências Biológicas da Universidade de Federal de Ouro Preto.



**Figura 12** –Espectrofotômetro de absorção óptica de feixe duplo Shimadzu UV-1800 (Laboratório de Bioquímica e Biologia Celular (LBBM) – Nupeb - Universidade de Federal de Ouro Preto)

## 4.2.2. Espectroscopia de fluorescência estacionária

A espectroscopia de fluorescência estacionária na região do UV-VIS permite determinar a intensidade de luminescência, obtida quando uma substância no estado excitado ( $S_n$ ) retorna ao estado fundamental ( $S_0$ ) via emissão de fótons <sup>43</sup>.

A intensidade de fluorescência ( $I_F$ ) de uma molécula fluorescente é proporcional, entre outros fatores, à concentração, e esta relação pode ser estimada pela equação 5

$$I_F(\lambda_{exc}, \lambda_{emi}) = kF(\lambda_{emi}) I_0(\lambda_{exc}) [1 - \exp[-2,3 \varepsilon(\lambda) l c]] \quad \text{Eq. 5}$$

ou pode ser dada em função do valor da absorvância do composto <sup>28</sup>:

$$I_F(\lambda_{exc}, \lambda_{emi}) = kF(\lambda_{emi}) I_0(\lambda_{exc}) \{1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}\} \quad \text{Eq. 6}$$

sendo,  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda excitação,  $\lambda_{emi}$  é o comprimento de onda de emissão,  $I_0(\lambda_{exc})$  é a intensidade do feixe incidente sobre a amostra,  $\varepsilon(\lambda)$  é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda,  $A(\lambda_{exc})$  é a absorvância no comprimento de onda de excitação,  $F(\lambda_{exc})$  é a variação da intensidade de fluorescência por comprimento de onda com condição normalizada e  $k$  é um fator instrumental relacionados aos parâmetros do equipamento.

Nesse estudo, os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC da marca Shimadzu (Figura 13), equipado com uma lâmpada de xenônio, alocado no Laboratório de Materiais Optoeletrônicos – Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Física.



**Figura 13** – Espectrofluorímetro RF-5301 PC – Shimadzu. Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe) - Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Física

## Capítulo V- Procedimento Experimental

---

### 5.1. Síntese do isoxazol LED 001

Para a cromatografia em camada delgada (CCD) foi utilizada placa de sílica gel 60G, da marca comercial Merck. Após a eluição, as placas foram observadas sob a lâmpada ultravioleta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). A purificação do produto final foi realizada por coluna cromatográfica utilizando a sílica gel 60 (70-230 mesh) como fase estacionária. As purificações dos intermediários (ésteres,  $\beta$ -dicetonas e flavonas) foram realizadas pela recristalização com metanol. As temperaturas de fusão foram determinadas em aparelho Büchi Melting Point B-540 (Departamento de Química - Laboratório de Química Orgânica Catalítica / UFOP). Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam padrões analíticos e são provenientes da marca comercial Sigma Aldrich.

### 5.2. Procedimentos de síntese e dados de caracterização estrutural

#### 5.2.1. Síntese do éster [1]

Em um balão de fundo redondo (100,0 mL) foram adicionados a hidroxiacetofenona (10 mmol - 2,0 equivalentes) e a piridina (30,0 mL) como base, sendo promovida a agitação durante 5 minutos antes de adicionar o cloreto de isoftaloil (12,5 mmol - 1,0 equivalente) em banho de gelo. Em seguida, a mistura reacional foi deixada em temperatura ambiente no período de 3 horas. Após o período reacional, foi adicionado ao balão, uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 3,0 M (40,0 mL) e um pouco de gelo, que levaram a formação de precipitado. O éster formado foi filtrado a vácuo e recristalizado em metanol a quente.

**Nome:** isoftalato de bis (2 - acetilfenil)

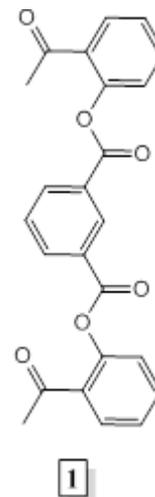
**Características:** sólido branco

**Tf:** 130,0 – 131,0 °C (Lit. = 130 – 133,0 °C) <sup>52</sup>

**CCD:**  $R_f = 0,5$  (30,0 % de AcOEt/Hex)

**Rendimento:** 80%

**Massa Molar:** 402,4 g/mol



**RMN <sup>1</sup>H ppm (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  2,56 (s, 6H, H-1), 7,24 (d, J = 9, 2H), 7,39 (t, J = 6, 2H), 7,61 (t, J = 6, 2H), 7,71 (t, J = 6, 1H), 7,87 (d, J = 9, 2H), 8,47 (d, J = 9, 2H), 9,03 (s, 1H); **RMN <sup>13</sup>C ppm (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  15.7, 110.1, 112.6, 115.5, 116.6, 117.0, 118.2, 119.8, 121.4, 135.3, 150.5, 183.6.

## 5.2.2. Síntese da $\beta$ -dicetona [2]

O éster [1] foi utilizado para a formação da  $\beta$ -dicetona. Em um balão de fundo redondo (100,0 mL), foram adicionados o éster (1,27 mmol - 1,0 equivalente), a piridina (25,0 mL) como solvente e a base hidróxido de potássio (KOH) (1,64 mmol - 4,3 equivalentes). A reação foi mantida em aquecimento (50,0°C) durante o período reacional, que foi de 30 minutos. Ao final da reação, verteu-se a mistura reacional em um erlenmeyer contendo uma solução aquosa de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) a 10% (100,0 mL). O sólido formado apresentou uma coloração amarela intensa, característica essa atribuída a formação da  $\beta$ -dicetona. O produto formado foi filtrado a vácuo e o bruto foi utilizado para a etapa seguinte sem purificação.

**Nome:** 3,3'-(1,3-fenileno) bis  
(1-(2-hidroxifenil) propano-1,3-diona)

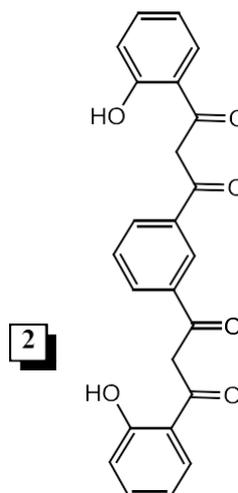
**Características:** sólido amarelo

**T<sub>f</sub>:** 174,0 – 175,0 °C

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,6 (30,0 % de AcOEt/Hex)

**Rendimento bruto:** 75%

**Massa Molar:** 402,4 g/mol



### 5.2.3. Síntese da flavona [3]

Em um balão de fundo redondo (100,0 mL) foram adicionados a  $\beta$ -dicetona [2] (2,6 mmol - 1,0 equivalente), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (78 mmol - 20-30 equivalentes) e por último o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado (3,6 mmol - 1,4 equivalentes). Em seguida, foi promovida a agitação sob aquecimento de 100,0 °C, durante 60 minutos. Após o período reacional, deixou-se a solução resfriar a temperatura ambiente, para então verter a mesma em um erlenmeyer contendo gelo (10,0 g), ocorrendo a precipitação do sólido. A flavona obtida foi filtrada a vácuo e recristalizada em metanol a quente.

**Nome:** 2,2 - (1,3-fenileno) bis (4H-cromen-4-ona)

**Características:** sólido branco

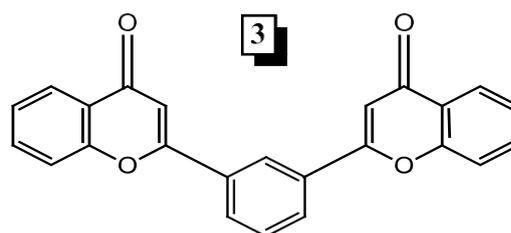
**T<sub>f</sub>:** 249,0 – 250,0 °C (Lit. = 249 – 250,0 °C)<sup>53</sup>

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,8 (30,0 % de AcOEt/Hex)

**Rendimento:** 80 %

**Massa Molar:** 366,4 g/mol

**RMN <sup>1</sup>H ppm (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  6,69 (s, 2H), 7,47 (t, J = 6, 2H), 7,64 – 7,80 (m, 5H), 8,09 (d, J = 6, 2H), 8,25 (d, J = 9, 2H), 8,51 (s, 1H); **RMN <sup>13</sup>C ppm (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  94.39, 104.4, 110.0, 111.8, 115.3, 116.1, 119.0, 120.4, 142.4, 148.4, 164.6



#### 5.2.4. Síntese de isoxazol [4]

Em um balão de fundo redondo (100,0 mL) foram adicionados a flavona [3] (1 mmol-1,0 equivalente), a piridina (8,0 mL) como base e por último o cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) (5,3 mmol - 4,0 equivalentes). Após a adição dos reagentes, foi promovida a agitação e o acoplamento de refluxo simples (110,0 °C) durante 20 horas. Após o período reacional, adicionou-se água gelada (20,0mL) à solução, promovendo a formação do sólido.

**Nome:** 2,2 - (5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil))difenol

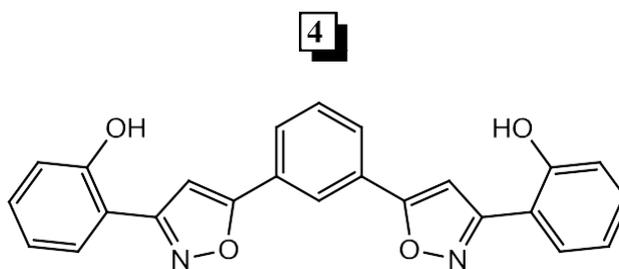
**Características:** sólido amarelo

**T<sub>f</sub>:** 262,0 – 264,0 °C

**CCD:** R<sub>f</sub> = 0,4 (30,0 % AcOEt/Hex.)

**Rendimento bruto:** 70%

**Massa molar:** 396,4 g/mol



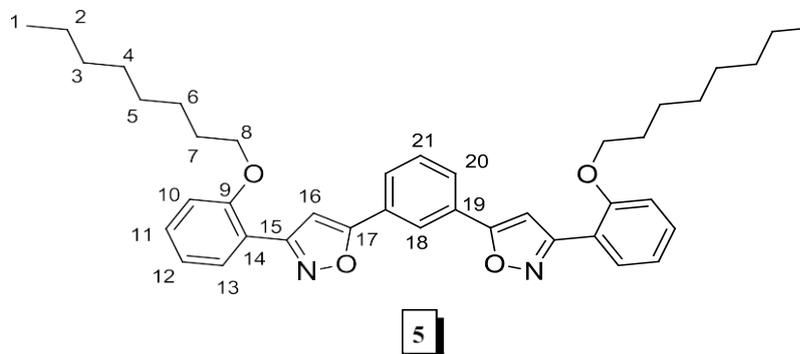
#### 5.2.5. Alquilação do isoxazol [4] e obtenção do isoxazol LED 001 [5]

Em um balão de fundo redondo (100,0 mL) foram adicionados o isoxazol [4] (0,6 mmol - 1,0 equivalente), o carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) anidro (1,2 mmol - 4,0 equivalentes) e acetona (50,0 mL) como solvente. A agitação da mistura reacional foi promovida em banho de gelo, para que o 1 – bromooctano ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ) (1,8 mmol - 3,0 equivalentes) fosse adicionado. A reação foi mantida em um sistema de refluxo (55,0 °C) simples durante 24 horas.

Após o período reacional, filtrou-se a solução para retirar o sal insolúvel formado. Fez-se uma placa cromatográfica em camada delgada para verificar a formação de um novo composto e, em seguida, a extração líquido-líquido com água destilada (10,0 mL) e acetato de etila (10,0 mL). A placa indicou o final da reação.

A fase orgânica foi levada para o rotavapor, com a finalidade de eliminar o excesso de solvente e, em seguida, foi purificada pela coluna cromatográfica, sendo

eluída em um gradiente dos solventes acetato de etila/hexano (começando com o solvente apolar, 100% de hexano; e depois aumentando a polaridade para 5,0; 10,0 e 20,0 % de acetato de etila).



**Nome:** 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil)isoxazol-5-il)benzeno

**Características:** sólido branco

**Tf:** 89,0 – 90,0 °C

**CCD:** Rf = 0,6 (30,0 % AcOEt/Hex.)

**Rendimento:** 70%

**Massa Molar:** 620,8 g/mol

**RMN <sup>1</sup>H ppm (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0,80 – 0,84 (m, 6H, H-1); 1,24 – 1,61 (m, 4H, H-6; H-5; H-4; H-3; H-2); 1,90 – 2,01 (m, 2H, H-7); 4,17 (t, J = 6 Hz, 2H, H-8); 7,01 – 7,11 (m, 1H, H-12); 7,01 – 7,11 (m, 1H, H-10); 7,21 (s, 2H, H-16); 7,41 (t, J = 6 Hz, 1H, H-11); 7,60 (t, J = 6 Hz, 1H, H-21); 7,97 (t, J = 6 Hz, 1H, H-20); 8,06 (d, J = 8 Hz, 1H, H-13); 8,41 (s, 1H, H-18); **RMN <sup>13</sup>C ppm (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 14,0 (C-1); 22,6 (C-2); 26,4 (C-3); 29,3 (C-5; C-4); 29,4 (C-6); 31 (C-7); 68 (C-8); 101 (C-16); 112 (C-10); 116 (C-14); 120 (C-12); 125 (C-18); 127 (C-20); 128 (C-13); 129 (C-11); 130 (C-21); 131 (C-19); 155 (C-9); 162 (C-15); 166 (C-17)

**HRMS (ESI TOF-MS):** calcd para C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 621,3687; encontrado: 621,3709.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 2922 e 2852 (C-H alifático); 1610 e 1495 (C=C aromático); 1286 (C-N aromático); 1257 e 1051 (C-O-C éter aromático)

### 5.3. Preparação das soluções contendo o isoxazol 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil)isoxazol-5-il)benzeno (LED 001)

Para o estudo das propriedades fotofísicas da molécula LED 001 em solução, preparou-se diferentes concentrações, variando de  $3,20 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , a partir de uma solução matriz de  $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . A LED 001 foi solubilizada em clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e em dimetilformamida (DMF). A escolha dos solventes foi realizada com base no teste de solubilidade realizado pós-síntese. A tabela 01 indica os valores do momento dipolar e do índice de refração de tais solventes.

	Índice de Refração	Momento Dipolar (Debye)
Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ )	1,44	1,04
Dimetilformamida (DMF)	1,43	3,82

**Tabela 01** – Propriedades físicas dos solventes clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamida (DMF)

#### 5.4. Preparo de filmes finos para estimativa dos níveis de energia HOMO e LUMO do isoxazol LED 001

Para a obtenção dos valores estimados dos níveis de energia HOMO e LUMO do isoxazol LED 001, foi necessária a obtenção de filmes finos de LED 001. O método de deposição utilizado para o presente trabalho foi o tipo *casting*. Nesse procedimento, uma solução com concentração de  $5,64 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  da molécula LED 001 em solvente clorofórmio foi espalhada sobre um substrato ITO, utilizando uma pipeta para gotejamento. Em seguida, o solvente foi evaporado com o auxílio de uma estufa.

