

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RENATO PERRUT PEDROSA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
FUNCIONAIS CONTENDO A UNIDADE BENZOTIADIAZOL**

**CRICIÚMA  
2014**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RENATO PERRUT PEDROSA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
FUNCIONAIS CONTENDO A UNIDADE BENZOTIADIAZOL**

Dissertação de Mestrado - DM  
apresentado ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito à  
obtenção do título de Mestre em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luciano da Silva  
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcos  
Marques da S. Paula

**CRICIÚMA  
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P372s Pedrosa, Renato Perrut.

Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo a unidade Benzotiadiazol / Renato Perrut Pedrosa; orientador: Luciano da Silva, coorientador: Marcos Marques da Silva Paula. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

108 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

1. Benzotiadiazol. 2. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.  
3. Fotoluminescência. 4. Luminescência. I. Título.

CDD. 22<sup>a</sup> ed. 620.11297

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back – UNESC

Renato Perrut Pedrosa

Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo a unidade benzotriazol.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 29 de agosto de 2014.

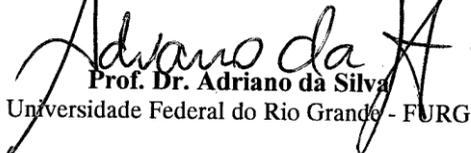
**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Adriano da Silva**  
Universidade Federal do Rio Grande - FURG



À família, em especial a minha  
filha Alice e esposa Juliana.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o grande “engenheiro” do universo, quem tornou esse sonho realizável e sem o qual todos os nossos esforços seriam em vão.

A minha querida esposa e filha, fontes de inspiração e grandes motivadoras em minha vida.

A minha mãe, a maior incentivadora de meus estudos desde minha infância.

Ao professor Dr. Luciano Silva, pelo apoio, confiança e orientação durante todo este período.

Aos professores Dr. Thiago Frizon, Dr. Alexandre Dal Bó e Dr. Marcos Marques, pelas importantes contribuições ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial aos: José Luiz (Zé); César (Cabron); Leonardo (Léo); Frederico (Japa); Luana; Alice e Elton, por suas prestezas e comprometimento com o serviço, por compartilharem de seus conhecimentos, angústias e alegrias durante este período, as suas amizades tornaram o dia-a-dia do laboratório algo mais prazeroso.

A secretária do PPGCEM Viviam, por sua infinita paciência e carisma atendendo sempre à todas solicitações com presteza e atenção.

A Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina – UNESC.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pelo apoio financeiro.

Ao Comando do 8º Batalhão de Bombeiros Militares, em especial ao Tenente Araújo, pelo incentivo, compreensão e concessão de diversas dispensas fundamentais para a conclusão deste trabalho.



“Projetarás tu algum negócio, ser-te-á firme, e a luz brilhará em teus caminhos.”

João 22:28



## RESUMO

Dentre as fontes de energia renovável, a energia solar tem se mostrado como uma alternativa sustentável e economicamente viável. Neste contexto a geração de energia através de processos fotovoltaicos tem sido uma das áreas de pesquisa mais estudadas no mundo. O heterociclo benzotiadiazol (BTD) é conhecido por possuir características inerentes, tais como formar estruturas bem ordenadas, ser um grupo aceptor de elétrons e ter derivados que são normalmente bons fluoróforos. Entretanto poucos estudos existem a respeito da relação entre estrutura e atividade destes heterocícos. Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização do sistema 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol] (Bi-BTD). Foi explorada a rota sintética para a obtenção de dois novos derivados deste heterociclo no intuito de verificar propriedades semelhantes à de seu homólogo, mono-benzotiadiazol. Ambas as estruturas foram planejadas de modo a conterem a unidade Bi-BTD como unidade aceptor de elétrons, acoplada a um grupo doador de elétrons através de sistemas  $\pi$ -conjugados do tipo (A- $\pi$ -D), formando com a unidade doadora derivada do alcoxibenzeno o composto final (10) 7-{{4-(dodeciloxi)fenil} etinil}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol, e com a unidade doadora derivada do tetrazól o composto final (11) 7-{{4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil}etinil}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol. As estruturas foram planejadas de forma a apresentarem propriedades fotoluminescentes, possuírem planaridade e boa solubilidade em compostos orgânicos. Os compostos sintetizados foram caracterizados por, técnicas de Infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ). As propriedades térmicas dos compostos foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA). As propriedades elétricas por eletroquímica de voltametria cíclica, e as propriedades luminescentes e fotofísicas por análise dos espectros de absorção e emissão em UV-Vis. Os compostos finais apresentaram estabilidade térmica superiores aos 155° C, rendimentos quânticos da ordem de ( $\Phi_f = 0,39$  e 0.42), com picos de absorção e emissão máximos na região do UV-Vis entre 314 e 471 nm. Os resultados demonstraram que os compostos sintetizados apresentaram potencialidade para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como células solares orgânicas.

**Palavras-Chave:** benzotiadiazol. síntese. caracterização. ópto-eletrônicos.



## ABSTRACT

Among the renewable energy sources, solar energy has proven to be a sustainable and economically viable alternative. In this context the generation of energy through photovoltaic processes has been one of the most studied areas of research in the world. The heterocycle benzothiadiazole (BTD) is known to possess inherent characteristics such as to form well-ordered structures, being an electron acceptor group and derivatives have fluorophores that are usually good. However there are few studies about the relationship between structure and activity of these heterocycles. In this paper the synthesis and characterization of the system 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)thiadiazole] (Bi-BTD) was performed. The synthetic route was traveled for obtaining two new derivatives of this heterocycle checking the sensed properties similar to its counterpart, mono-benzothiadiazol. Both structures were designed to contain the Bi-BTD with acceptor electron unit as coupled to an electron donating group by the conjugated  $\pi$ -type (D- $\pi$ -A) system, forming with the donor unit derived from alkoxybenzene the final compound (10) 7-{[4-(dodecyloxy)phenyl]ethynyl}-5,5'-bibenzo[1,2,5]thiadiazole, and with the donor unit derived from the tetrazol, the final compound (11) 7-{[4-(2-dodecyl-tetrazol-5-yl)phenyl]ethynyl}-5,5'-bibenzo[1,2,5]thiadiazole. The structures were designed in order to submit photoluminescent properties, planarity and have a good solubility in organic compounds. The synthesized compounds were characterized by techniques, Infrared Spectroscopy (FTIR) and hydrogen nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR) and carbon ( $^{13}\text{C}$  NMR). The thermal properties of the compounds were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). The electrical properties by electrochemical cyclic voltammetry and the photophysicals and luminescents properties by analysis of the spectra for absorption and emission in UV-Vis. The results show that the final compounds have heat stability greater than 155 °C, quantum yields in the order of ( $\Phi_f = 0.39$  and 0.42), with peak absorption and emission maxima in the UV-Vis region between 314 and 471 nm. The results showed that the synthesized compounds have potential for applications in optoelectronic devices such as organic solar cells.

**Keywords:** benzothiadiazol. synthesis. characterization. opto-electronics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Sistemas propostos, contendo a unidade BTD.....	28
Figura 02 – Representação tridimensional dos compostos finais.....	28
Figura 03 - Exemplos de moléculas orgânicas conjugadas.....	31
Figura 04 - Estrutura de uma cadeia de PPV infinita e a formação de bandas contínuas.....	32
Figura 05 – Exemplo de estruturas orgânicas sintetizadas para aplicações em células solares.....	35
Figura 06 - Esq. típico de dispositivo de células solares orgânicas.....	36
Figura 07 – Representação do funcionamento típico de um dispositivo fotovoltaico orgânico.....	37
Figura 08 – Exemplo de estruturas utilizadas como Doadores/ Aceptores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	38
Figura 09 - Esquema de fronteira de separação de orbitais e de cargas foto-induzidas em processos de recombinação.....	39
Figura 10 - diagrama dos níveis de energia das diferentes transições no estado excitado da molécula.....	41
Figura 11 – Exemplo de estruturas de compostos que apresentaram luminescência.....	43
Figura 12 - Representação esquemática dos estados fundamentais de excitação molecular.....	45
Figura 13 – Espetro de UV-Vis, demonstrando ponto de inflexão da curva de absorção e comprimento de onda do band-gap ( $\lambda_{Eg}$ ).....	48
Figura 14 - Exemplo de obtenção da ( $E_g$ ) de um material semiconductor a partir do espectro de absorção utilizando-se a equação de Tauc.....	49
Figura 15 – Voltamograma cíclico de oxidação e redução, exemplificando o método para estimar os níveis de energia HOMO e LUMO.....	50
Figura 16 – Esquema de ressonância e movimentação eletrônica do 2,1,3-benzotiadiazol.....	52
Figura 17 – Estrutura molecular do heterociclo 5,5'-bis[benzo(1,2,5) benzotiadiazol].....	53
Figura 18 – Espectro de absorbância em UV-Vis e estruturas químicas de compostos derivados do heterociclo Bi-BTD.....	54
Figura 19 - Esquema geral de síntese da unidade aceptora de elétrons.....	67
Figura 20 - Esquema de síntese do alcino derivado da unidade alcoxi.....	67
Figura 21 - Esq. de síntese do alcino derivado da unidade tetrazol.....	68
Figura 22 - Esquema geral de sínteses dos compostos finais.....	69
Figura 23 - Reação de formação do heterociclo BTD.....	69
Figura 24 - Mecanismo de síntese do heterociclo BTD.....	70