## Capítulo VI

### Caracterização Estrutural - Resultados e Discussão

#### 6.1. Rota Sintética do isoxazol LED 001

A seguir é apresentada a rota sintética de obtenção da molécula alvo – o isoxazol LED 001. A rota sintética é composta por quatro passos sintéticos, a saber, a esterificação [1], a formação da  $\beta$ -dicetona (rearranjo de Baker- Venkataraman) [2], a ciclização de 1,3-dicetona para obtenção de flavona [3], a obtenção do isoxazol [4], bem como a alquilação e obtenção do produto final [5] (Figura 14).

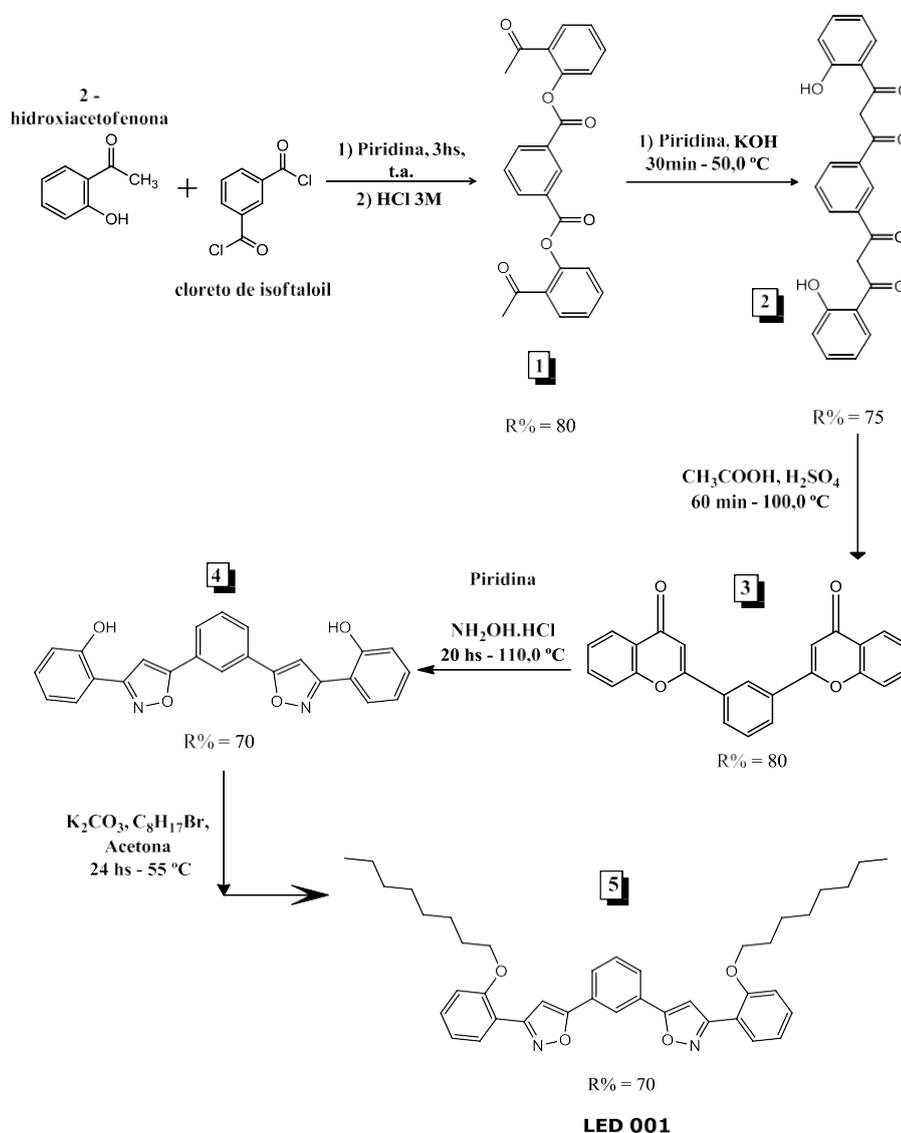


Figura 14 – Rota sintética para a obtenção do isoxazol LED 001

O isoxazol precursor [4] é a molécula 2,2'-(3,3'-(1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil)) difenol. Após sua alquilação, obteve-se o produto final 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il) benzeno [5], o isoxazol em estudo identificado como LED 001. Sua identificação por meio dessa sigla foi realizada apenas para facilitar sua identificação no corrente trabalho, não de acordo com a nomenclatura da IUPAC ou por qualquer outro motivo científico.

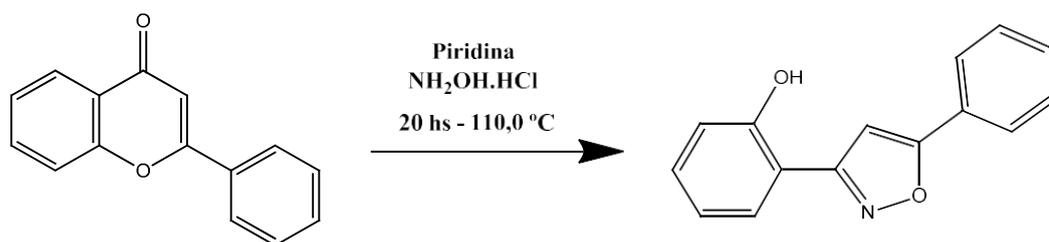
A síntese foi iniciada por meio da reação de esterificação, entre 2-hidroxiacetofenona e um cloreto de benzoíla (cloreto de isoftaloil). A reação foi interrompida adicionando-se ácido prótico, com intuito de forçar a precipitação do produto. Obteve-se o produto isoftalato de bis (2 - acetilfenil) [1], com rendimento satisfatório de 80%. O produto apresentou ponto de fusão em torno de 130,0 – 131,0 °C, de acordo com a literatura <sup>22</sup>. Dados espectroscópicos de RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H (**apêndice A**) também corroboram a literatura <sup>22</sup>.

A partir do éster [1], a formação da β-dicetona 3,3'-(1,3-fenileno) bis(1-(2-hidroxifenil) propano-1,3- diona) [2] transcorreu com uso de hidróxido de potássio (KOH), mostrando-se uma base suficientemente forte para desprotonação da porção metil-cetona do substrato e formação do enolato necessário à conclusão da reação. Notou-se uma transformação particular no meio reacional ao longo destas reações, que consistiu na mudança de coloração do sólido (material de partida) de branco para amarelo intenso (produto), uma cor tipicamente encontrada em β-dicetonas e que permitiu inferir, qualitativamente, sobre a formação do produto desejado. O rendimento da reação obtido foi de 75%. A técnica de RMN não foi utilizada, pois a β-dicetona forma o enol – equilíbrio tautomérico em CDCl<sub>3</sub> – o que dificulta de certa forma a atribuição dos sinais.

Quanto à obtenção da flavona [3], nessa etapa reacional a β-dicetona [2] em meio ácido sofreu condensação intramolecular, seguida de desidratação. A flavona 2,2 - (1,3-fenileno) bis (4H-cromen-4-ona) [3] foi sintetizada com rendimento de 80%. A síntese foi confirmada por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (**apêndice B**) e ratificam dados da literatura <sup>53</sup>. O ponto de fusão obtido em torno de 249 – 250 °C também corrobora tais dados.

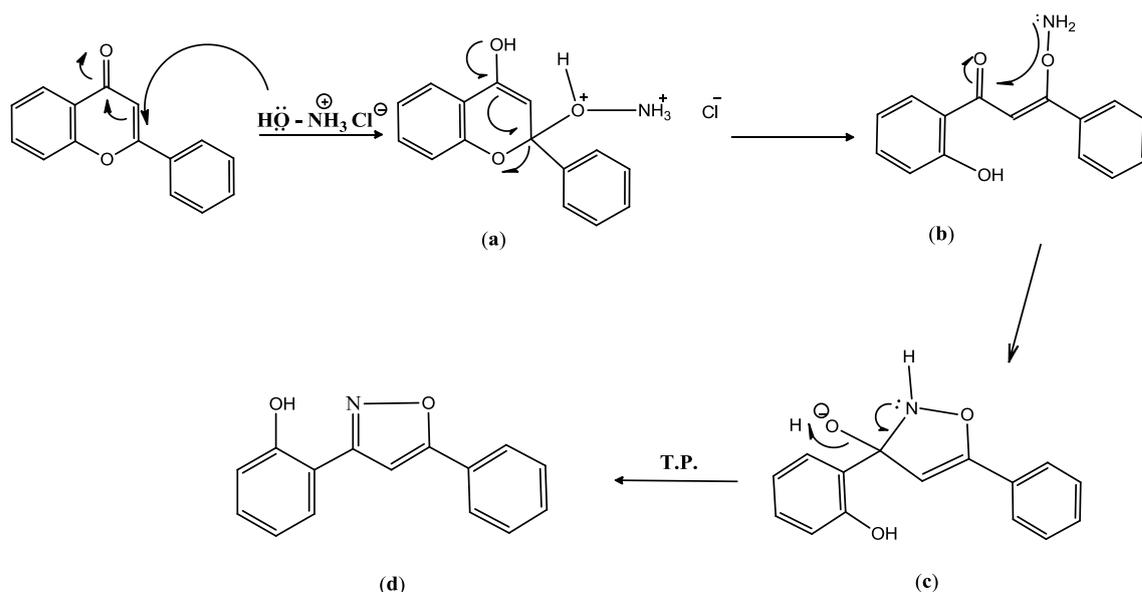
## 6.2. Mecanismo de reação entre flavona [3] e hidroxilamina e alquilação do isoxazol [4]

Aitmambetov entre outros autores <sup>54</sup> obtiveram hidroxiisoxazóis e seus derivados através de flavonas com diferentes substituintes, reagindo com o cloridrato de hidroxilamina na presença de piridina. A reação para obtenção do isoxazol inédito 2,2 - (5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil))difenol [4] (esquema 1) forneceu uma mistura isomérica dos produtos formados. As técnicas empregadas não permitiram conhecer as estruturas dos produtos envolvidos, portanto, não foi possível identificar qual isômero foi obtido majoritariamente. Esse fato é atribuído à utilização da hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), que por sua vez, possui dois sítios ativos – ora o oxigênio assume esse papel, ora o nitrogênio – dependentemente do meio reacional. Acredita-se que o isoxazol obtido em maior porcentagem é aquele em que o sítio mais ativo da hidroxilamina é o grupo hidroxila.



**Esquema 1** – Síntese do isoxazol 3,5-dissubstituído

Os valores de pKa do ácido conjugado de hidroxilamina é 5,9, do ácido conjugado de piridina é 5,5 e para hidrogênio ligado ao oxigênio é 13,7. Diante de tais valores, o provável mecanismo reacional para a formação do produto (esquema 2) inicia pelo ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxilamina (no carbono  $\beta$  da flavona, condicionando uma adição conjugada, a qual gera produtos mais estáveis que a adição direta na carbonila (reações em compostos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados), formando um intermediário (a). Em seguida, esse intermediário sofre uma quebra heterolítica formando um composto (b), o qual promove o ataque intramolecular formando um intermediário cíclico (c). Em seguida, uma molécula de água é liberada para o meio, ocorrendo a desidratação para a formação do isoxazol.



**Esquema 2** – Mecanismo reacional proposto para a formação do isoxazol 2,2 - (5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil))difenol [4]

A mudança para elevado ponto de fusão (262°C – 264°C), foi um indicador qualitativo da formação do isoxazol. O isoxazol inédito 2,2'- (3,3'- (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil)) difenol [4] apresentou rendimento de 70% e baixa solubilidade (solúvel apenas em um solvente, a saber, dimetilsulfóxido), o que descarta um importante parâmetro das exigências citadas (parâmetro iv - alta solubilidade da molécula em solução para facilitar a deposição de filmes finos de uniformidade e espessuras adequadas) para moléculas orgânicas luminescentes. Em busca de uma alternativa para facilitar a purificação dessa molécula e aumentar sua solubilidade, promoveu-se a alquilação.

A alquilação foi realizada na presença do carbonato de potássio anidro, o qual abstraiu o hidrogênio mais ácido na hidroxila fenólica, promovendo o ataque nucleofílico no C- $\alpha$  ao haleto do brometo de benzila (1 – bromooctano = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br), ocorrendo uma clássica reação de substituição S<sub>N</sub>2. A purificação foi realizada por coluna cromatográfica em sílica gel, e o primeiro indício de êxito da alquilação consistiu na diminuição drástica do ponto de fusão (da faixa de 262°C – 264°C do isoxazol [4] para 89°C – 90°C do isoxazol alquilado [5]). Verificou-se também o aumento no valor de R<sub>f</sub>s

(de 0,4 no isoxazol [4] para 0,6 no isoxazol alquilado [5]), que indicou a formação de substância menos polar. O isoxazol alquilado 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il)benzeno [5], sob a sigla LED 001 nesse trabalho, também é inédito e foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , espectro de massas e de infravermelho.

### 6.3. Caracterização por RMN de $^1\text{H}$ e de $^{13}\text{C}$ do isoxazol alquilado LED 001 [5]

Dados de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 15) confirmaram a adição de oito hidrogênios alifáticos correspondentes à inserção da cadeia alifática pós-alquilação, bem como a ausência do simpleto desblindado relativo ao hidrogênio fenólico (H-8).

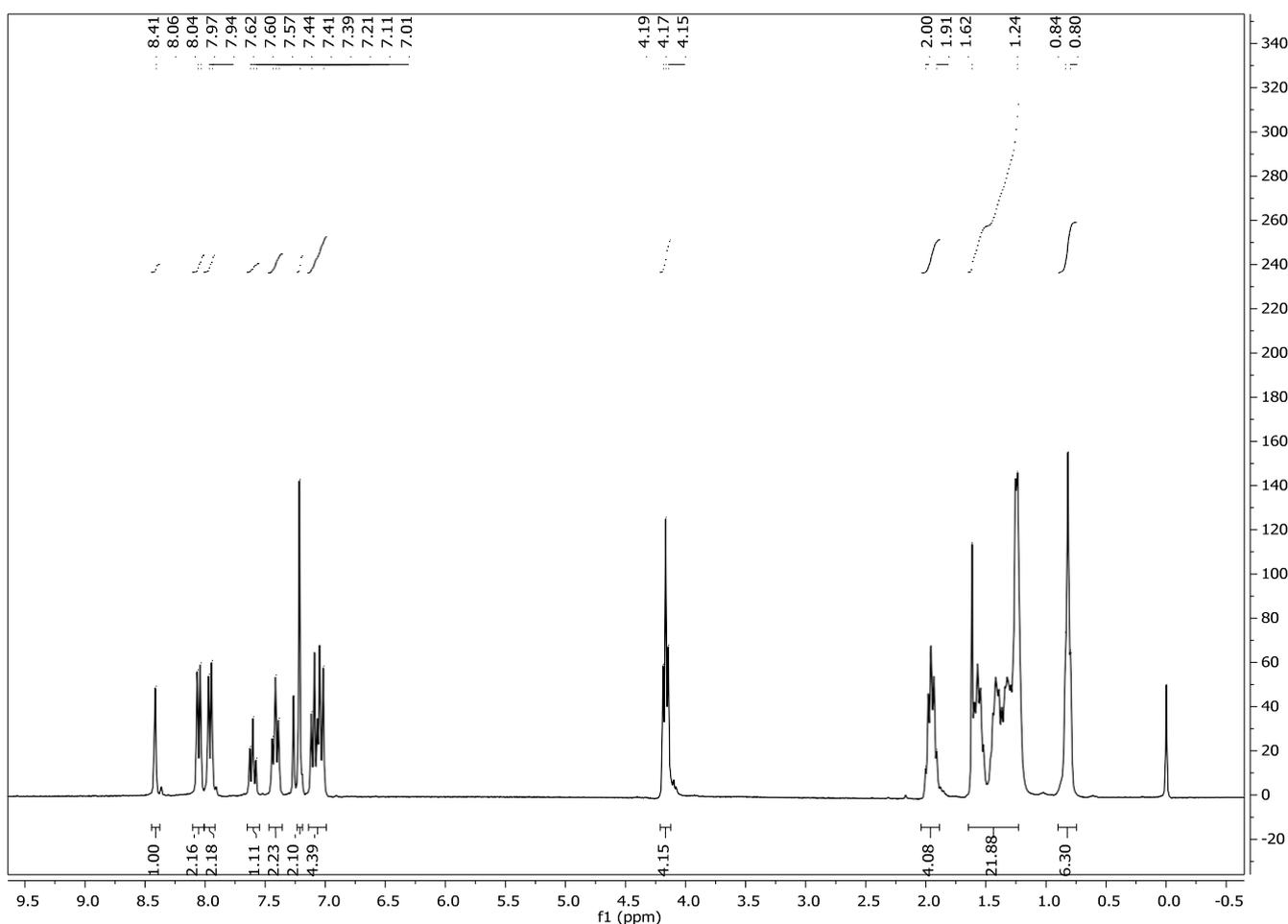


Figura 15 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de isoxazol alquilado LED 001[5] em  $\text{CDCl}_3$

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 16), o sinal em 68 ppm (C-8) confirmou a formação do produto, assim como, o aumento de sinais na região de carbonos alifáticos.