Figura 25 – Espectro IR em $\text{CHCl}_3$ do composto intermediário (1). ....	71
Figura 26 – Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (1).....	72
Figura 27 – Estrutura química do intermediário (2).....	73
Figura 28 - Mecanismo de síntese do composto (2).....	74
Figura 29 – Estruturas químicas do conjunto de isômeros formado pelo brometo dissustituído. ....	75
Figura 30 – Espectro IR em $\text{CHCl}_3$ do composto (2).....	76
Figura 31 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (2). ....	76
Figura 32 – Esq. de síntese do alcino (5) derivado do bromofenol. ....	77
Figura 33 – Me. de alquilação para formação do intermediário (3). ....	78
Figura 34 - Espectro IR em KBr do composto (3). ....	79
Figura 35 – Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (3).....	80
Figura 36 – Espectro RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (3).....	81
Figura 37 – Esquema de reação do Acoplamento de Sonogashira. ....	82
Figura 38 - Ciclo catalítico proposto para o Acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara.....	84
Figura 39 - Espectro IR em KBr do composto (4). ....	85
Figura 40 – Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (4).....	86
Figura 41 – Espectro RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (4).....	88
Figura 42 - Mec. proposto para reação de formação do alcino (5).....	89
Figura 43 - Espectro IR em $\text{CHCl}_3$ do composto (5).....	90
Figura 44 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (5). ....	91
Figura 45 – Rota sintética para formação do alcino (9). ....	92
Figura 46 – Mec. concertado da reaç.de formação do anel tetrazólico. 92	
Figura 47 – Espectro IR em KBr do composto (6).....	94
Figura 48 – Mecanismo proposto para reação de alquilação para formação do composto (7).....	95
Figura 49 – Espectro IR em KBr do composto (7).....	96
Figura 50 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (7). ....	97
Figura 51 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (7). ....	98
Figura 52 – Espectro IR em KBr do composto (8).....	99
Figura 53 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (8) . ....	100
Figura 54 – Espectro RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (8).....	101
Figura 55 - Mecanismo de desproteção para formação do alcino (9)..	102
Figura 56 – Espectro IR em $\text{CHCl}_3$ do composto (9) . ....	103
Figura 57 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (9). ....	104
Figura 58 – Espectro RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto (9).....	105
Figura 59 – Esq. geral de síntese dos compostos finais (10) e (11) ....	106
Figura 60 - Espectro IR em $\text{CHCl}_3$ do composto Final (10) .....	107
Figura 61 - Espectro RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do composto final (10).....	108

Figura 62 – Comparação dos espectros RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do composto final (10) com de seus precursores, intermediários (2 e 5). .....	109
Figura 63 – Espectro IR em CHCl <sub>3</sub> do composto Final (11). .....	110
Figura 64 - Espectro RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do composto Final (11). ....	111
Figura 65 - Comparação dos espectros RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do composto final (11) com de seus precursores, compostos (2 e 9). .....	112
Figura 66 – Termogramas dos compostos .....	113
Figura 67 – Termograma do composto final (10) .....	114
Figura 68 – Termograma do composto final (11) .....	114
Figura 69 – Foto dos comp. (10) e (11), sob a incid. de luz UV. ....	115
Figura 70 – Comparação do espectro de absorção no Ultra-violeta dos compostos (1) (Bi-BTD) e (2,1,3)benzotiadiazol(BTD). ....	116
Figura 71 – Espectros de absorção e emissão do composto final (10) .....	117
Figura 72 – Espectros de absorção e emissão do composto final (11). .....	118
Figura 73 - Deriv. de ordem 1 do espec. de UV-Vis do comp. (10) ...	119
Figura 74 - Deriv. de ordem 1 do espec. de UV-Vis do comp. (11) ...	119
Figura 75 - Curva de voltametria cíclica do composto (1).....	122
Figura 76 - Espectro de absorção ultra violeta do composto (1).....	123
Figura 77 - Voltamograma do composto final (10).....	125



## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Fenômenos de luminescência e modos de excitação.....	44
Tabela 02 - Dados de espectroscopia de absorção e fluorescência dos compostos (10) e (11) .....	120
Tabela 03 – Rendimentos Quânticos ( $\Phi_f$ ) de compostos encontrados na literatura em comparação aos compostos finais (10) e (11).....	121
Tabela 04 – Valores de $E_{gap}$ ; LUMO e HOMO do composto (1) (Di-BTD) seu análogo BTB .....	124



## LISTA DE ABREVIACOES

ADN- cido desoxirribonucleico  
AE – afinidade eletrônica  
BC – banda de condução  
BI-BTD – 5,5-bis(2,1,5)benzotiadiazol  
BTD – (2,1,3)-benzotiadiazol  
BV – banda de valência  
C60 – fulereno  
CCD – cromatografia de camada delgada  
CO2 – dióxido de carbono  
D/A – doador -aceptor  
EA – energia de ativação  
EV – elétron volt  
FTIR – infravermelho por transformada de Fourier  
FV – fotovoltaico  
HOMO – orbital ocupado de mais alta energia  
ITO – xido de estanho e ndio  
LCD – display de cristal líquido  
LUMO – orbital desocupado de mais baixa energia  
MHZ – megahertz  
OFET – transistor de campo de força orgânico  
OLED – diodos emissores de luz orgânicos  
OPV – fotovoltaico orgânico  
P3HT – polihexiltiofeno  
PCBM - 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-1-fenil  
PCPDTBT - poli[ciclopenta[ditiofenobenzotiadiazol  
PEDOT – poli(3,4-etilenodioxitiofeno)  
PI- potencial de ionização  
PPV – poli(parafenileno vinileno)  
PSS – poliestireno sulfonado  
RMN – ressonância magnética nuclear  
SWNT – nanotubo de carbono de parede simples  
TGA – análise termogravimétrica  
THF - tetrahidrofurano  
TiO<sub>2</sub> – dióxido de titânio  
TW – terawatts  
UV – ultravioleta  
VIS – visível



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
2. OBJETIVOS .....	29
2.1 OBJETIVO GERAL .....	29
2.2 Objetivos Específicos.....	29
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
3.1 Estruturas orgânicas conjugadas .....	31
3.2 TECNOLOGIAS FOTOVOLTAICAS .....	33
<b>3.2.1 Estruturas fotovoltaicas inorgânicas .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.2 Estruturas fotovoltaicas orgânicas .....</b>	<b>34</b>
3.3 MECANISMO DE FOTOCONVERSÃO .....	38
3.4 Excitação eletromagnética de compostos orgânicos .....	40
3.5 O fenômeno da luminescência .....	42
<b>3.5.1 Rendimento Quântico .....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.2 Deslocamentos de Stokes .....</b>	<b>46</b>
3.6 ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	46
<b>3.6.1 Det. dos níveis de band-gap (Eg), LUMO e HOMO .....</b>	<b>47</b>
3.7 PLANEJAMENTO DE ESTRUTURAS CONJUGADAS PARA APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA .....	51
3.7.1 O sistema 2,1,3-Benzotiadiazol (BTD).....	51
3.7.2 O sistema 5,5'-bis[benzo(1,2,5)benzotiadiazol] .....	53
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
4.1 Materiais e métodos .....	57
4.2 Sínteses realizadas .....	58
<b>4.2.1 – Síntese do [5,5']Bis[benzo[1,2,5]tiadiazol] (1).....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.2 Síntese do 7-bromo-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol (2).....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.3 Mét. geral de sínt. do 1-Bromo-4-dodeciloxi-benzeno (3).....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.4 Síntese do 4-(4-Dodeciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol (4).....</b>	<b>60</b>
<b>4.2.5 Síntese do 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno (5).....</b>	<b>60</b>
<b>4.2.6 Síntese do 5-(4-bromofenil)-tetrazol (6) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.7 Síntese do 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol (7) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.8 Sínt. do dodecil-tetrazol-5-il-fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (8)....</b>	<b>62</b>
<b>4.2.9 Síntese do 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-tetrazol (9).....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.10 Síntese do composto final 7-{{4-(dodeciloxi)fenil}etinil}-5,5'- bibenzo[1,2,5]tiadiazol (10) .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.11 Síntese do composto final 7-{{4-(2-dodecil-tetrazol-5- il)fenil}etinil}}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol (11).....</b>	<b>64</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
5.1 Procedimentos Gerais das Sínteses .....	67

5.2 Síntese da Unidade aceptora (1) 5,5'-Bis[benzo (1,2,5)tiadiazol] ...	69
5.2.1 Síntese do composto intermediário (2) 7-bromo-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol .....	73
5.3 Síntese do Alcino (5) 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno .....	77
5.3.1 Sínt. do comp. int. (3) 1-Bromo-4-dodeciloxi-benzeno .....	78
5.3.2 Síntese do composto intermediário (4) 4-(4-Dodeciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol .....	82
5.3.3 Sínt. do comp. int. (5) 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno .....	88
5.4 Síntese do alcino (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol .....	91
5.4.1 Sínt. do Comp. intermediário (6) 5-(4-bromofenil)-tetrazol...	92
5.4.2 Síntese do Composto (7) 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol.	94
5.4.3 Síntese do Composto (8) 4-(4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol.....	98
5.4.4 Síntese do Comp. (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol....	101
5.5 Síntese dos compostos Finais (10) e (11) 7-{[4-(dodecil-R)fenil] etinil}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol .....	105
5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	112
5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	115
5.8 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	121
5.8.1 Características eletroquímicas do composto Bi-BTD (1).....	122
5.8.2 Carac. eletroquímicas dos compostos Finais (10) e (11).....	124
6. CONCLUSÕES.....	127
7. PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS.....	129



## 1. INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial no século XIX, as indústrias começaram a desenvolver atividades altamente emissoras de gases do efeito estufa, em particular o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Conhecidos por elevar as temperaturas no mundo inteiro, esses gases tem causado o aquecimento global que aumenta gradativamente a um fator de  $0,6^\circ \text{C}$  ao ano. Estudos preveem que nos próximos 50 anos essa taxa pode aumentar para até  $5,8^\circ \text{C}$  ao ano se medidas não forem adotadas.<sup>[1]</sup>

O consumo mundial de energia atual é de 10 terawatts (TW) por ano, e para 2050, projeta-se algo em torno de 30 TW/ano. Ou seja, o mundo precisa aumentar sua capacidade geradora em 20 TW de energia nos próximos 40 anos, de uma forma limpa, para que assim seja possível estabilizar o  $\text{CO}_2$  existente hoje na atmosfera.<sup>[2]</sup>

Somente o setor energético é responsável por cerca de 40% de todas as emissões de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Há, portanto um consenso crescente sobre a necessidade de modificar a sistemática de geração de energia. Este pode ser alcançado através do desenvolvimento de tecnologias de extração energética de fontes renováveis, uma vez que o uso das energias renováveis alcançou um patamar de apenas 5,9% de todas as fontes geradoras de energia no ano de 2010.<sup>[3]</sup>

Dados como estes, somado ao excesso de emissões de poluentes a atmosfera, águas e solos, oriundos de nossas atividades econômicas proveniente da queima de combustíveis fósseis, além dos impactos gerados por outras fontes de energia, vem impulsionando governos e pesquisadores do mundo todo na busca de novas fontes renováveis de energia.<sup>[4]</sup>

Fontes renováveis de energia podem ser definidas como aquelas capazes de extrair energia das correntes contínuas ou repetitivas no ambiente natural ou como os fluxos de energia que são renovados na mesma proporção em que são consumidos.<sup>[5,6]</sup>

Todas as fontes de energias renováveis são geradas a partir da radiação solar, que pode ser convertida diretamente (fotoconversão) ou indiretamente (vento, correntes marítimas) à energia elétrica, utilizando-se de diferentes tecnologias.<sup>[7]</sup>

Dentre as fontes de energia renovável, a energia solar tem se mostrado como uma alternativa sustentável e economicamente viável. Neste contexto a geração de energia através de processos fotovoltaicos tem sido uma das áreas de pesquisa mais estudadas no mundo.

Entretanto, a obtenção de energia por este método ainda enfrenta alguns entraves, pois ainda possuem um elevado custo de produção, além de requererem extensas áreas livres.<sup>[4]</sup>

Tais fatores dificultam a comercialização deste produto, entretanto devido aos bons resultados obtidos, as células solares tem sido amplamente utilizadas no setor aeroespacial como geradoras de energia para satélites por exemplo.<sup>[1]</sup>

Desde a crise do petróleo, na década de 70, foi retomado o interesse de tornar as células solares mais acessíveis, impulsionando pesquisas com a intenção de desenvolver células mais eficientes e com custos menores. Atualmente, as preocupações quanto aos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, e com o aquecimento global, fizeram com que governos no mundo todo e empresas multinacionais passassem a incentivar o desenvolvimentismo de tecnologias mais limpas, impulsionando as pesquisa e o desenvolvimentismo de novas células solares.<sup>[1,2]</sup>

Os dispositivos fotovoltaicos são basicamente constituídos por 2 eletrôdos e materiais condutores e semi-condutores dispostos em camadas. Uma dessas camadas possui a característica de ser fotossensível e ao receber a incidência da energia solar é capaz de gerar elétrons na forma excitada e conduzi-los até um dos eletrôdos, gerando assim, a corrente elétrica. Desta forma, podemos separar as células solares em grandes grupos, as orgânicas e as inorgânicas. Basicamente o que difere uma da outra é o material da camada fotossensível.<sup>[8-11]</sup>

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos surgiram da necessidade do desenvolvimentismo de dispositivos opto eletrônicos menores e flexíveis e com custos mais baixos. Desde então, muitos estudos têm sido realizados por diversos grupos de pesquisa, com o intuito de desenvolver compostos orgânicos com tais características. Dentre os dispositivos opto eletrônicos orgânicos desenvolvidos podemos citar os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), coletores solares fluorescentes, dispositivos eletro fotográficos, lasers de corante, limitadores de potência óptica, diodos orgânicos de emissão de luz (OLEDs) e células fotovoltaicas orgânicas (OPV).<sup>[1,2]</sup>

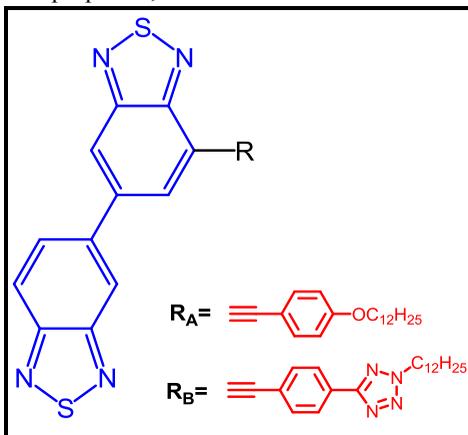
As células solares orgânicas embora não possuam a eficiência ideal, constituem-se em processo de fabricação simplificado, não exigem condições extremas de temperatura ou pressão, possuem custo efetivo de produção relativamente baixo e oferece aos consumidores uma nova alternativa para a foto-conversão em oposição ao silício tradicional das células inorgânicas, dominantes hoje no mercado.<sup>[12,13]</sup>

Células solares orgânicas são construídas a partir de filmes finos (tipicamente 100 nm) de semicondutores orgânicos, tais como polímeros derivados de moléculas compostas como o pentaceno, vinileno, polifenileno, politiofenos, tiadiazóis, tetrazóis e fulerenos (C<sub>60</sub>).<sup>[1,11,14]</sup>

Desta forma, para que uma molécula orgânica seja capaz de compor um dispositivo opto-eletrônico é necessário que ela possua algumas características peculiares. Entre essas características estão: possuir uma estrutura conjugada o suficiente para que seja capaz de promover as transições eletrônicas através da energia ofertada pelo espectro solar; tenha estabilidade térmica suficiente para suportar o aquecimento do dispositivo; possua boa solubilidade em solventes orgânicos, para que possa ser aplicado em forma de filmes finos e possua boa planaridade para que seja facilitado o transporte de cargas intramoleculares.

Dentro deste contexto, apresentamos neste trabalho de dissertação, a síntese e a caracterização de estruturas orgânicas funcionalizadas para possível aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. Para tal, foram sintetizadas e caracterizadas duas moléculas derivadas da unidade benzotiadiazol. A Figura 01 apresenta as moléculas alvo, ambas as estruturas foram planejadas de modo a conterem uma unidade doadora de elétrons, acoplada a um grupo aceptor de elétrons através de um sistema  $\pi$ -conjugado (**A- $\pi$ -D**). As moléculas propostas são compostas pelo grupo aceptor de elétrons, o 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol] (Bi-BTD),<sup>[15]</sup> acoplado a uma cadeia alquílica doadora de elétrons, formando com um derivado do alcóxibenzeno (R<sub>A</sub>) o composto final (10), de nomenclatura 7-{[4-(dodeciloxi)fenil]etnil}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol. e com um derivado tetrazólico (R<sub>B</sub>) o composto final (11) de nomenclatura 7-{[4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil]etnil}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol.

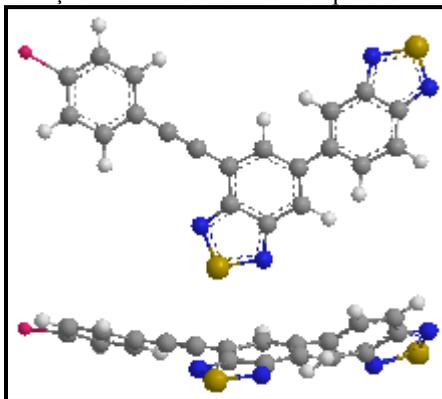
Figura 01 – Sistemas propostos, contendo a unidade **BTD**.



Fonte: [o autor, 2014]

A intenção ao utilizar substituintes alquílicos de cadeia longa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) é melhorar a orientação das moléculas facilitando o transporte de cargas intramolecular, e, também proporcionar a solubilidade do composto em solventes apolares. O sistema  $\pi$ -conjugado na estrutura da molécula proporciona maior planaridade ao sistema, o que facilita as transições de cargas intramoleculares. A Figura 02 mostra uma simulação tridimensional das moléculas propostas. Foi utilizado o software ChemBio 3D Ultra v.11.0.1 para realização da simulação.

Figura 02 – Representação tridimensional dos compostos finais.



Fonte: [o autor, 2014]

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de moléculas funcionais contendo a unidade 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol].

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar e caracterizar moléculas derivadas da unidade 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol];
- Avaliar as propriedades fotofísicas das moléculas sintetizadas;
- Avaliar as propriedades térmicas das moléculas sintetizadas e
- Comparar os resultados obtidos com os de compostos semelhantes descritos na literatura.

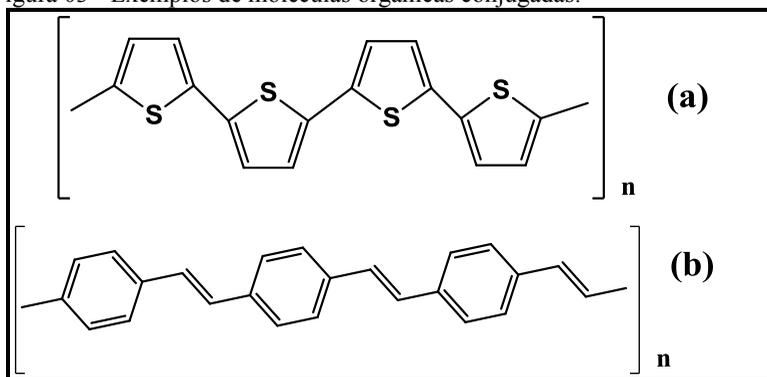


### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ESTRUTURAS ORGÂNICAS CONJUGADAS

Moléculas orgânicas capazes de conduzir corrente elétrica pertencem à classe dos orgânicos conjugados, cuja principal característica é a alternância de ligações insaturadas e saturadas entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia. Algumas moléculas conjugadas apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados conjugados aromáticos, como exemplo, podemos citar o politiofeno (a) e o poli(parafenileno vinileno) PPV (b), mostrados na Figura 03.<sup>[21]</sup>

Figura 03 - Exemplos de moléculas orgânicas conjugadas.