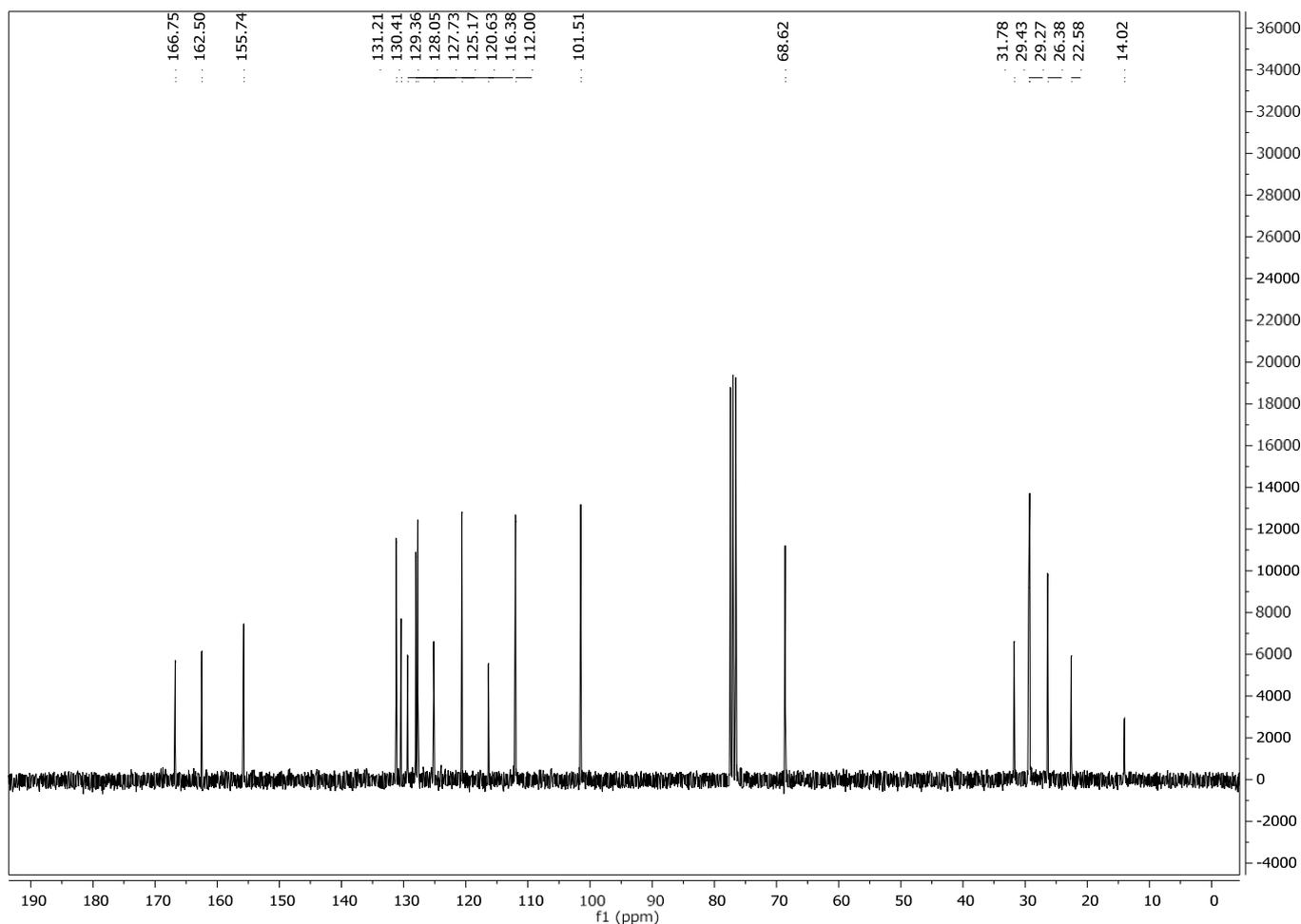


Figura 16 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do isoxazol LED 001 [5] em  $\text{CDCl}_3$

Com auxílio da técnica de detecção inversa Coerência Heteronuclear Quântica Única (HSQC), foi possível correlacionar os átomos de hidrogênio e carbono presentes no isoxazol LED 001 (**apêndice C**). Os dados confirmaram as atribuições dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

#### 6.4. Caracterização por espectroscopia no infravermelho (IV) do isoxazol alquilado LED 001 [5]

No espectro IV (Figura 17) do isoxazol alquilado LED 001, a grande intensidade das bandas em  $1610 - 1495 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  de aromático. Percebe-se também que o comportamento das bandas em  $2922 - 2852 \text{ cm}^{-1}$

corresponde às ligações C-H alifáticas. As duas bandas que aparecem em 1257 e 1051  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem ao éter aromático formado na alquilação.

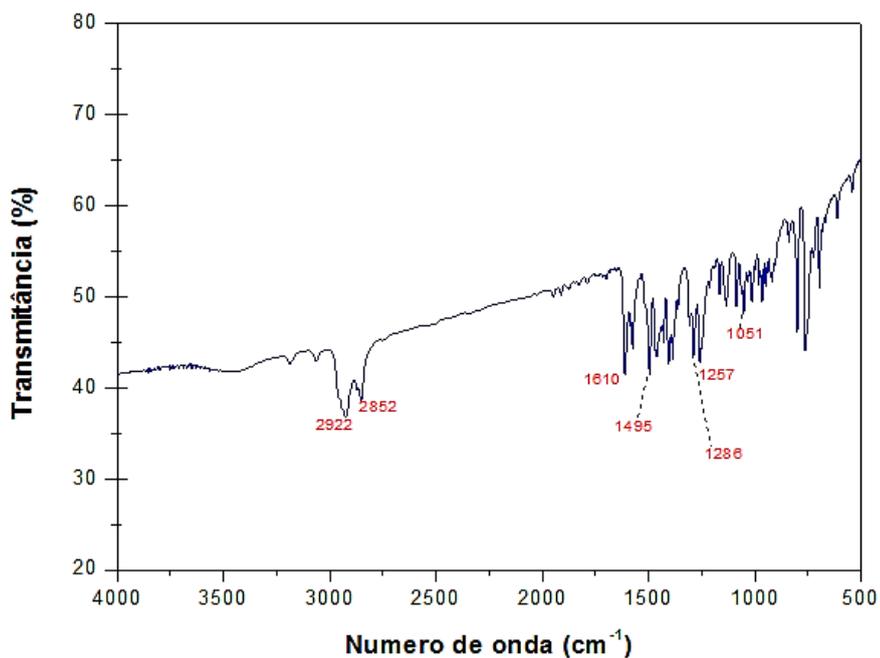


Figura 17 – Espectro no IV do isoxazol alquilado LED 001 [5]

### 6.5. Caracterização por Espectrometria de Massas do isoxazol alquilado LED 001 [5]

Para o isoxazol alquilado LED 001, o espectro de massas (Figura 18) forneceu o pico do íon molecular correspondente a  $m/z$  621,3709, sendo  $m/z$  621,3687 calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4^+$ .

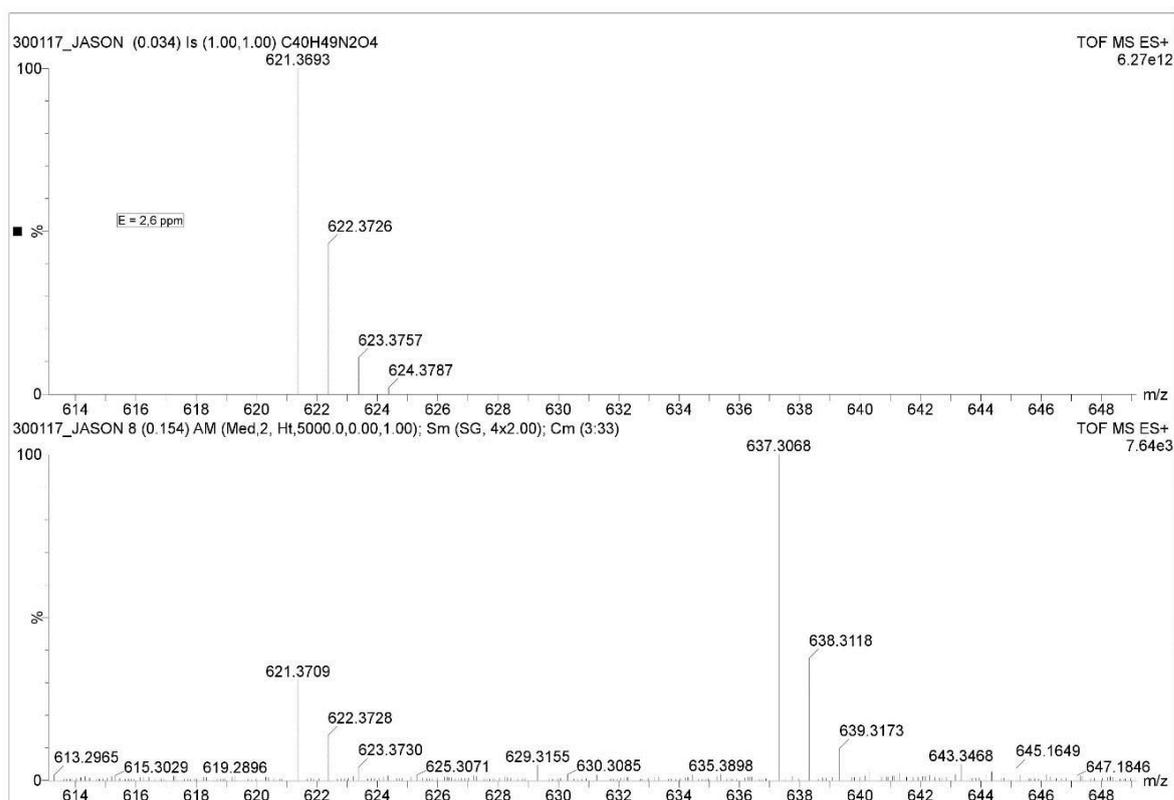
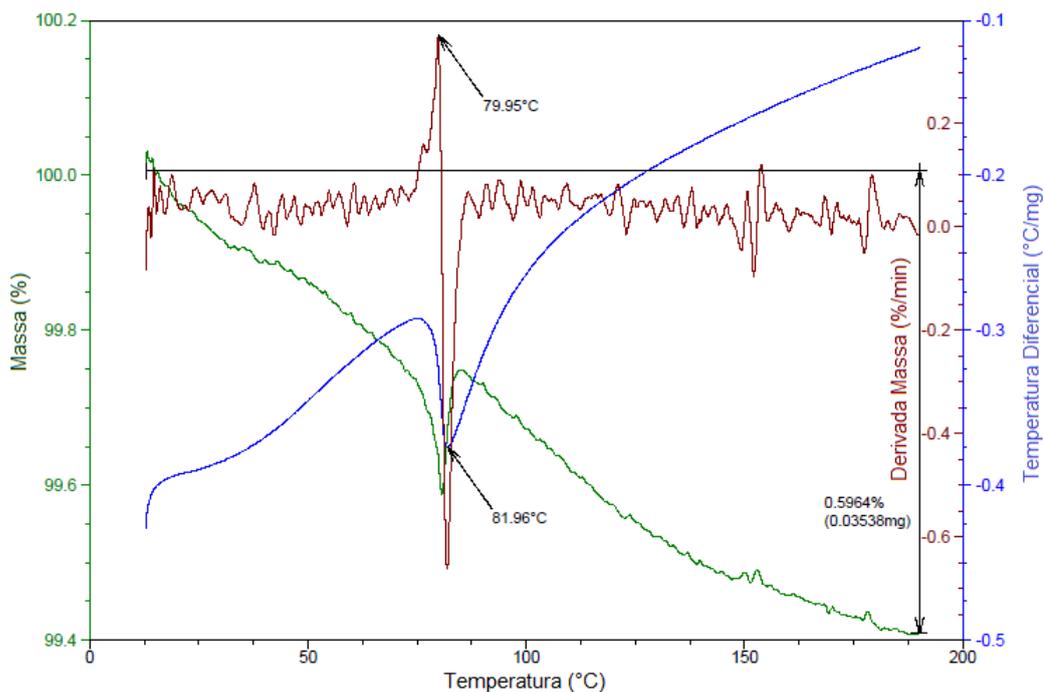


Figura 18 – Espectro de massas do isoxazol alquilado LED 001 [5]

## 6.6. Caracterização por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do isoxazol alquilado LED 001 [5]

A Figura 19 apresenta as curvas TG/DTA obtidas do isoxazol LED 001 em forma sólida:



**Figura 19** – Curvas TG/DTG do isoxazol LED 001 na razão de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

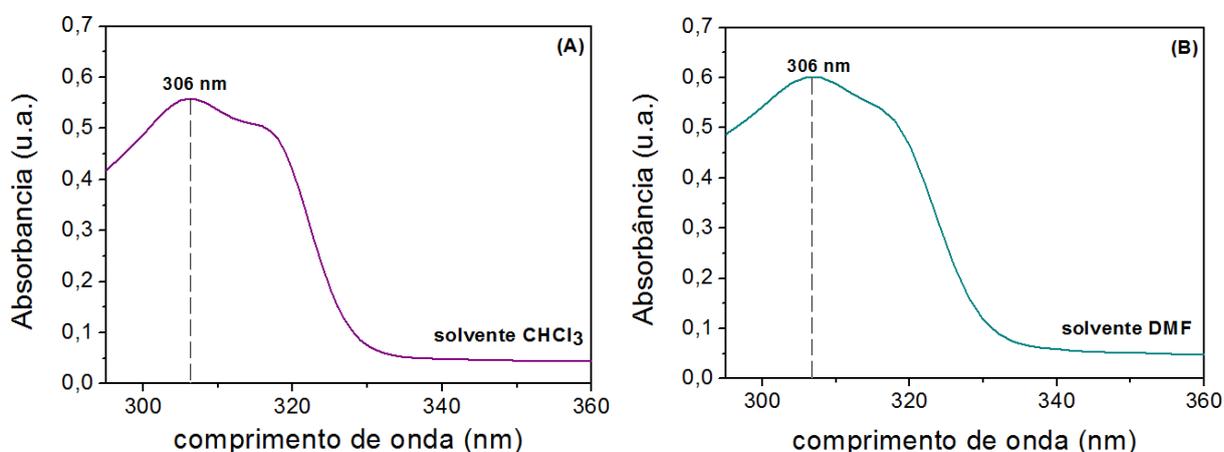
Foi realizada uma corrida em ar sintético, na razão de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ . Observou-se um evento térmico em torno da temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  (curva azul). A perda de massa total é muito pequena (curva verde) e a DTG (curva marrom) apresenta um salto em função da característica da curva referente à TG. O isoxazol LED 001 não apresentou evento térmico característico de fase cristal líquido, como relatado em algumas moléculas derivadas de isoxazóis na literatura <sup>55,56</sup>.

## Capítulo VII

### Caracterização Fotofísica e Estimativa dos Níveis de Energia HOMO e LUMO - Resultados e Discussão

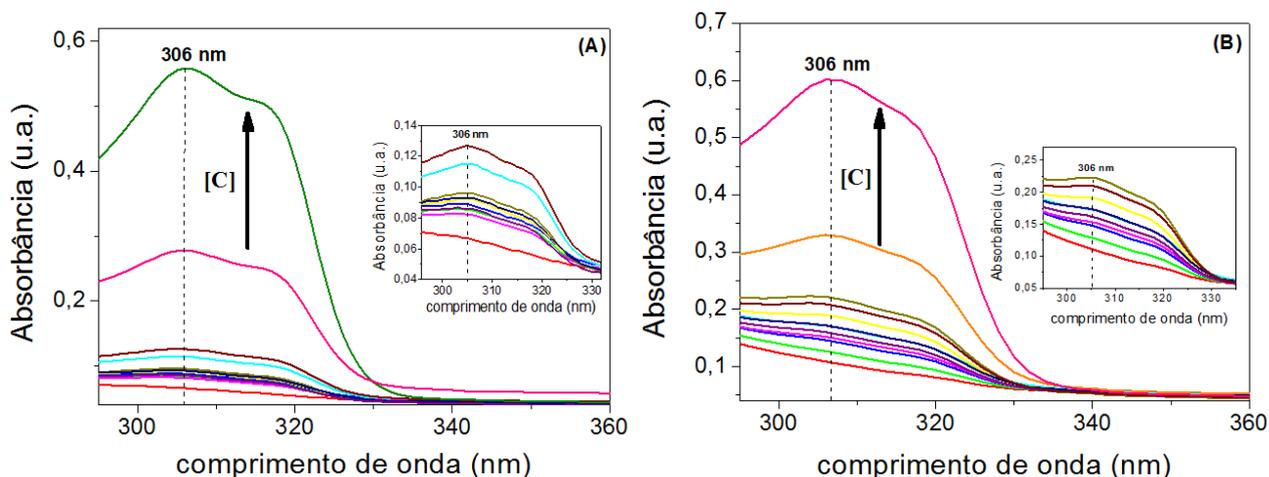
#### 7.1. Medidas de absorção ótica UV-Vis do isoxazol LED 001

A Figura 20 apresenta os espectros de absorção da molécula LED 001 na concentração de  $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  nos solventes dimetilformamida (DMF) e clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). Ambos os espectros de absorção da LED 001 evidenciaram uma banda de absorção situada na região do ultravioleta (absorção que compreende as regiões UVA e UVB), entre os comprimentos de onda de 290 e 330 nm, a qual apresenta um pico centrado em 306 nm e um perceptível ombro em 318 nm. Tais características de absorção, observadas para a LED 001, são típicas dos isoxaxois.<sup>38</sup>



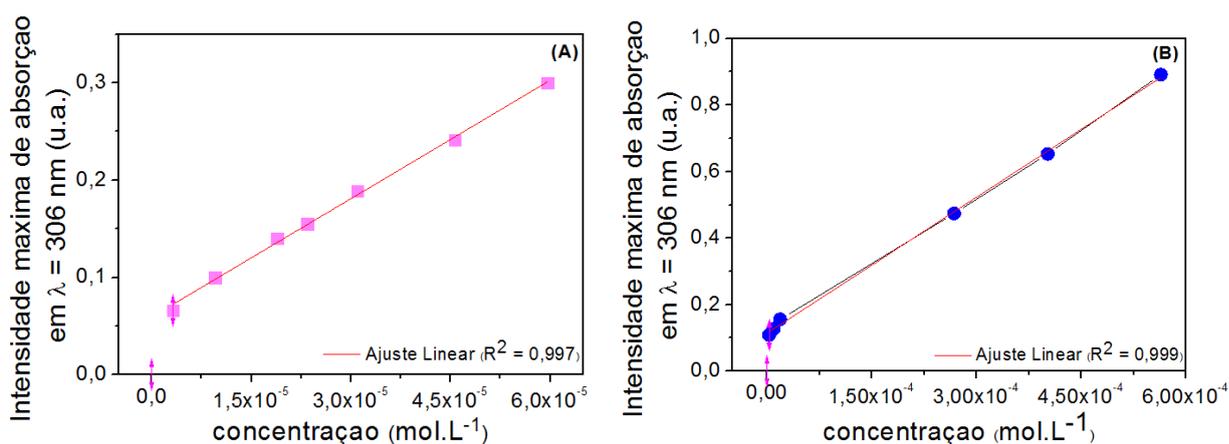
**Figura 20:** Espectros de absorção ótica das soluções de LED 001 em concentração  $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em solventes clorofórmio (A) e dimetilformamida (B), respectivamente

Na figura 21, são apresentados os espectros de absorção da LED 001 solubilizada nos solventes clorofórmio e dimetilformamida em diferentes concentrações. O objetivo dessas medidas consistiu em verificar as interações intermoleculares do isoxazol e obter o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ).



**Figura 21:** Espectros de absorção ótica das soluções de LED 001 para diferentes concentrações nos solventes clorofórmio **(A)** e dimetilformamida **(B)**, respectivamente. Em detalhe, espectros de absorção ótica das regiões de baixas concentrações de solução de LED 001 em solventes clorofórmio e dimetilformamida, respectivamente

Observa-se que não há deslocamento significativo dos comprimentos máximos de absorção e, portanto, não há indícios de interações intermoleculares. Tanto os espectros de absorção da molécula LED 001 em solvente clorofórmio quanto em dimetilformamida, indicam que a intensidade de absorção no intervalo de baixas concentrações ( $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  –  $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) aumenta linearmente com o aumento da concentração. Este comportamento é evidenciado na Figura 22, que indica as intensidades de absorção em função das concentrações em um comprimento de onda fixo de 306 nm.



**Figura 22:** Intensidades de absorção das soluções de em solvente clorofórmio **(A)** e solvente dimetilformamida **(B)**, sob um comprimento de onda fixo de absorção igual a 306 nm em função da concentração (em  $\text{mol.L}^{-1}$ ) e ajuste linear (linha vermelha)

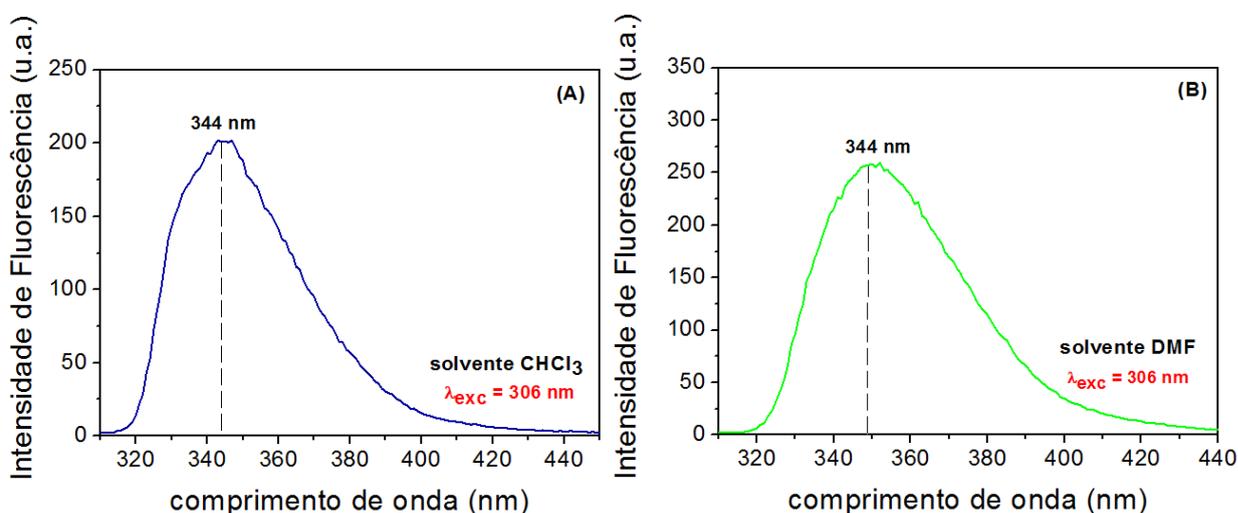
A linearidade da curva de intensidade de absorção presente em ambos os gráficos prova que a solução segue a lei de Lambert-Beer, ou seja, a absorbância é diretamente proporcional à concentração da amostra (de acordo com a Eq. 4). Para concentrações mais elevadas, a LED 001 não obedece a lei de Lambert-Beer. Os possíveis motivos para a decorrência desse fenômeno são: formação de agregados em altas concentrações da espécie, efeito de filtro interno ou presença de espécies absorventes <sup>13</sup>. Em suma, propriedades intrínsecas da molécula LED 001 causam tais desvios da lei de Lambert-Beer.

A partir do ajuste da região linear observável nos gráficos, os coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) foram obtidos, tomando o comprimento de onda fixo de 306 nm para ambos os solventes. A LED 001 apresentou coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) de 4056,43 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em clorofórmio e de 1362,09 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em dimetilformamida. Matei e colaboradores <sup>57</sup> obtiveram para um 5-(2'-(3-metilenoftalidil)-pirrolil)-3,4-dimetilisoxazol coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) de 18104 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em clorofórmio e de 14862 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> em dimetilformamida. Quando um heteroátomo está envolvido no sistema  $\pi$ , tem-se uma transição do tipo  $n - \pi^*$ . Tais transições apresentam coeficientes de absorção molares pelo menos um fator de 10<sup>2</sup> menor que os observados em uma transição  $\pi - \pi^*$ . Tal comportamento é evidente na maioria dos compostos azo (incluindo heterociclos, como os presentes na LED 001) e alguns compostos que contêm grupos carbonilo <sup>28</sup>.

## 7.2. Medidas de fluorescência estacionária do isoxazol LED 001

Medidas de fluorescência estacionária foram realizadas para uma análise detalhada das propriedades de emissão da LED 001 em solução. As soluções de LED 001 em CHCl<sub>3</sub> e DMF foram excitadas no comprimento de onda de 306 nm (comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da molécula). A Figura 23 apresenta

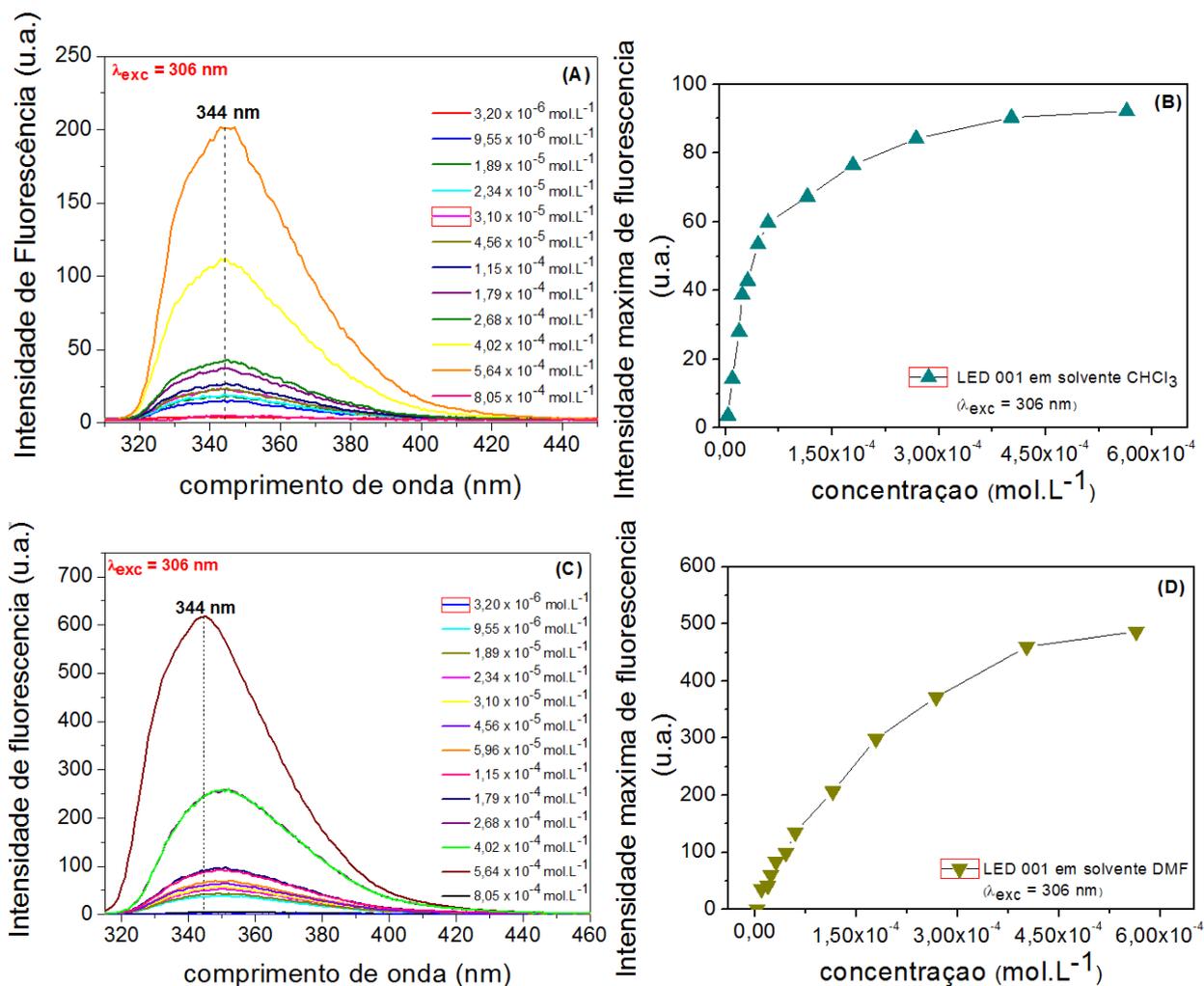
os espectros de fluorescência da LED 001 em concentração de  $4,02 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em ambos os solventes.