Fonte: <sup>[21]</sup>

Em uma cadeia polimérica conjugada infinita, a interação entre os orbitais  $\pi$  faz com que o elétron fique totalmente deslocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistemas  $\pi$  irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (BV) e a interação entre orbitais  $\pi^*$  antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (BC).<sup>[17]</sup>

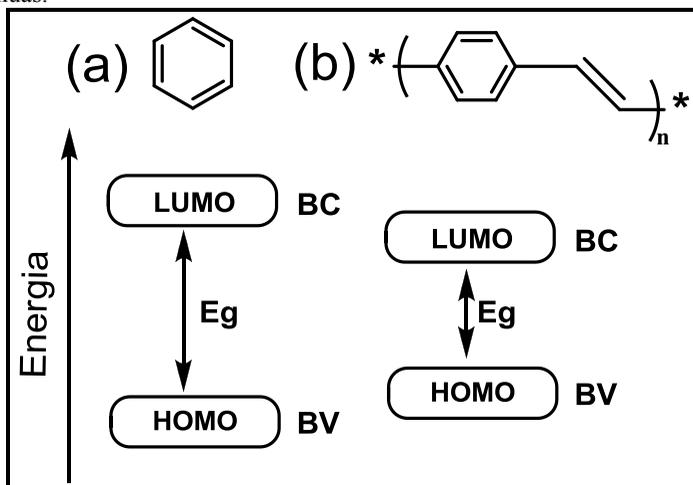
Em moléculas ou polímeros  $\pi$ -conjugados ocorre a interação entre os orbitais moleculares, produzindo uma distribuição de estados eletrônicos semelhante a uma estrutura de bandas. Na Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira, o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) está relacionado ao orbital  $\pi$  ligante mais energético produzindo a banda de valência

(BV) e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) esta relacionado ao orbital  $\pi^*$  antiligante menos energético, responsável pela formação da banda de condução (BC).<sup>[16-19]</sup>

A diferença de energia entre o HOMO e LUMO é considerada como a energia da banda proibida (*band-gap*) do material ( $E_g$ ) ou energia da descontinuidade. Com o aumento da conjugação, também ocorrem o aumento do número de orbitais HOMO e LUMO, gerando um alargamento dessas bandas e consequentemente diminuindo a energia do *band-gap* ( $E_g$ ) entre elas.<sup>[08,20,16]</sup>

A Figura 04 apresenta um diagrama de bandas contínuas formado pela interação entre os orbitais moleculares de fronteira do benzeno e do poli (para fenileno vinileno), exemplificando a redução do *band-gap* através do alargamento de banda provocado pelo aumento das conjugações- $\pi$ .<sup>[17]</sup>

Figura 04 - Estrutura de uma cadeia de PPV infinita e a formação de bandas contínuas.



Fonte: <sup>[21]</sup>

A grande maioria dos semicondutores orgânicos apresenta valores de energia de *band-gap* entre 1,5 eV e 3,5 eV (muito maiores que a energia relacionada à excitação térmica por exemplo).<sup>[11,21,22]</sup>

## 3.2 TECNOLOGIAS FOTOVOLTAICAS

Um dispositivo fotovoltaico (orgânico ou inorgânico) tem a capacidade de converter a luz solar diretamente em corrente elétrica. O efeito fotovoltaico dá-se em materiais denominados semicondutores que se caracterizam pela presença de bandas de energia, onde os elétrons quando absorvem a radiação solar, são transferidos da banda de valência para a banda de condução. Tradicionalmente, isto é feito através da formação de um diodo a partir da junção de duas regiões uma formadora de elétrons transportáveis e outra acceptora desses elétrons. Essas regiões são produzidas através de materiais fotossensíveis, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. <sup>[2]</sup>

### 3.2.1 Estruturas fotovoltaicas inorgânicas

A primeira geração de tecnologias FV é feita de estruturas cristalinas que utilizam silício (Si) para produzir as células solares que são combinadas para que possam ser construídos os módulos fotovoltaicos. No entanto, esta tecnologia ainda não está obsoleta e está constantemente a ser desenvolvidas para melhorar a sua capacidade e eficiência. Diferentes estruturas cristalinas são possíveis, podendo assumir estruturas Mono-cristalinas, poli-cristalinas e em envoltório emissor. <sup>[1]</sup>

As estruturas monocristalinas são as mais utilizadas, constituem cerca 80% do mercado e continuarão a liderar as estatísticas até que haja outra mais eficiente e de menor custo. Essencialmente são usadas junções p-n em cristais de Si. Para fabricar células monocristalinas, um lingote de cristal único, é produzido utilizando o método de Czochralsky. <sup>[2]</sup>

Atualmente as tentativas de aumentar a eficiência das células a base de silício, foram limitadas pela quantidade de energia produzida pelos fótons, uma vez que a energia diminui quanto maior é o comprimento de onda. Além disso, a radiação produzida por comprimentos de onda mais longos leva a uma maior dissipação térmica e essencialmente faz com que a célula aqueça demasiadamente, reduzindo a sua eficiência. A eficiência máxima de monocristais de silício em células solares alcançou os 24,7%. <sup>[1,2]</sup>

As estruturas policristalinas de Si foram desenvolvidas inicialmente pela *Evergreen Solar Uses*. Devido ao elevado custo do Si, o uso desta tecnologia tornou-se mais atraente por possuir um custo de

fabricação menor, mesmo sendo estas células ligeiramente menos eficazes que as de mono-cristais (15% contra 20,4% em média). A vantagem de converter a produção de células solares cristalinas de mono-silício para as de multi-silício está também na diminuição das falhas por contaminação de metais na estrutura cristalina. A fabricação de células poli-cristalinas é iniciada pela fusão do silício seguido de sua recristalização de forma orientada em uma única direção, produzindo assim, lingotes retangulares de multi-silício cristalino, que são cortados em forma de “bolachas” finas para então comporem a célula solar inorgânica. <sup>[1,2]</sup>

### 3.2.2 Estruturas fotovoltaicas orgânicas

Células solares orgânicas são construídas a partir de filmes finos (tipicamente 100 nm) de semicondutores orgânicos, tais como polímeros de moléculas compostas como o pentaceno, vinileno, polifenileno, ftalocianina de cobre (um pigmento orgânico azul ou verde) e fulerenos.

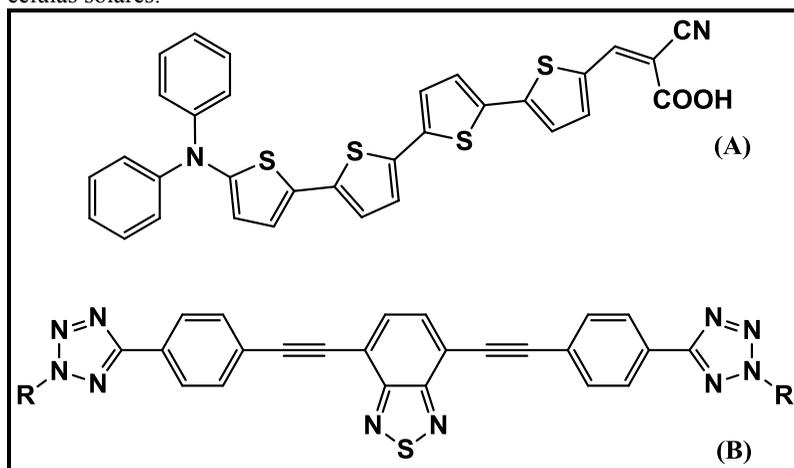
Entretanto, 8-10% constituem as mais elevadas eficiências atualmente conseguidas usando-se estruturas orgânicas, no entanto, o interesse neste material encontra-se na sua flexibilidade mecânica e disponibilidade de matéria prima, uma vez que eles são em grande parte feitos de plástico, em oposição ao silício tradicional. O processo de fabricação e o custo efetivo de produção também são fatores que impulsionam as iniciativas para o desenvolvimento desta tecnologia, uma vez que, os materiais empregados possuem custo relativamente baixo e possui um processo de fabricação sem muitos desafios técnicos, visto que não exigem altas temperaturas ou altas condições de vácuo. <sup>[1,2,11,14]</sup>

As células solares orgânicas podem ainda oferecer grande área de superfície, variedade de formas, flexibilidade e baixo peso estrutural, se tornando portanto uma alternativa tecnológica limpa que possibilita a renovação das fontes energéticas. <sup>[11,23]</sup>

Os materiais empregados para o desenvolvimento desta tecnologia são os mais diversos, entretanto todos mantem algumas características comuns, como possuem estruturas do tipo  $\pi$ -conjugada, apresentarem energia de *band-gap* entre (1,5 e 3,5 eV). Dentre as estruturas desenvolvidas estão os benzotiadiazoles e os tiofenos. Os derivados desses sistemas são largamente utilizados como condutores orgânicos devido a suas estruturas possuem características de ótimos receptores de elétrons e possuem uma boa planaridade molecular.

A Figura 05 apresenta como exemplo, duas estruturas funcionalizadas encontradas na literatura, para fins de aplicações em células solares. Em (A) temos um derivado do politiofeno e em (B) um derivado do Benzotiadiazol, as estruturas possuem em comum o fato de possuírem boa planaridade, serem constituídas de uma região aceptora e outra doadora de elétrons e possuírem diversas descontinuidades (conjugação- $\pi$ ).<sup>[25,33]</sup>

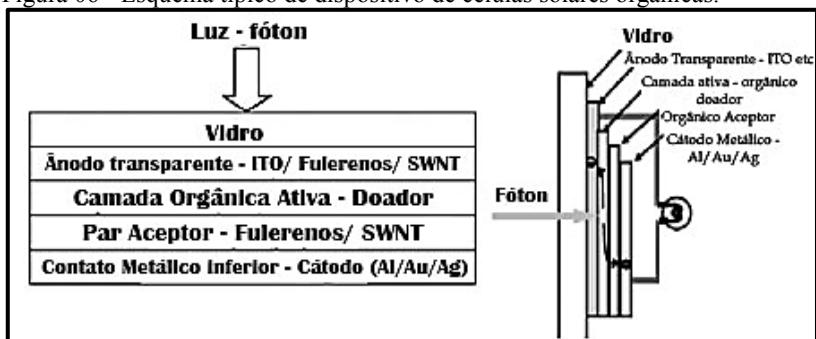
Figura 05 – Exemplo de estruturas orgânicas sintetizadas para aplicações em células solares.