**Figura 23:** Espectros de fluorescência das soluções de LED 001 em solvente clorofórmio **(A)** e solvente dimetilformamida **(B)** em concentração de  $4,02 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

A intensidade de fluorescência da LED 001 em solvente clorofórmio foi menor que em solvente dimetilformamida para o mesmo valor de concentração ( $4,02 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Os máximos de emissão da LED 001 em clorofórmio e dimetilformamida estão centrados no comprimento de onda de 344 nm, ou seja, não houve deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão com a mudança do solvente. Geralmente, quanto maior a polaridade do solvente, menor a energia do estado relaxado e maior o deslocamento da emissão do espectro de fluorescência para comprimentos de onda na região vermelha do espectro. Este efeito é denominado relaxação do solvente<sup>13</sup>. Neste caso, este efeito não foi observado. A molécula LED 001 apresentou características estáveis (como comprimentos de onda máximos de absorção e emissão) mesmo com a mudança dos solventes utilizados.

A figura 24 mostra os espectros de fluorescência (gráficos A e C) da LED 001 quando excitada no comprimento de onda de 306 nm, bem como as respectivas intensidades máximas de fluorescência em diferentes concentrações (gráficos B e D), nos solventes clorofórmio e dimetilformamida.



**Figura 24:** Espectros de fluorescência (A, C) e suas respectivas intensidades máximas de fluorescência (B, D) das soluções de LED 001 em função da concentração, quando excitadas em 306 nm nos solventes clorofórmio e dimetilformamida, respectivamente

Depreende-se que a molécula LED 001 não apresentou um deslocamento do pico máximo de emissão em função da concentração, tampouco em função do solvente. Os gráficos da figura 24 B e D correspondentes ao máximo de intensidade de fluorescência em função da concentração indicam um crescimento linear da intensidade de fluorescência para soluções mais diluídas. No caso da LED 001 solubilizada em clorofórmio, observa-se uma região linear de aumento da intensidade de fluorescência entre as concentrações  $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $4,56 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , seguida de uma estabilização e saturação dessa intensidade. Quanto à LED 001 solubilizada em dimetilformamida, a região linear compreende ao intervalo de concentrações  $3,2 \times 10^{-6}$

mol.L<sup>-1</sup> a 5,96 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>, seguido de uma estabilização e saturação da intensidade de fluorescência.

A concentração é um fator fundamental na determinação da intensidade de fluorescência da amostra, como informado pela equação 7. Medidas realizadas para amostras em baixas concentrações, é possível verificar que:

$$1 - \exp(-2,3 \varepsilon l c) = 2,3 \varepsilon l c + \frac{1}{2} (2,3 \varepsilon l c)^2 + \dots \quad \text{Eq.7}$$

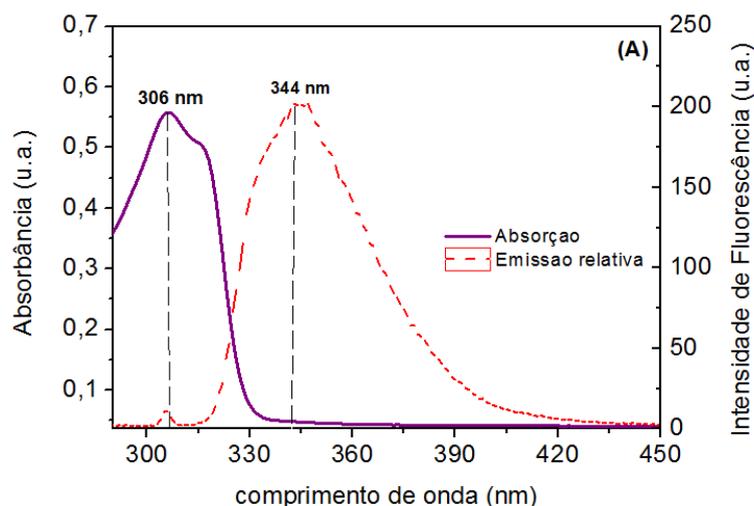
Tratando-se de soluções altamente diluídas, os termos de ordem superior (correspondentes à concentração) da Eq. 7, podem ser desprezados. Então, a Eq. 6 pode ser reescrita como:

$$I_F(\lambda_{exc}, \lambda_{emi}) = kF(\lambda_{emi}) I_0(\lambda_{exc}) [2,3 \varepsilon(\lambda) l c] \quad \text{Eq.8}$$

Esta relação indica que a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração quando em soluções diluídas, o que fundamentaria a linearidade da intensidade de fluorescência no intervalo de concentração entre 3,2 x 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 4,56 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> em solvente clorofórmio, bem como no intervalo entre 3,2 x 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> a 5,96 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> em solvente dimetilformamida. Para concentrações acima de 4,56 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> em solvente clorofórmio e 5,96 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> em solvente dimetilformamida, alguns fatores contribuem para o comportamento observado da intensidade de fluorescência como previsto pela eq. 5.

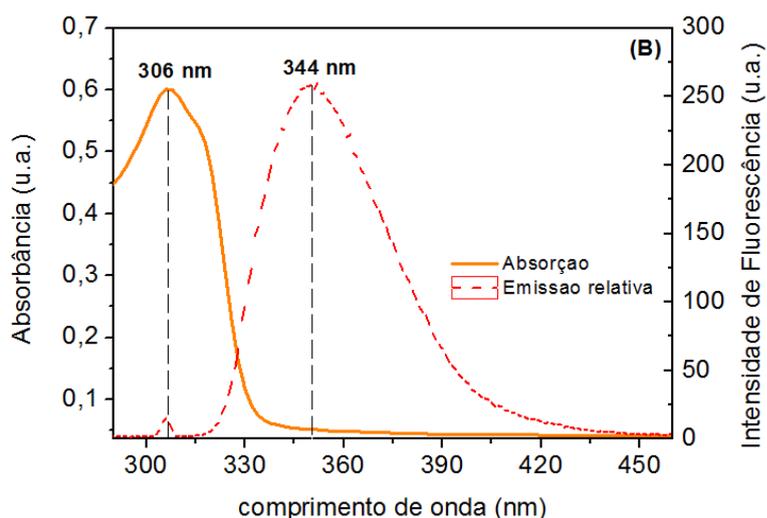
### 7.3. Deslocamento de Stokes da LED 01 em CHCl<sub>3</sub> e DMF

A seguir, na Figura 25, observa-se um gráfico comparativo entre os espectros de absorção e de fluorescência (excitação no comprimento de onda de 306 nm) da LED 001 em solvente CHCl<sub>3</sub>, sob a concentração de 5,64 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Verifica-se o pico de fluorescência em torno de 344 nm e uma intersecção considerável entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência, com um deslocamento de Stokes em torno de 38 nm.



**Figura 25:** Comparação entre os espectros de absorção e de fluorescência (excitação em 306 nm) da LED 001 em solvente  $\text{CHCl}_3$  ( $[C] = 5,64 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Quanto à solução de  $8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de LED 001 em dimetilformamida, segundo o gráfico da Figura 26 também há um pico de fluorescência em torno de 344 nm e uma considerável área de intersecção entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência, indicando um deslocamento de Stokes em torno de 38 nm. Diante disso, é notável que o tipo de solvente utilizado não altera significativamente o máximo de absorção e de emissão da LED 001.



**Figura 26:** Comparação entre os espectros de absorção e de fluorescência (excitação em 306 nm) da LED 001 em solvente DMF ( $[C] = 8,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Portanto, o deslocamento de Stokes observado para a molécula LED 001 em solução deve-se provavelmente às mudanças conformacionais, causada pela reorganização molecular, após a ativação (excitação) da mesma.

#### 7.4. Cálculo da Eficiência Quântica de Fluorescência ( $\Phi_F$ ) da LED 001

Os cálculos referentes à eficiência quântica de fluorescência ( $\Phi_F$ ) da LED 001 em solvente clorofórmio e em dimetilformamida foram realizados a partir da Equação 1. Soluções da LED 001 em concentração  $4,56 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solvente  $\text{CHCl}_3$ , bem como em concentração  $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solvente DMF foram analisadas, sob excitação em comprimento de onda igual a 306 nm. O objetivo da escolha desses valores de concentração foi motivado pelo fato de pertencerem à região linear correspondente ao crescimento da intensidade de fluorescência (gráficos presentes na Fig. 24).

A LED 001 apresentou eficiência quântica de fluorescência de valor 0,01 em solvente clorofórmio e de 0,03 em solvente dimetilformamida. Assim, nota-se que a eficiência quântica de fluorescência da molécula é maior quando solubilizada em DMF. Fonseca e coautores<sup>58</sup> obtiveram uma eficiência quântica de fluorescência de 0,04 para a molécula etil 4-ciclo-5-fenilisoxazol-3-carboxilato em solvente ciclohexano. Matei e coautores<sup>57</sup>, calcularam para a molécula 5-(2'-(3-metilenofalidil)-pirrolil)-3,4-dimetilisoxazol valores de eficiência quântica de fluorescência de 0,06 em solvente clorofórmio e de 0,12 em solvente dimetilformamida. A taxa radiativa ( $t_r$ ) em um sistema  $n - \pi^*$  é pelo menos 100 vezes maior do que em uma transição  $\pi - \pi^*$ , ou seja, cerca de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ <sup>13</sup>. Portanto, um processo pouco eficiente não pode competir com processos não-radiativos dominantes. Isto explica os baixos rendimentos quânticos de fluorescência de muitas moléculas nas quais o estado excitado é de natureza  $n - \pi^*$ , como no caso da LED 001.

#### 7.5. Estimativa das energias dos níveis HOMO e LUMO da molécula LED 001

##### 7.5.1. Determinação da energia de *gap* ( $E_g$ )

A relação de Tauc <sup>24</sup> é frequentemente utilizada para a determinação do *gap* óptico  $E_g$  <sup>62</sup>. Em seu trabalho inicial, Tauc obteve uma relação entre a parte imaginária da constante dielétrica ( $\epsilon_2 = 2nk$ ) e a energia dos fótons incidentes, por meio da seguinte relação:

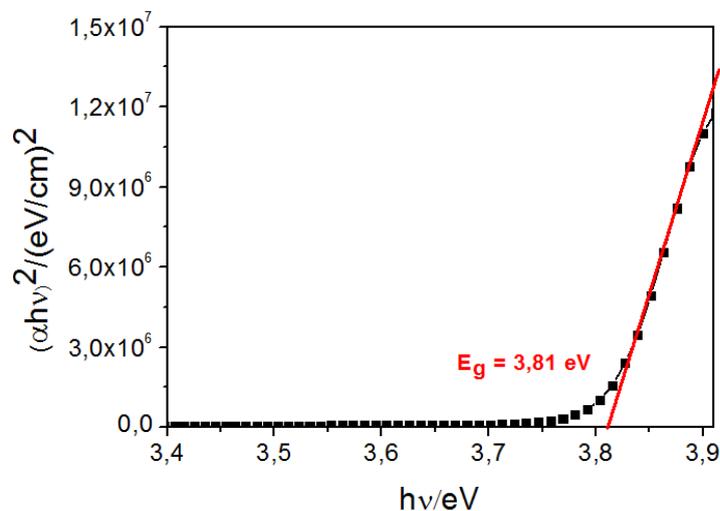
$$\omega^2 \epsilon_2 = (\hbar\omega - E_g) \quad \text{Eq. 9}$$

O coeficiente de absorção  $\alpha$  também pode ser escrito através da relação de Tauc,

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 10}$$

onde  $E_g$  é o *gap* óptico correspondente à transição indicada, o fator  $A$  depende da probabilidade de transição, podendo ser assumido como constante. O valor de  $r$  depende do tipo de transição, sendo 2, 1/2 e 2/3 para transições direta, indireta e proibida, respectivamente. Traçando o gráfico de  $(\alpha h\nu)^r$  vs.  $h\nu$  em energias próximas aos máximos da banda de absorção e fazendo uma extrapolação da reta até o zero de absorção, é possível obter os valores dos *gap* energéticos.

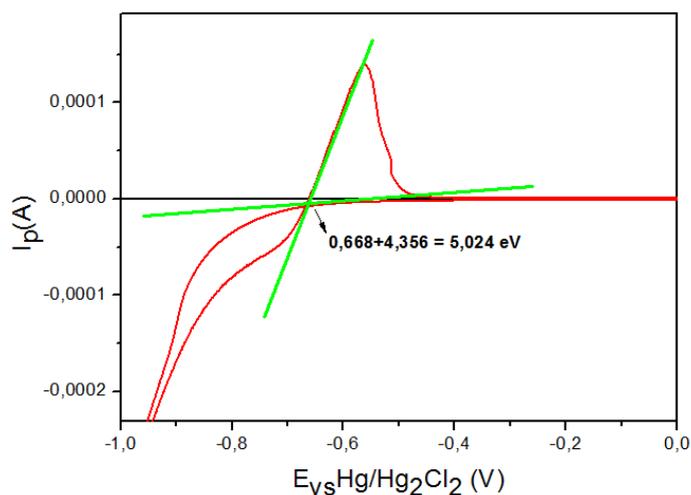
Para o espectro de absorção da solução de LED 001 na concentração de  $5,64 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  no solvente clorofórmio, a dependência de  $(\alpha h\nu)^r$  da energia luminosa  $h\nu$  foi traçada para diferentes valores de  $r$ , conforme a Equação . O melhor ajuste foi obtido para  $r = 2$ , tendo, portanto, comportamento característico de transições diretas. O caminho óptico foi de 1 cm, utilizado para calcular  $\alpha$ . O valor de energia correspondente às transições energéticas foi de 3,81 eV. O ajuste pode ser verificado na Figura 27.



**Figura 27** - Ajuste da curva  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  em energia próxima ao máximo de absorção, a fim de se calcular o gap energético envolvido nas transições energéticas para a solução de LED 001 em solvente  $\text{CHCl}_3$

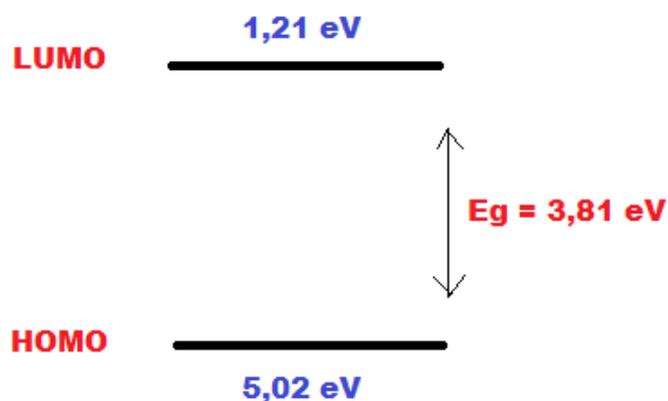
## 7.5.2 Estimativa do nível de energia HOMO por meio de voltametria cíclica

Na Figura 28 abaixo, apresenta-se o voltamograma cíclico obtido para um filme de LED 001 depositado sobre um substrato ITO. Para este material utilizou-se uma faixa de varredura de  $-1,0$  a  $1,0$  V, com uma velocidade de varredura de  $20$  mV/s.



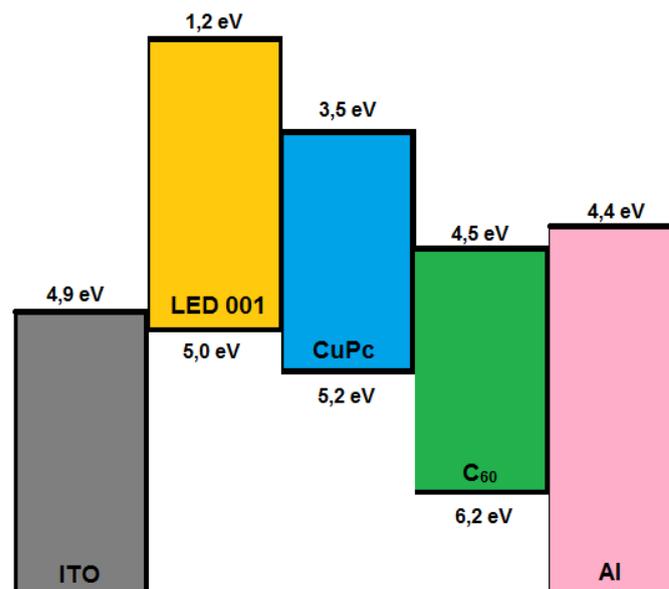
**Figura 28** – Voltamograma cíclico corrente (A) vs potencial (V) para o filme da molécula de LED 001 solubilizada em  $\text{CHCl}_3$  e depositada em substrato ITO

Há evidência notável do pico de oxidação (anódico). Por meio da intersecção entre as curvas dos eventos referentes à oxidação e redução obtém-se o potencial de ionização, correspondente ao valor de energia da banda proibida e comparável diretamente ao gap óptico<sup>23</sup>. Para a LED 001 foi encontrado o valor de 5,02 eV para o nível HOMO. Utilizando os valores de energia do nível HOMO e do valor de energia correspondente ao gap óptico (proveniente da relação de Tauc), foi possível estimar o valor de energia do nível LUMO, equivalente a 1,21 eV. Na Figura 29, observa-se o diagrama de energia para a LED 001.



**Figura 29** –Diagrama proposto de bandas de energia da molécula de LED 001

Tomando a estrutura de banda de um típico dispositivo eletrônico, propõe-se que a LED 001 desempenhe função de material facilitador de extração de cargas positivas no dispositivo. Assim como o tris (8- hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ), frequentemente utilizado em dispositivos optoeletrônicos, a molécula LED 001 apresenta grande potencial como um modificador de interface. A figura 30 esquematiza um diagrama de energia de um dispositivo eletrônico hipotético de estrutura ITO/LED 001/CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Al.



**Figura 30** – Diagrama de energia de um dispositivo eletrônico do tipo ITO/LED 001/CuPc/C<sub>60</sub>/Al

Na estrutura proposta, a LED 001 se localizaria entre o eletrodo ITO e a ftalocianina de cobre (CuPc), desempenhando a função de aumentar a taxa de extração e injeção de portadores positivos de carga.

## Considerações Finais

---

Nesse trabalho, dois análogos inéditos de isoxazol foram sintetizados, a saber, 2,2 - (5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil)) difenol e 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il) benzeno (LED 001). A síntese orgânica consistiu em quatro etapas simples, de rendimento satisfatório e adequável para garantir produção do material. Ambos os isoxazóis apresentaram comportamento luminescente, porém a solubilidade da molécula LED 001 foi maior que a de seu isoxazol precursor. A alquilação facilitou a purificação do isoxazol e aumentou a solubilidade do material, porém diminuiu relativamente a luminescência. Medidas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectrometria de massas de alta resolução e espectroscopia na região do infravermelho comprovaram a formação do isoxazol final 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il) benzeno. Medidas de TG/DTA indicaram que o isoxazol não apresenta características de material cristal líquido.

A molécula LED 001 apresentou absorção óptica na região do ultravioleta (de 290 nm a 330 nm), com comprimento máximo de absorção centrado em 306 nm. Tal faixa de absorção compreende os níveis UVA e UVB, responsáveis por 7,8 % da irradiância da luz solar e contempla parte do espectro que moléculas geralmente utilizadas em células solares não absorvem energia, como P3HT e PCBM <sup>59</sup>.

Os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foram de 4056,43  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  em clorofórmio e de 1362,09  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  em dimetilformamida, valores considerados baixos em relação aos parâmetros desejados (superiores a  $50.000 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) <sup>6</sup>. Além disso, a molécula apresentou intensidade de fluorescência satisfatória em ambos os solventes, porém a eficiência quântica em dimetilformamida ( $\Phi_F = 0,03$ ) foi maior que em clorofórmio ( $\Phi_F = 0,01$ ).

A molécula LED 001 apresentou propriedades fotofísicas peculiares, como demonstrado pelo seu constante comportamento fluorescente em diferentes solventes, mais precisamente quanto ao seu pico máximo de emissão constante (344 nm).

A técnica de voltametria cíclica demonstrou ser adequada para estimativa do nível de energia HOMO, sendo que a LED 001 apresentou um elevado valor de 5,02 eV para esse nível, possibilitando sua utilização como modificador de interface. A função a ser desempenhada pela molécula, no caso, consistiria em aumentar a taxa de extração e injeção de portadores positivos de carga em dispositivos fotovoltaicos (OPVs) e eletroluminescentes (OLEDs), respectivamente.

## Referências

---

- 1 – SZE, S. M.: *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons, **2008**.
- 2 – WERNER, K.: *Higher visibility for LEDs*. Spectrum, IEEE, v. 31, n. 7, p. 30-34, **1994**.
- 3 – RIVERA, R.; TEIXEIRA, I. Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 40, p. 427-479, **2014**.
- 4 – BARDSLEY, A. et al. *Solid-State Lighting Research and Development. Multi-Year Program Plan Solid-State Lighting Program*. Departamento de Energia dos EUA, **2014**. Disponível em: <[http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl\\_mypp2014\\_web.pdf](http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_mypp2014_web.pdf)>. Acesso em: 14 mar. 2017.
- 5 – COUGHLIN, J. E. et al. *Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency organic solar cells*. Accounts of chemical research, v. 47, n. 1, p. 257-270, **2013**.
- 6 – PAYNE, A.; WELCH, G. C. *Development of Small Molecules Donors for Solution-Processed Organic Cell*. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/technicaldocuments/articles/materialsscience/development-of-small-molecule-donors.html>. Arquivo capturado em 17 de março de 2017.
- 7 – CHEN, Y.; WAN, X.; LONG, G. *High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules*. Accounts of chemical research, v. 46, n. 11, p. 2645-2655, **2013**.
- 8 – CAZATI, T. *Correlação entre a polarização da luz emitida e a morfologia de filmes luminescentes de poli (fenileno vinileno) e derivados*. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos. **2003**.
- 9 – TURRO, N. J. *Molecular Photochemistry*. W. A Benjamin INC., London, **1965**.

- 10 – POSTACCHINI, B. B. *Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras*. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, **2009**.
- 11 – RODRIGUES, C. E. D. *Avaliação metrológica da resposta de sinais de fluorescência para medições de pigmentos em água*. 109 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. **2007**.
- 12 – JABLONSKI, A. *Über den mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*. Zeitschrift für Physik, v. 94, n. 1-2, p. 38-46. **1935**.
- 13 – VALEUR, B. *Molecular fluorescence - Principles and Applications*. Wiley-VCH Germany, **2002**.
- 14 – GILBERT, A.; BAGGOTT, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford. DOI: 10.1002/ange.19911031143. **1991**.
- 15 – LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3 ed. Springer, **2006**
- 16 – EATON, D. F. *Reference Materials for Fluorescence Measurement*. Pure & Appl. Chem., Vol. 60, No. 7, pp. 1107-1114, 1998. DOI 10.1351/pac198860071107
- 17 – DAWSON, W. R.; WINDSOR, M. W. *Fluorescence yields of aromatic compounds*. The Journal of Physical Chemistry, v. 72, n. 9, p. 3251-3260, **1968**.
- 18 – MELHUISH, W. H. *Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute*. The Journal of Physical Chemistry, v. 65, n. 2, p. 229-235, **1961**.
- 19 – SOUZA, E. R.; SIGOLI, F.A. *Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular*. Química Nova, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, **2012**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000900024>>. Acessado em: 29 dez. 2016.
- 20 – LEGNANI, C. *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares*. 213 f. Tese

(Doutorado em Física). Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. **2006**.

21 – JANIETZ, S. et al. *Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly (9, 9-dioctylfluorene)*. Applied physics letters, v. 73, n. 17, p. 2453-2455, **1998**.

22 – ROMAN, L. S. et al. *Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler–Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly (p-phenylene vinylene)*. The Journal of chemical physics, v. 105, n. 23, p. 10614-10620, **1996**.

23 – ECKHARDT, H. et al. *The electronic and electrochemical properties of poly (phenylene vinylenes) and poly (thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study*. The Journal of Chemical Physics, v. 91, n. 2, p. 1303-1315, **1989**.

24 – KITTEL, Charles; FAN, H. Y. *Introduction to solid state physics*. American Journal of Physics, v. 25, n. 5, p. 330-330, **1957**.

25 – TRASATTI, S. *Structuring of the solvent at metal/solution interfaces and components of the electrode potential*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 150, n. 1-2, p. 1-15, **1983**.

26 – BOCKRIS, J. O.'M.; REDDY, A. K. N. *Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*. Springer Science & Business Media, **2000**.

27 – RESCIFINA, A., VARRICA, M.G., CARNOVALE, C., ROMEO, G., CHIACCHIO, U. *Novel Isoxazole polycyclic aromatic hydrocarbons as DNA-intercalating agents*. Euro. J. Med. Chem., 51:163-173. **2012**.

28 – KATRITZKY, R.; REES, C. W. *Comprehensive heterocyclic chemistry: the structure, reactions, synthesis and uses of heterocyclic compounds*. v. 5. Pergamon, Oxford, **1984**.

29 – MELO, P., TERESA, M.V.D. *Recent advances on the synthesis and reactivity of isoxazoles*. Curr. Org. Chem., 9:925-958. **2005**.

- 30 – GILCHRIST, T., L., *Heterocyclic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. University of Liverpool, New York, Second Edition, p.315, **1992**.
- 31 – EFTEKHARI-SIS, B., ZIRAK, M., *et al.* *Arylglyoxals in Synthesis of Heterocyclic Compounds*. Chemical Reviews, 113(5): 2958-3043. **2013**.
- 32 – TERAZZI, E., S. TORELLI, *et al.* *Molecular Control of Macroscopic Cubic, Columnar, and Lamellar Organizations in Luminescent Lanthanide-Containing Thermotropic Liquid Crystals*. Journal of the American Chemical Society, 127(3): 888-903. **2004**
- 33 – PADWA, A., CHEN, E., KU, A. *Thermal and Photochemical Valence Isomerizations of 4-Carbonyl-Substituted Isoxazoles*. Journal of the American Chemical Society, vol. 97, No. 22, p. 6484-6491. **1975**.
- 34 – RIVEST, R.; WEISZ, A. *Cobalt (II) Complexes of Isothiazole*. Canadian Journal of Chemistry, v. 49, n. 10, p. 1750-1754, **1971**.
- 35 – WALKER, I. C., PALMER, M. H., DELWICHE, *et al.* A. *The electronic states of isoxazole studied by VUV absorption, electron energy-loss spectroscopies and ab initio multi-reference configuration interaction calculations*. Chemical physics, 297(1), 289-306, **2004**.
- 36 – PALMER, M. H., FINDLAY, R. H., & EGDELL, R. G. *The electronic structure of heteroaromatic molecules; ab initio calculations and photoelectron spectra for the isomeric-oxazoles and some-oxadiazoles*. Journal of Molecular Structure, 40(2), 191-210, **1977**.
- 37 – BERGER, H., & SIEGRIST, A. E. *Anil-Synthese. 19. Mitteilung. Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Isoxazols*. Helvetica Chimica Acta, 62(3), 779-806, **1979**.
- 38 – KARAYANNIS, N. M. *et al.* *Isoxazole as a ligand*. Inorganica Chimica Acta, v. 14, p. 195-200, **1975**.
- 39 – HAINO, T., & SAITO, H. *Photoresponsive Organogel Based on Supramolecular Assembly of Tris (phenylisoxazolyl) benzene*. Australian journal of chemistry, 63(4), 640-645, **2010**.

- 40 – TANAKA, M., IKEDA, T., MACK, J., KOBAYASHI, N., & HAINO, T. *Self-Assembly and Gelation Behavior of Tris (phenylisoxazolyl) benzenes*. The Journal of organic chemistry, 76(12), 5082-5091, **2011**.
- 41 – IKEDA, T., MASUDA, T., HIRAO, T., YUASA, J., TSUMATORI, H., KAWAI, T., & HAINO, T. *Circular dichroism and circularly polarized luminescence triggered by self-assembly of tris (phenylisoxazolyl) benzenes possessing a perylenebisimide moiety*. Chemical Communications, 48(48), 6025-6027, **2012**.
- 42 – IKEDA, T., MASUDA, T., TAKAYAMA, M., ADACHI, H., & HAINO, T. *Solvent-induced emission of organogels based on tris (phenylisoxazolyl) benzene*. Organic & biomolecular chemistry, 14(1), 36-39, **2016**.
- 43 – SKOOG, A. D., WEST, D. M., HOOLER, F. J., CROUCH, R. S. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª edição. Editora Thomson, **2006**.
- 44 – BAHISTA, A. L. B. S. *Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido*. 1 ed. São Carlos: Universidade de São Paulo, **2005**.
- 45 – BECKER, H. G. O., BERGER, W., et al. *Organikum: Química Orgânica Experimental*. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gutbenkian, **1997**.
- 46 – MURADIAN, J. *Espectroscopia no Infravermelho*. Departamento de Química, UEM, Distribuição Interna, **1977**.
- 47 – SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., **2000**.
- 48 – SÓCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, 3º ed, **2001**.
- 49 – MATOS, J.R.; MERCURI, L; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPITIS, S. et al. *Biofarmacotécnica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **2009**. cap. 4, p. 32-65.

- 50 – IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz, v. 1, p. 80, **2005**.
- 51 – WANG, J. *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, **2006**.
- 52 – WURM, L. *Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft*. vol.303, p. 428,430,433. **1970**.
- 53 – PINTO, D. C. G. A.; SILVA, A. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S.; ELGUERO, J. *New bis(chalcones) and their transformation into bis(pyrazoline) and bis(pyrazole) derivatives*. European Journal of Organic Chemistry, n.04, p. 747 – 755. **2003**.
- 54 – AITMAMBETOV, A.; KHILYA, V. P.; KUBZHETEROVA, A. *Synthetic analogs of naturally occurring flavolignans. X. reaction of flavones and their thioderivatives with hydroxylamine*. Chem. Nat. Compd., 36 (1), 47 – 50, **2000**.
- 55 – BRYK, F. R. *Síntese regioseletiva de cristais líquidos contendo o heterociclo isoxazol*. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. **2008**.
- 56 – ROSA, R. R. *Núcleo isoxazol na síntese e caracterização de cristais líquidos curvos*. 166 p. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. **2013**.
- 57 – MATEI, I. *et al. Experimental and theoretical study on the photophysical properties of a pyrrolyl-isoxazole derivative*. Rev. Roum. Chim, v. 55, n. 11-12, p. 1039-1046, **2010**.
- 58 – FONSECA, S. M. *et al. On the photophysical behaviour of 4-halo-5-phenylisoxazoles*. Chemical physics letters, v. 414, n. 1, p. 98-101, **2005**.
- 59 – OMER, B. M. *Optical Properties of Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) and Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl)/[6, 6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films*. Journal of nano-and electronic physics, v. 5, n. 3, p. 3010-1, **2013**.
- 60 – BECKER, E. D. *High Resolution NMR – Theory and Chemical Applications*. Terceira Edição, Editora Academic Press, **2000**.