Fonte: <sup>[25,33]</sup>

Os derivados desses compostos são funcionalizados para serem capazes de compor a camada ativa em um dispositivo solar orgânico. A Figura 06 apresenta um modelo de dispositivo em multicamadas, tipicamente, esse tipo de célula tem uma frente de vidro, um ânodo, geralmente uma camada de óxido de estanho transparente de índio (ITO), em contato com a camada orgânica ativa doadora de elétrons, uma camada passiva aceptora de elétrons onde geralmente são empregados os fullerenos e nanotubos de carbono e por fim o eletrodo catódico geralmente composto por Al, ou Ag.<sup>[1,11,14,]</sup>

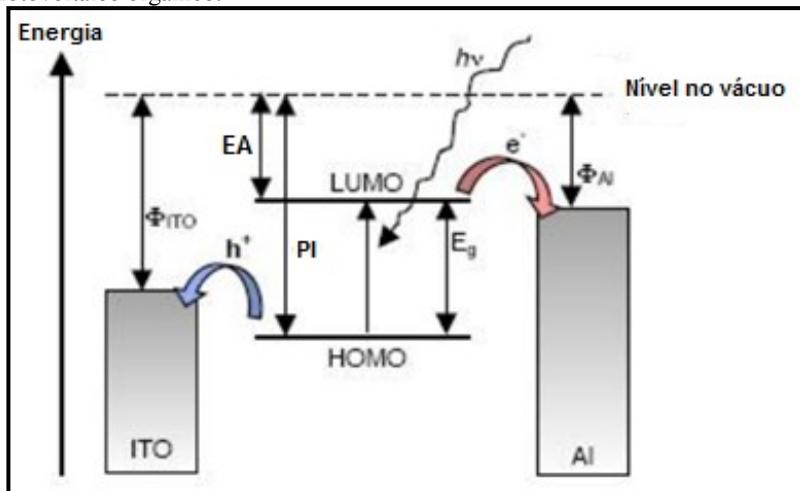
Figura 06 - Esquema típico de dispositivo de células solares orgânicas.



Fonte: [1]

A energia eletromagnética produzida pelo fóton excita o doador de elétrons, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO, deixando no nível HOMO um buraco ( $h^+$ ), formando o éxciton, a camada aceptora faz o papel de reter o éxciton impedindo que o mesmo retorne ao seu local de origem. As cargas foto-geradas são então transportadas e colimadas aos eletrodos opostos, para então serem consumidas antes de se recombinarem. A Figura 07 apresenta o esquema típico de funcionamento de uma célula solar orgânica. Na Figura 06,  $\Phi_{ITO}$  e  $\Phi_{Al}$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo,  $EA$  é a eletroafinidade,  $PI$  é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida. [9,23]

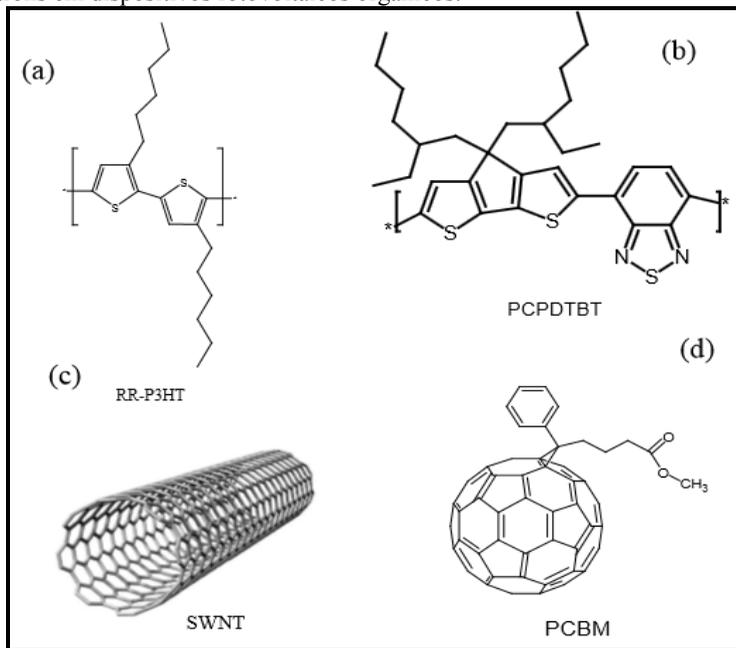
Figura 07 – Representação do funcionamento típico de um dispositivo fotovoltaico orgânico.



Fonte: adaptado de <sup>[21]</sup>

Com o surgimento do conceito de doador-receptor de elétrons para redução do *band-gap* (energia mínima para excitação do elétron), uma grande série de polímeros puramente orgânicos tem sido desenvolvida. A ideia básica é que os sistemas conjugados com uma alternância regular de um forte grupo doador de elétrons e outro forte receptor de elétrons irão apresentar um alargamento da banda de valência e condução e também uma redução do *band-gap*. Cromóforos derivados do 2,1,3-Benzotiadiazole e dos tiofenos têm sido amplamente utilizados como espaçadores para a produção de polímeros conjugados de baixa energia de banda (*low band-gap*). A Figura 08 apresenta como exemplo, algumas das estruturas utilizadas na camada ativa como doadores de elétrons: (a) RR-P3HT, poli(3-hexiltiofeno) régio regular, (b) PCPDTBT, poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b]ditiofeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol) e como aceptores de elétrons: (c) SWNT, single wall carbon nanotubes, (d) PCBM, 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-1-fenil em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. <sup>[63]</sup>

Figura 08 – Exemplo de estruturas utilizadas como Doadores/ Aceptores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

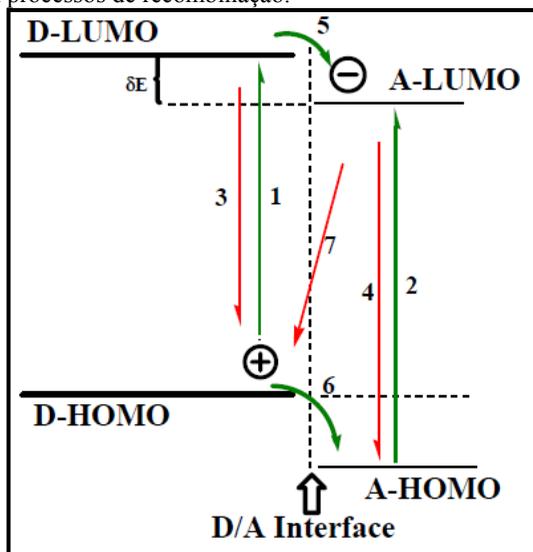


Fonte: [63]

### 3.3 MECANISMO DE FOTOCONVERSÃO

Para atingir níveis ótimos de energia em um par doador/receptor em um sistema de fotoconversão orgânico, primeiro, a energia de excitação ótica das lacunas do doador e do receptor devem ser concebidas para corresponderem à energia dos fótons que se destinam, como ambos podem absorver a energia dos fótons e incorrer no carregamento da interface de separação do doador/ receptor, como mostrado na Figura 09. Em aplicações de coleta da luz solar, por exemplo, o fluxo máximo de fótons sobre a superfície da terra é de cerca de 1,5 a 3,5 eV. Uma questão crítica é a magnitude da energia de fronteira entre os orbitais do doador e do receptor, que é assumido para conduzir a carga de excitação (*band-gap*). A visão atual, amplamente citada é que a fronteira de energia entre os orbitais (ou seja, a diferença de LUMOs ou HOMOs) entre o doador e o receptor de elétrons não seja menor do que a energia de ligação de um éxciton. [22]

Figura 09 - Esquema de fronteira de separação de orbitais e de cargas foto-induzidas em processos de recombinação.



Fonte: <sup>[22]</sup>

Em um sistema fotovoltaico orgânico binário, doador/ receptor, o mecanismo de separação de cargas foto-induzidas entre o doador e receptor de elétrons representado na Figura 09, podem ser explicados conforme segue:

Foto excitação do doador ou receptor ( $D/A \rightarrow D^*A$  ou  $D/A^*$ , transferências 1 e 2).

Doador (ou receptor) decai para seu estado fundamental ( $D^*/A$  ou  $D/A^* \rightarrow DA$ , transferências 3 e 4) correspondendo ao padrão da energia livre de Gibbs.

Separação de Carga, ou transferência eletrônica do doador para o receptor ( $D^*/A$  ou  $D/A^* \rightarrow D^+A^-$ , transferências 5 e 6) correspondendo a troca da energia livre  $\Delta E$ , corresponde a um caminho alternativo não preferencial, que pode ser percorrido pelo elétron, os elétrons neste ponto encontram-se na banda de condução e são os responsáveis pela geração de corrente elétrica.

Recombinação da carga, ou transferência eletrônica inversa do receptor (LUMO) para o doador (HOMO) ( $D^+A^- \rightarrow D/A$ , transferência 7) correspondendo a troca de energia livre de  $E - \Delta E$ , onde o  $\Delta E$  foi conduzido pela corrente elétrica.<sup>[22]</sup>

### 3.4 EXCITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

As moléculas absorvem radiação em quantidades discretas de energia, os QUANTUN. E por isso se diz que a energia absorvida é quantizada, ou seja a absorção só ocorre em determinadas frequências, características de cada composto. <sup>[8,16]</sup>

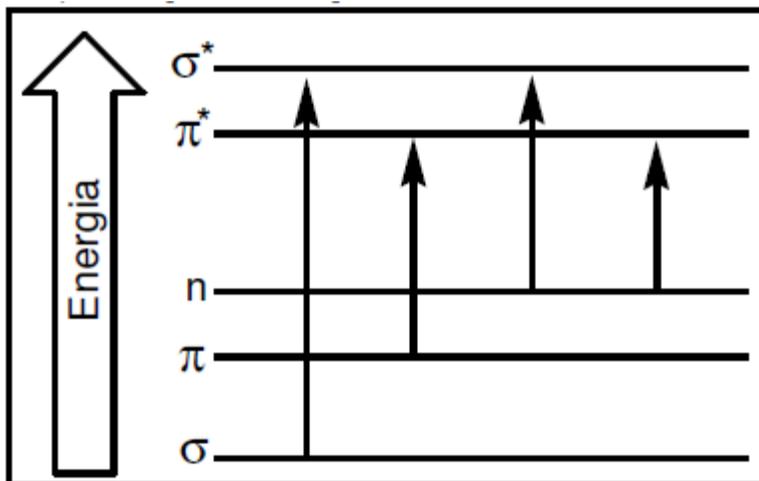
A energia absorvida provoca o movimento de elétrons ou de núcleos, num processo chamado de excitação, o movimento também é quantizado, e como as moléculas podem sofrer diferentes tipos de excitação, cada tipo de movimento ocorre em uma energia diferente. A radiação UV por exemplo excitam elétrons da camada de valência, geralmente de um orbital molecular ligante completo a um orbital antiligante vazio, num processo cuja energia varia de 40 a 300 Kcal. mol<sup>-1</sup>. Já o Infra-vermelho possui maiores comprimentos de onda e portanto menores energias e atuam na energia de vibração entre átomos ligantes produzindo deformações axiais e angulares das ligações entre as moléculas, permitindo através da análise das bandas de absorção de energia identificar tipos de ligação, grupos funcionais e consequentemente a estrutura molecular. <sup>[13,27]</sup>

As faixas do espectro eletromagnético geralmente utilizadas nos estudos de absorção e emissão em compostos orgânicos estão nas faixas do ultravioleta próximo (185 a 380 nm) e visível (380 a 700 nm). <sup>[16,18,19,23]</sup>

Em moléculas ou polímeros altamente conjugados as transições eletrônicas dependem das energias quantizadas que serão absorvidas nos orbitais moleculares. A maior probabilidade de transição é a partir do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO). <sup>[19,23]</sup>

A absorção de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e visível em compostos orgânicos ocorre devido a grupos funcionais que contêm elétrons de valência de baixa energia de excitação. Como pode ser visto na Figura 10, são possíveis quatro tipos de transições conhecidas:  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . <sup>[28]</sup>

Figura 10 - diagrama dos níveis de energia das diferentes transições no estado excitado da molécula.



Fonte: <sup>[28]</sup>

As Transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  são as transições eletrônicas de maior interesse no estudo de espectroscopia de absorção em compostos orgânicos. Para ocorrência destas transições é necessário um ou mais grupos insaturados na molécula, fornecendo elétrons  $\pi$ . As bandas de absorção destas transições aparecem numa região de baixa energia do espectro (200 – 700 nm), o que facilita os procedimentos experimentais. As transições  $n \rightarrow \sigma^*$  são as transições que ocorrem em compostos que contém átomos com pares de elétrons não ligantes (como por exemplo, O, S e N) e as energias envolvidas estão em comprimentos de onda, com a maioria das bandas de absorção, aparecendo abaixo de 200 nm. Já as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ocorrem quando a molécula absorve energia de um elétron que se encontra num orbital ligante  $\sigma$  é excitado ao orbital antiligante  $\sigma^*$ . Nesse tipo de transição eletrônica a energia necessária é muito grande e são conseguidas apenas sob condições de ultravioleta e vácuo. Não são observadas estas transições no espectro de ultravioleta e visível (185-700 nm). <sup>[27,28]</sup>

Para a construção de moléculas com aplicação em células solares orgânicas ou outros dispositivos opto eletrônicos, a inserção de grupos insaturados e anéis aromáticos na molécula aumentam a conjugação e a probabilidade das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Com o aumento da conjugação, ocorre uma redução da energia necessária para a transição, e verifica-se

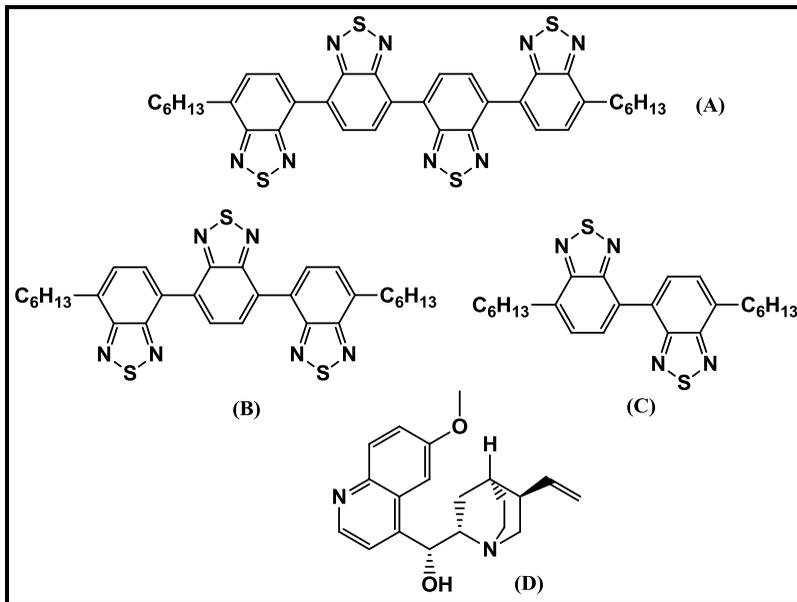
a absorção em níveis menores de energia. O incremento do número de conjugações pode levar a uma absorção na região do visível. Este parâmetro é importante, pois determina a capacidade da molécula em absorver a luz numa determinada região do espectro solar .<sup>[23,28,29]</sup>

### 3.5 O FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA

A luminescência é um fenômeno físico de emissões de luz gerados de uma substância, este ocorre a partir de estados eletronicamente excitados.<sup>[30]</sup> O físico e historiador alemão Eilhardt Wiedemann, em 1888, foi quem introduziu a palavra luminescência para descrever os fenômenos de luz que não são produzidos exclusivamente por acréscimos na temperatura (como a incandescência). Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina. Stokes mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e, esta diferença de comprimento de onda foi chamada de deslocamento de Stokes.<sup>[31]</sup>

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja sólida, líquida ou gasosa. Os compostos luminescentes podem ser dos mais variados tipos, entretanto é possível agrupá-los em três grandes classes: compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.), organometálicos (complexos com íons lantanídeos ou rutênio, etc.) e inorgânicos (íons uranil, cristais de ZnS, CdS, ZnSe, etc.). A Figura 11 apresenta alguns exemplos de estruturas de compostos, apresentados na literatura, que apresentaram o fenômeno de luminescência, em (A) o 7,7'-bihexil-4,4'-tetrabenzotiadiazol; (B) 7,7'-bihexil-4,4'-tribenzotiadiazol; (C) 7,7'-bihexil-4,4'-bibenzotiadiazol e (D) Quinina.<sup>[30,31,77]</sup>

Figura 11 – Exemplo de estruturas de compostos que apresentaram luminescência.



Fonte: [30,31,77]

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho. [32] É interessante destacar que o primeiro fluoróforo conhecido, a quinina Figura 11 (D), foi a responsável pelo desenvolvimento do primeiro espectrofluorímetro que surgiu por volta de 1950, pois ainda durante a Segunda Guerra Mundial o Departamento de Guerra estava interessado em monitorar algumas drogas antimalária, incluindo a quinina. [30] O tipo de luminescência gerada é dependente da fonte de radiação. A tabela 01 apresenta os tipos de fontes de excitação e os respectivos tipos de luminescência geradas. [31]

Tabela 01 – Fenômenos de luminescência e modos de excitação

<b>FENÔMENO</b>	<b>MODO DE EXCITAÇÃO</b>
<b>Fotoluminescência</b>	Absorção de luz (fótons)
<b>Radioluminescência</b>	Radiação ionizante (raios-X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
<b>Catodoluminescência</b>	Raios catódicos
<b>Eletroluminescência</b>	Campo elétrico
<b>Termoluminescência</b>	Aq. após armazenamento de energia
<b>Quimioluminescência</b>	Processos químicos
<b>Bioluminescência</b>	Processos bioquímicos
<b>Triboluminescência</b>	Forças eletrostáticas e de fricção
<b>Sonoluminescência</b>	Ultrasom

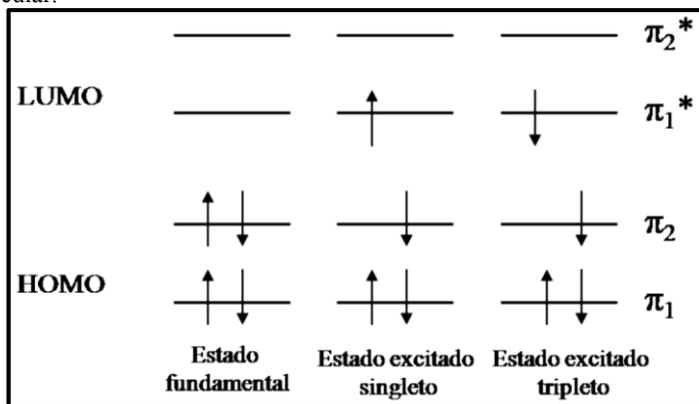
Fonte: <sup>[31]</sup>

Dentre as formas de luminescência apresentadas, a fotoluminescência é formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. <sup>[30]</sup>

A fluorescência ocorre em um estado singleto excitado, onde o elétron do orbital excitado é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental (ver Figura 12). Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. A taxa de emissão fluorescente normalmente é de  $10^8 \text{s}^{-1}$ , o que sugere um tempo de vida ( $\pi$ ) na ordem de aproximadamente 10ns (o  $\pi$  de um fluoróforo é a média do tempo entre a excitação e o retorno ao estado fundamental). <sup>[30]</sup>

A fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (ver Figura 12). Transições para o estado fundamental são então proibidas por spin e a taxa de emissão fosforescente é mais lenta ( $10^3$  a  $10^0 \text{s}^{-1}$ ), fazendo com que o tempo de vida ( $\pi$ ) da fosforescência seja da ordem de milissegundos a segundos. Até mesmo maiores valores de tempo de vida são possíveis, como por exemplo, aqueles que observamos em brinquedos do tipo que “brilham no escuro.” Frequentemente a fosforescência não é vista em soluções a temperatura ambiente, isto porque existem muitos processos que competem com a emissão, tais como decaimento não radioativo e processos de supressão. Deve-se ainda observar que a distinção entre fluorescência e fosforescência não é sempre clara. <sup>[30]</sup>

Figura 12 - Representação esquemática dos estados fundamentais de excitação molecular.