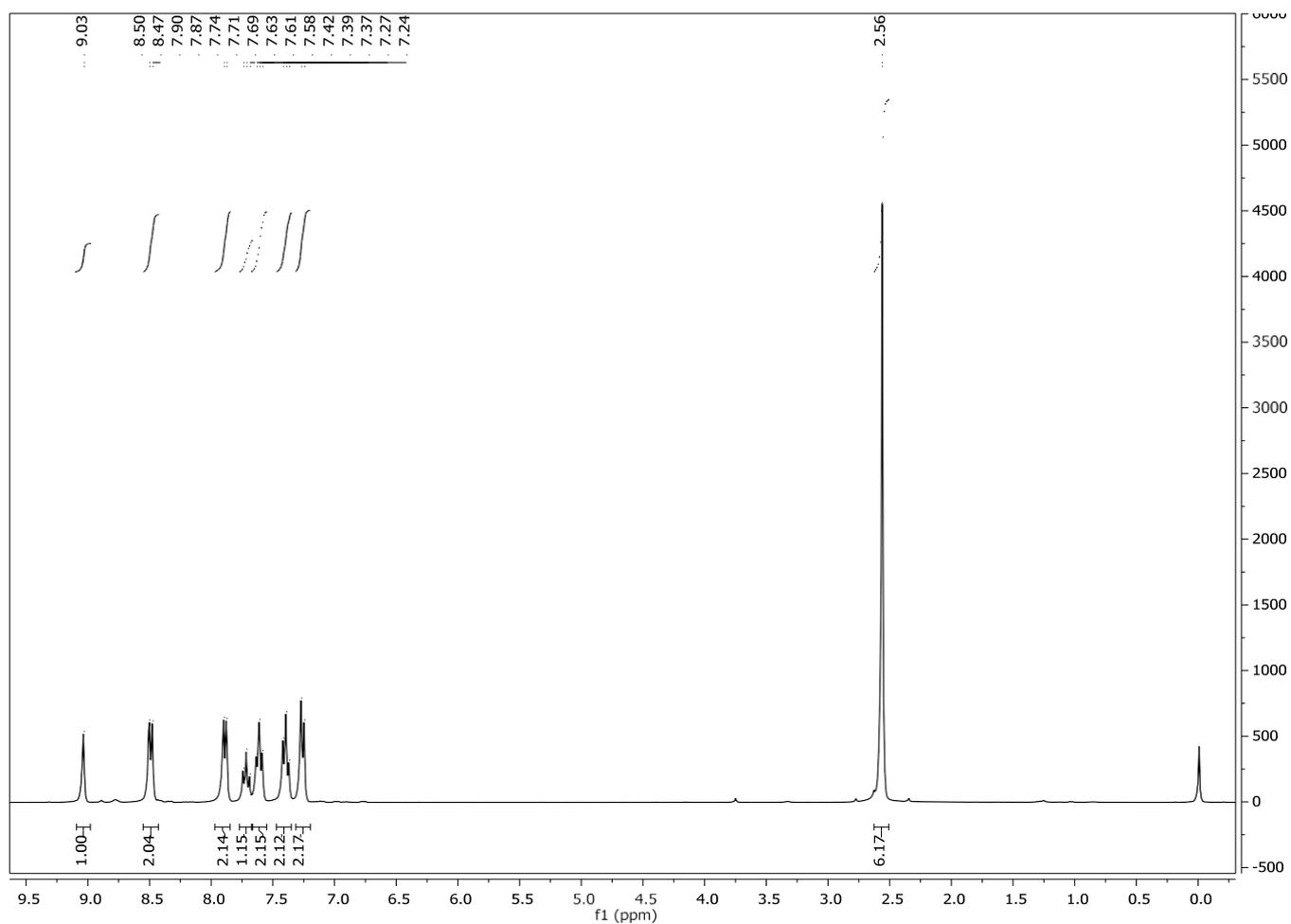
61 – FARMACOPÉIA BRASILEIRA, ANVISA. 5ed. Brasília: [s.n.]. **2010**. Disponível em: < [www.anvisa.gov.br/farmacopeiabrasileira/index.htm](http://www.anvisa.gov.br/farmacopeiabrasileira/index.htm) > Acesso em: 28 mar. 2017.

62 – VIEZBICKE, B. D. et al. *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system*. Physica Status Solidi (B), v. 252, n. 8, p. 1700-1710, **2015**.

## APÊNDICE A

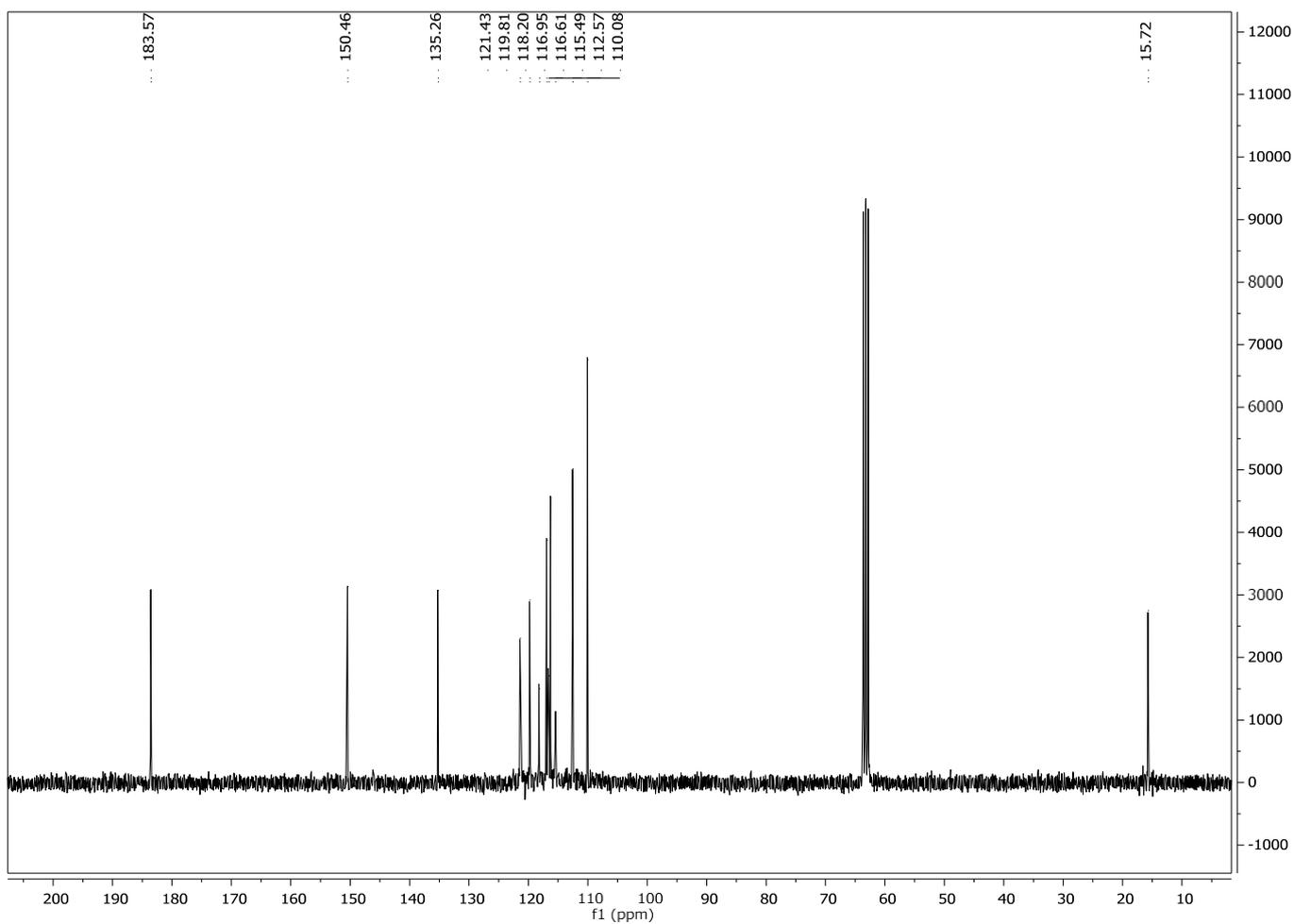
### Espectros de Ressonância Magnética Nuclear do éster isoftalato de bis (2 - acetilfenil) [1]

#### - RMN $^1\text{H}$



## Espectros de Ressonância Magnética Nuclear do éster isoftalato de bis (2 - acetilfenil) [1]

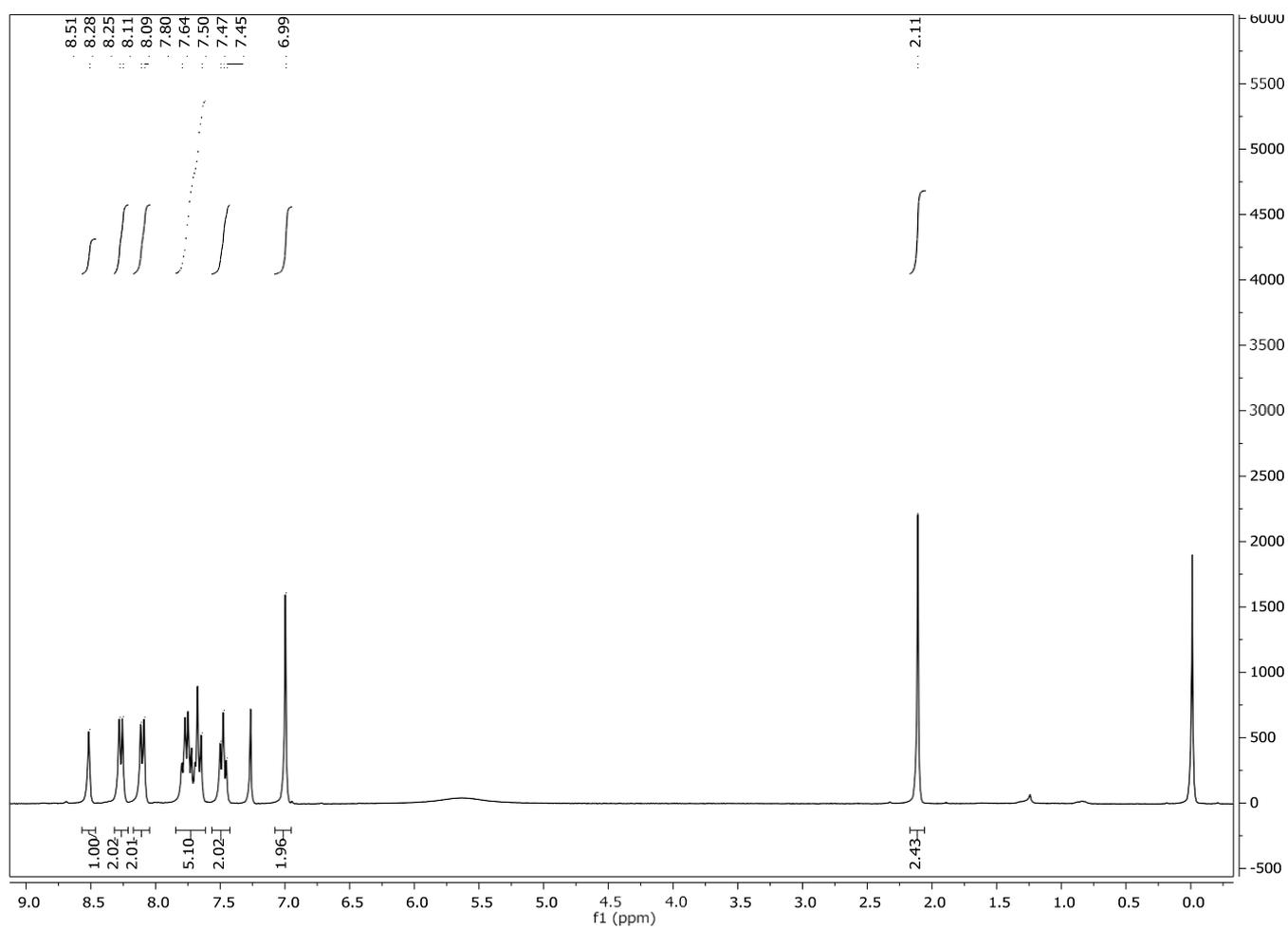
- RMN  $^{13}\text{C}$



## APÊNDICE B

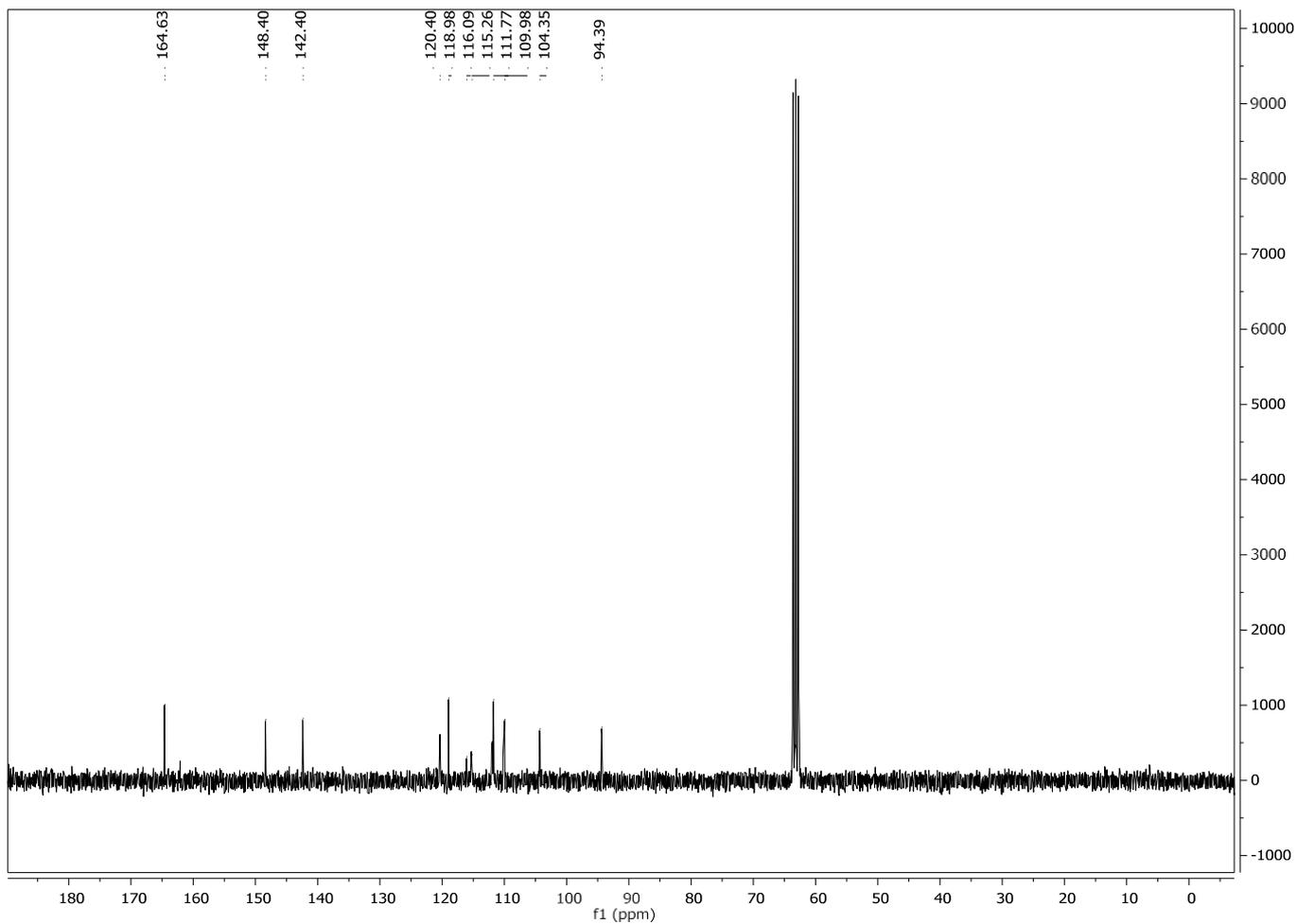
### Espectros de Ressonância Magnética Nuclear da flavona 2,2 - (1,3-fenileno) bis (4H-cromen-4-ona) [3]