Fonte: [30]

### 3.5.1 Rendimento Quântico

Para avaliar o potencial de emissão por fluorescência é utilizada uma propriedade chamada rendimento quântico ( $\Phi$ ). Por definição, o rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) expressa a proporção de moléculas excitadas que desativam emitindo um fóton de fluorescência. [34]

O rendimento quântico é uma das propriedades fundamentais para a avaliação e desenvolvimento de materiais orgânicos como possíveis candidatos a materiais fotoluminescentes para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. [30,67]

É possível determinar o rendimento quântico por fluorescência de uma amostra utilizando a espectroscopia de luminescência molecular em relação a um padrão de fluorescência com rendimento quântico conhecido. Este método tem sido citado em diversos trabalhos científicos devido a sua simplicidade e baixo custo. [30,67]

No entanto, a existência de fenômenos como, a extinção por colisão, reabsorção, formação de agregados não emissivos, entre outros, podem levar a uma diminuição da radiação emitida real e a subestimação do rendimento quântico. Para minimizar os erros relacionados com a solução, um método eficiente tem sido trabalhar com a menor concentração possível. [30] Usualmente, tem se realizado as medições de fluorescência com soluções com absorvância em torno de 0,05 u.a. [34]

O rendimento quântico é a razão entre o número de fótons emitidos para o número de fótons absorvidos:

$$\Phi_F = N^\circ \text{ de fótons emitidos} / N^\circ \text{ de fótons absorvidos} \quad (\text{Equação 01})$$

O rendimento quântico relativo tem apresentado resultados satisfatórios no trabalho de rotina. A eficiência de fluorescência de cada amostra desconhecida é então relacionada com a de um padrão através da equação:

$$\Phi_{Fx} = \left(\frac{A_o}{A_x}\right) \times \left(\frac{F_x}{F_o}\right) \times \left(\frac{n_x}{n_o}\right)^2 \times \Phi_{Fo} \quad (\text{Equação 02})$$

Onde:

$\Phi_F$  = rendimento quântico de fluorescência;

A = absorvância no comprimento de onda de excitação (representa o número de fótons absorvidos e é dado pela área sob o espectro de absorção);

F = área sob a curva de emissão corrigida (expresso em número de fótons);

n = índice de refração dos solventes utilizados e

os subscritos “o e x” referem-se respectivamente ao padrão e a amostra desconhecida.<sup>[34]</sup>

### 3.5.2 Deslocamentos de Stokes

O deslocamento de energia entre emissão e absorção é conhecido como deslocamento de Stokes (Stokes shift). Ele é calculado pela diferença entre os picos máximos de fluorescência e absorção da mesma transição eletrônica.

## 3.6 ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A técnica de voltametria cíclica é um dos métodos mais utilizados para estimar as energias de HOMO e LUMO de materiais orgânicos através dos limiares de oxidação e redução. Os valores dos parâmetros eletroquímicos de potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE), estão relacionados, respectivamente, com os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO. E a diferença entre o PI e AE fornece o valor

do *band-gap* eletroquímico (pode ser comparado ao *band-gap* óptico), que está associado as transições eletrônicas dos materiais orgânicos  $\pi$ -conjugados. [24,33,34]

### 3.6.1 Determinações dos níveis de energia de *band-gap* ( $E_g$ ), LUMO e HOMO

O *band-gap* óptico ( $E_g$ ) de moléculas e polímeros  $\pi$ -conjugados pode ser obtido através dos espectros de absorção ópticos dos compostos, utilizando a seguinte relação:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda E_g} \quad (\text{Equação 03})$$

Onde:

E = Energia em Joules

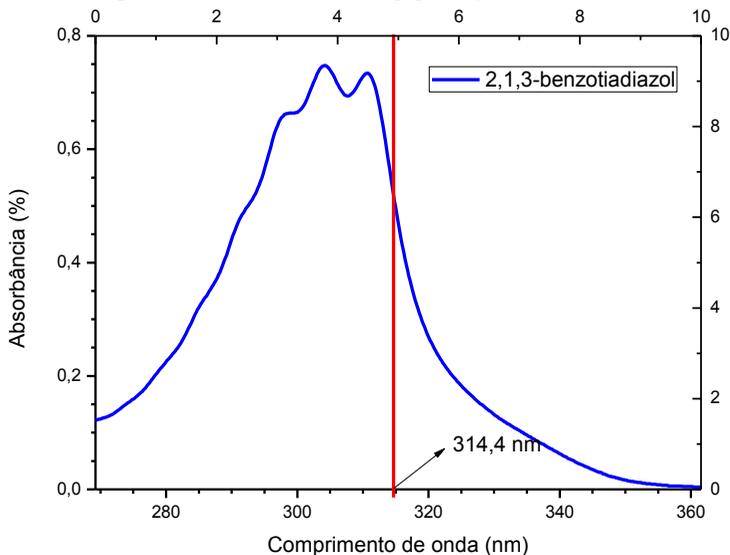
h = Constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s;  $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s)

c = velocidade da luz no vácuo ( $3,00 \times 10^8$  m/s)

$\lambda E_g$  = comprimento de onda (m) do *band-gap*

Os comprimentos de onda referente ao *band-gap* ópticos ( $\lambda E_g$ ) para os compostos de interesse são obtidos pelo ponto de inflexão da curva de absorbância ou pela derivada das curvas dos espectros de absorção, A Figura 13 apresenta um espectro de absorção UV-Vis exemplificando a tomada do ponto de inflexão para encontrar o ( $\lambda E_g$ ). [35-37]

Figura 13 – Espectro de UV-Vis, demonstrando ponto de inflexão da curva de absorção e comprimento de onda do *band-gap* ( $\lambda_{Eg}$ ).



Fonte: [o autor, 2014]

A partir do espectro de absorção, pode-se estimar o *band-gap* ( $E_g$ ) utilizando a equação de Tauc. <sup>[35-37]</sup>

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 04})$$

Onde:

$\alpha$  é o coeficiente de absorção;

$h$  é a constante de Planck;

$\nu$  é a frequência de onda do fóton;

$A$  é uma constante de proporcionalidade;

$E_g$  é a energia da banda proibida ou *band-gap* e

O valor do expoente  $n$  é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material. Sendo:

$n = 1/2$ , para transição direta permitida;

$n = 3/2$ , para transição direta proibida;

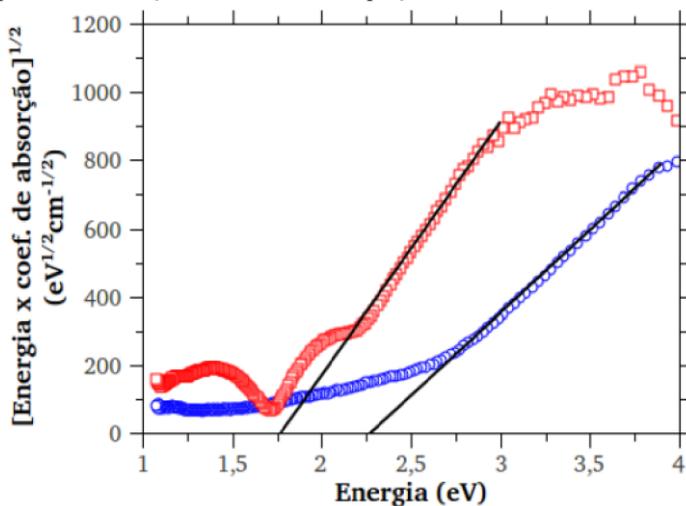
$n = 2$ , para indireta transição permitida;

$n = 3$ , para transição indireta proibida.

Os valores dos comprimentos de onda precisam ser convertidos em unidades de energia (elétron-Volt) através da relação expressa na equação 01 ( $E = hc/\lambda$ ).

A partir do gráfico do coeficiente de absorção em função da energia, ajusta-se uma reta tangente ao princípio da curva, que corresponde ao valor de  $E_g$ , conforme demonstrado na Figura 14. <sup>[35-39]</sup>

Figura 14 - Exemplo de obtenção da ( $E_g$ ) de um material semiconductor a partir do espectro de absorção utilizando-se a equação de Tauc



Fonte: adaptado de <sup>[39]</sup>

De posse dos valores da Energia de *band-gap* ( $E_g$ ) e considerando-se o uso de Ag/AgCl como eletrodo de referência, pode-se utilizar as seguintes equações para estimar as energias de LUMO e HOMO por eletroquímica. <sup>[35-39]</sup>

$$PI = E_{HOMO} = P_{ox} + 4,4 \text{ eV} \quad (\text{Equação 05})$$

Onde:

PI = Potencial de ionização (eV)

$P_{ox}$  = Potencial de oxidação (eV)

$$AE = E_{LUMO} = P_{red} + 4,4 \text{ eV} \quad (\text{Equação 06})$$

Onde:

AE = Afinidade Eletrônica (eV)

$P_{red}$  = Potencial de redução (eV)

$$E_g = PI - AE = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (\text{Equação 07})$$

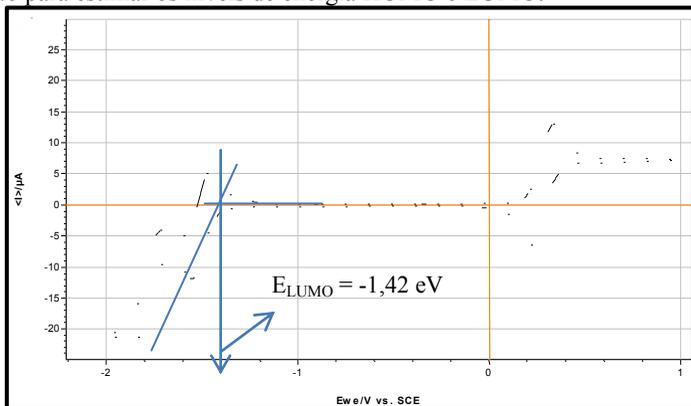
Os valores de  $P_{ox}$  e  $P_{red}$  podem ser obtidos através do Voltamograma cíclico da molécula de interesse. Traçando-se duas tangentes, uma antes da oxidação do material orgânico e outra após, obtém-se da intersecção das duas retas o valor do Potencial de oxidação ( $P_{ox}$ ), fazendo-se o mesmo no ponto de redução, obtém-se de maneira análoga o valor do Potencial de redução ( $P_{red}$ ).

Os valores de  $P_{ox}$  e  $P_{red}$  obtidos precisam ainda serem somados um fator de correção da energia, que varia de acordo com o eletrodo de referência utilizado, considerando-se o uso de Ag/AgCl como eletrodo de referência tem-se:

$$P_{ox,red} = P_{(ox,red)medido} + P_{(ox,red)medido}^{1/2} \quad (\text{Equação 08})$$

A Figura 15 exemplifica o uso de um voltamograma cíclico para estimar a energia do orbital molecular LUMO:

Figura 15 – Voltamograma cíclico de oxidação e redução, exemplificando o método para estimar os níveis de energia HOMO e LUMO.