#### - RMN <sup>1</sup>H



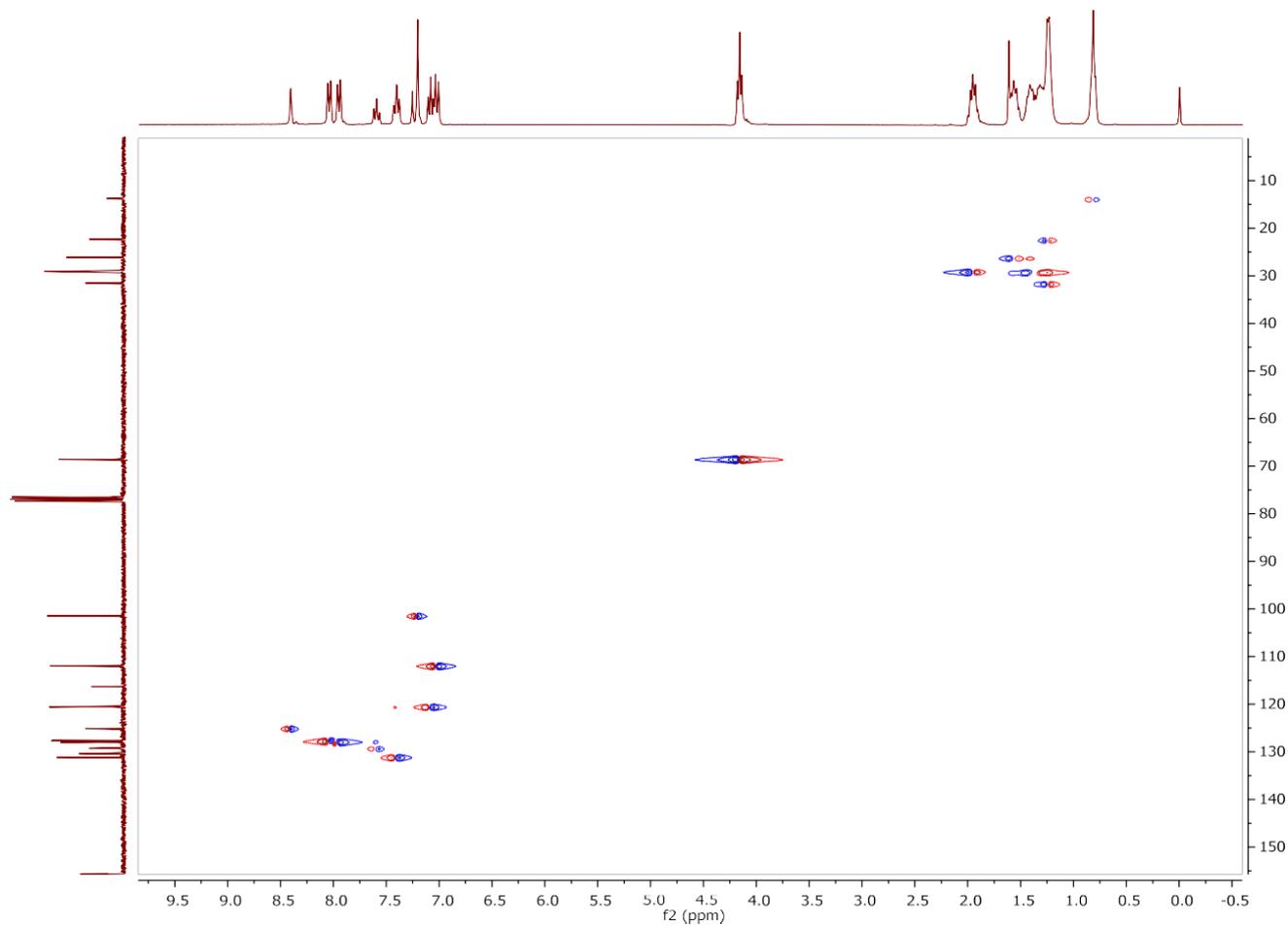
## Espectros de Ressonância Magnética Nuclear da flavona 2,2 - (1,3-fenileno) bis (4H-cromen-4-ona) [3]

- RMN  $^{13}\text{C}$



## APÊNDICE C

Espectros de HSQC do isoxazol alquilado 1,3-bis(3-(2-(octiloxi)fenil) isoxazol-5-il) benzeno (LED 001) [5]

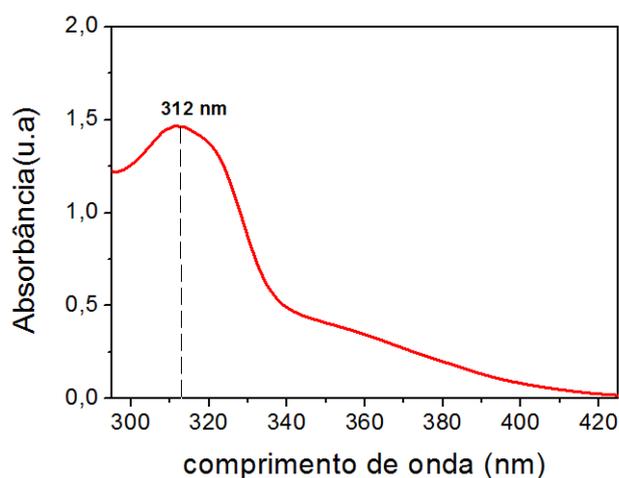


## APÊNDICE D

### Caracterização Fotofísica do isoxazol precursor 2,2 - (5,5 - (1,3-fenileno) bis(isoxazol-5,3-diil)) difenol [4]

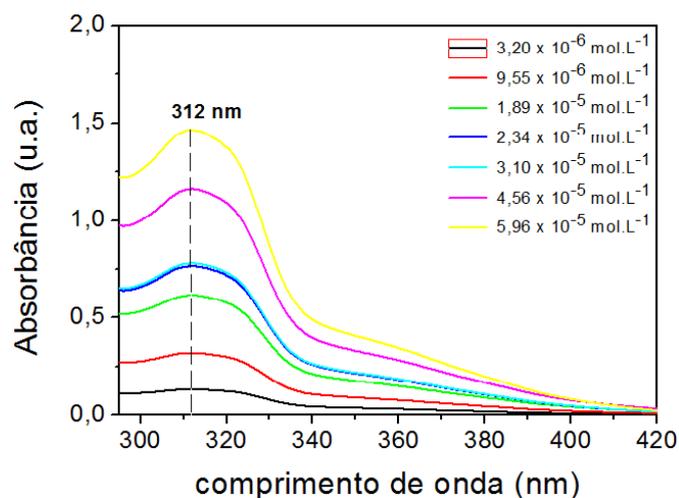
#### ❖ *Medidas de absorção ótica UV-Vis*

A Figura A apresenta o espectro de absorção do isoxazol precursor [4] na concentração de  $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solvente dimetilsulfóxido (DMSO). O espectro de absorção da molécula evidenciou uma banda de absorção situada na região do violeta, compreendida entre 290 e 410 nm, a qual apresenta um pico centrado em 312 nm.



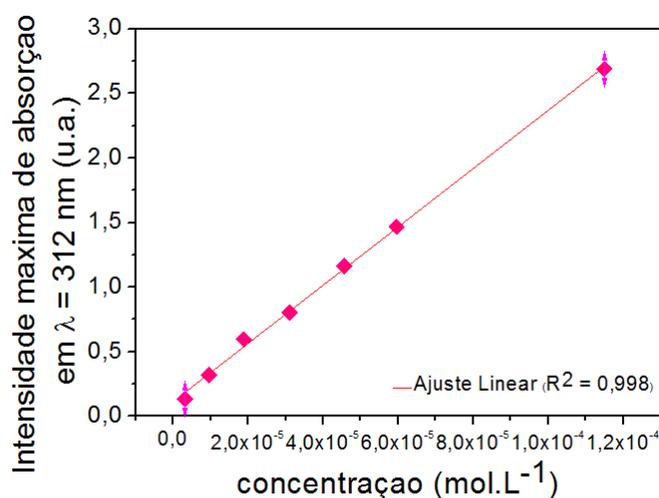
**Figura A:** Espectro de absorção ótica da solução do isoxazol precursor [4] em dimetilsulfóxido, sob concentração de  $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Na Figura B, são apresentados os espectros de absorção para diferentes concentrações do isoxazol precursor [4] solubilizadas em solvente dimetilsulfóxido.



**Figura B:** Espectro de absorção óptica do isoxazol precursor [4] solubilizado em DMSO em diferentes concentrações

A intensidade de absorção do isoxazol [4] em solvente dimetilsulfóxido, neste intervalo de concentrações estudado, aumenta linearmente com o aumento da concentração. Este comportamento é evidenciado na Figura C, onde é apresentada a intensidade de absorção em função da concentração, em um comprimento de onda fixo de 312 nm.



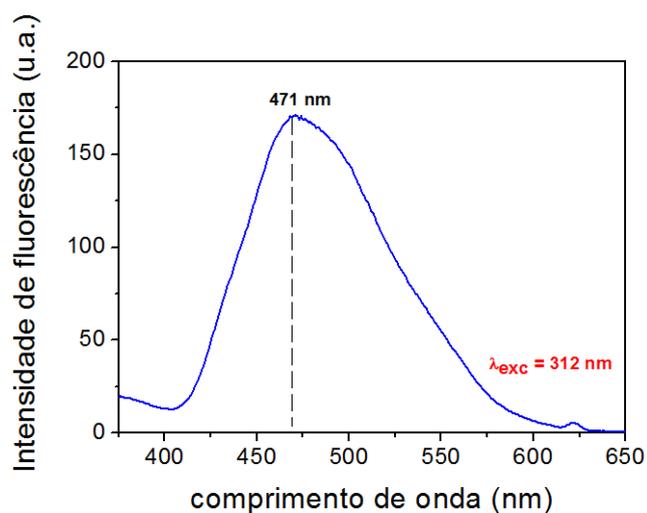
**Figura C:** Intensidades de absorção das soluções do isoxazol precursor [4] em DMSO em um comprimento de onda fixo de absorção igual a 312 nm em função da concentração (em mol.L<sup>-1</sup>) e ajuste linear (linha vermelha)

A linearidade da curva de intensidade de absorção indica que a solução segue a lei de Lambert-Beer, ou seja, a absorbância é diretamente proporcional à concentração

da amostra (de acordo com a Eq. 4). A partir do ajuste da região linear observável no gráfico da figura C, calculou-se o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) na região de absorção tomando o comprimento de onda fixo de 312 nm para o solvente dimetilsulfóxido. O isoxazol [4] apresentou um coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) igual a 22565,59 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

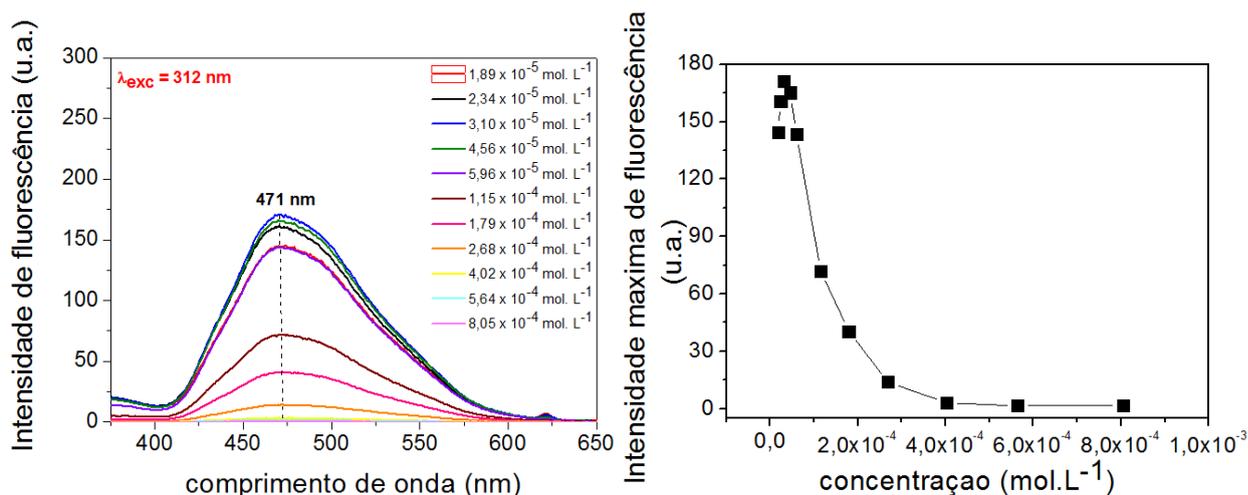
#### ❖ **Medidas de fluorescência estacionária**

Medidas de fluorescência estacionária foram obtidas para uma análise detalhada das propriedades de emissão do isoxazol [4] em solução. A solução escolhida foi excitada no comprimento de onda de 312 nm, correspondente ao máximo de absorção da molécula. A figura D apresenta o espectro de fluorescência do isoxazol precursor [4] em concentração de  $3,10 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>:



**Figura D:** Espectro de fluorescência da solução do isoxazol precursor [4] em DMSO em concentração de  $3,10 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>

Observa-se que a molécula precursora [4] apresentou máximo de comprimento de onda de emissão em 471 nm para excitação em 312 nm. A Figura E expõe os espectros de fluorescência do isoxazol [4] e suas respectivas intensidades máximas de fluorescência em diferentes concentrações em DMSO.



**Figura E:** Espectro de fluorescência em diferentes concentrações e suas respectivas intensidades máximas de fluorescência das soluções do isoxazol precursor [4] em função da concentração, quando excitadas em 312 nm

Depreende-se que o isoxazol precursor [4] não apresentou um deslocamento do máximo de emissão em função da concentração. No gráfico que representa o máximo de intensidade de fluorescência em função da concentração, observa-se um crescente aumento da intensidade de emissão apenas para as primeiras concentrações ( $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $2,34 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $3,10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). À medida que a concentração aumenta, nota-se uma diminuição brusca da intensidade de fluorescência. Tal acontecimento deve-se provavelmente ao efeito de filtro interno (ou reabsorção pelas espécies isoméricas do isoxazol [4])<sup>13, 15</sup>.