Fonte: [o autor, 2014]

### 3.7 PLANEJAMENTO DE ESTRUTURAS CONJUGADAS PARA APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA

Para facilitar as transições eletrônicas e a transferência de cargas intra-molecular em moléculas com potencial aplicação fotovoltaica em células solares orgânicas, têm se aplicado o conceito de doador-aceptor (D-A) na construção dessas moléculas ou polímeros, para manipular e reduzir o *band-gap*, o que possibilitou o desenvolvimento de uma grande variedade de moléculas e polímeros conjugados. [40-42] Pesquisadores afirmam que a estratégia consiste em preparar sistemas  $\pi$ -conjugados com alternância regular de grupos doadores ricos de elétrons e aceptores deficientes de elétrons, estruturas com essas conFigurações são capazes de facilitar a transferência de carga intra-molecular e as transições do tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , conseqüentemente reduzindo o *band-gap*. [43,44]

Recentemente pesquisas, relataram que uma estratégia útil para baixar o *band-gap* de polímeros é a alternância de grupos fortes de doadores de elétrons e aceptores de elétrons ao longo da cadeia do polímero. Uma dessas classes de material que se mostrou promissor é a classe de materiais baseado na unidade 2,1,3-benzotiadiazol. Monômeros e polímeros baseado na unidade 2,1,3-benzotiadiazol tem sido largamente usados como materiais ativos em dispositivos opto eletrônicos tais como diodos orgânicos de emissão de luz, transistores de efeito de campo, e células fotovoltaicas. [24,45,46]

#### 3.7.1 O sistema 2,1,3-Benzotiadiazol (BTD)

A unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) tem sido largamente utilizada por vários grupos de pesquisa na preparação de materiais fotossensíveis orgânicos com potencial aplicação em células solares orgânicas. [25,41,44,53,77] Essa unidade é um excelente acceptor de elétrons quando ligada a grupos doadores, facilitando a transferência de cargas intra-molecular, reduzindo e ajustando o *band-gap* de moléculas ou polímeros  $\pi$ -conjugados para a região do visível no espectro de radiação solar. Isso é muito importante, pois a maior quantidade da radiação solar se encontra na faixa do visível. [24,46]

Recentemente, pesquisas relataram que nas últimas décadas a unidade 2,1,3-benzotiadiazol têm recebido muita atenção devido às suas propriedades e potencial aplicações em diversas áreas, como na Biologia [58-62] e dispositivos óptico eletrônicos. [47-53] A capacidade da unidade em ajustar o *band-gap* dos compostos levantou muito interesse

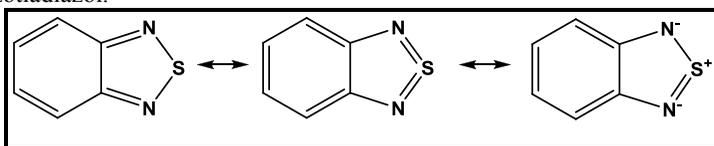
no campo de células solares orgânicas. A capacidade de ajustar o *band-gap* é devido a forte afinidade eletrônica da unidade de 2,1,3-benzotiadiazol. [47]

Em 2011, Grisorio e colaboradores, descreveram a unidade 2,1,3-benzotiadiazol como uma das mais comuns e versáteis unidades pobres de elétrons para a preparação de estruturas doador-aceptor em polímeros. [47]

Segundo Jacob e colaboradores, em um trabalho publicado em 2011, os monômeros e polímeros que tem como unidade base ou central a 2,1,3-benzotiadiazol, têm sido amplamente usados como materiais ativos em dispositivos óptico eletrônicos, tais como iodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e células fotovoltaicas. [48]

O 2,1,3-Benzotiadiazol (ver Figura 16) é um composto bicíclico que contém 6 membros insaturados, fundidos a um anel de cinco membros com dois átomos de nitrogênio nas posições 1,3 e um átomo de enxofre na posição 2. Possui 10 pares de elétrons  $\pi$  e uma estrutura clássica de ressonância que obedece a regra do octeto com átomos sem carga. Alternativamente, pode ser desenhado acompanhado de estruturas de ressonância que retornaram ao anel de benzeno, ao preço de também ter uma valência expandida do enxofre como  $-N=S=N-$ , ou átomos com cargas formais como  $-N^- - S^+ = N^-$ . [32,49]

Figura 16 – Esquema de ressonância e movimentação eletrônica do 2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: [o autor, 2014]

O 2,1,3-benzotiadiazol tem sido incorporado a uma série de materiais, como por exemplo em corantes e polímeros eletroluminescentes para gerar eficientes diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), atuando como excelentes materiais absorventes na tecnologia de fotovoltaicos orgânicos. [50-53] Materiais conjugados que incorporam o 2,1,3-benzotiadiazol também incluem os fluorescentes dicróicos que se alinham em telas de cristal líquido (LCDs), [54] polímeros eletrocromáticos, [55] e de baixo *band-gap*. [56] A energia transferida do 2,1,3-benzotiadiazol de para um sítio de energia inferior,

tem sido utilizada no desenvolvimento de biossensores para cadeias simples de ácidos desoxirribonucleicos (ADN) e nas atividades de fosfatase alcalina.<sup>[57]</sup>

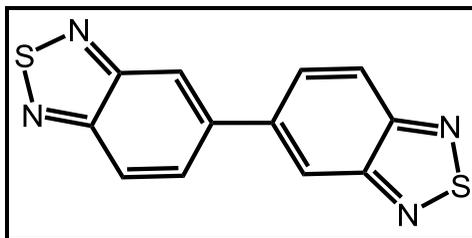
Derivados do 2,1,3-benzotiadiazol, têm sido apresentados em estudos também com comportamento antimicrobiano,<sup>[58]</sup> antiviral,<sup>[59]</sup> fungicida, bactericida e nematocida,<sup>[60]</sup> herbicida,<sup>[61]</sup> inseticida e acaricida.<sup>[62]</sup>

Adicionalmente, é possível perceber que, apesar da importância a longo prazo e do interesse termoquímico em compostos de enxofre e nitrogênio, há surpreendentemente poucas outras espécies orgânicas contendo ligações de enxofre-nitrogênio, além das sulfonamidas, em que a entalpia de formação é conhecida. Dentre estas espécies estão o sulfóxido de dietilamina e seu dissulfureto correspondente,<sup>[64]</sup> o mono dissulfureto de dipiperidinil,<sup>[65]</sup> e o "*dideoxisaccharin*", mais comumente denominado 1,2-benzoisotiazol-3(2H)-ona.<sup>[66]</sup>

### 3.7.2 O sistema 5,5'-bis[benzo(1,2,5)benzotiadiazol]

Dentre os derivados do BTD está o heterociclo 5,5'-bis[benzo(1,2,5) benzotiadiazol] (Bi-BTD) (Figura 17). O Bi-BTD é um composto policíclico que contém 12 insaturações e 20 pares de elétrons  $\pi$  em uma estrutura aromática ressonante, teoricamente portanto capaz de fornecer um maior número de elétrons à um material aceptor.

Figura 17 – Estrutura molecular do heterociclo 5,5'-bis[benzo(1,2,5) benzotiadiazol].



Fonte: [o autor, 2014]

Recentemente alguns grupos de pesquisa tem se dedicado a síntese e caracterização desta molécula na tentativa de se obter informações sobre esse sistema, até então, pouco estudado.<sup>[15,25,68]</sup>

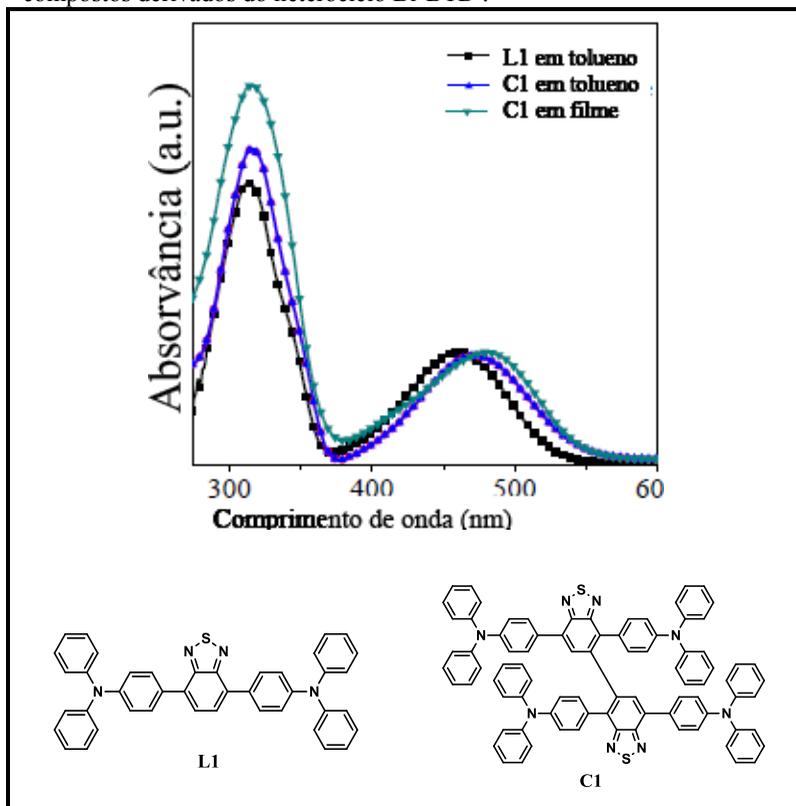
O (BTD) é um importante núcleo utilizado na química dos compostos fotoluminescentes e aplicáveis para as tecnologia de

fotoconversão. A compreensão de suas propriedades e reações é fundamental para a concepção e aplicação destes derivados em dispositivos moleculares eletrônicos orgânicos e para outras tecnologias. [24]

Pesquisadores tem se dedicado ao estudos dessas propriedades através da comparação entre diferentes fluoróforos derivados do BTD e do BI-BTD. [15]

A Figura 18 mostra a comparação da absorvância entre duas moléculas contendo o mesmo grupo substituinte, entretanto “L1” possui o heterociclo BTD (central) ligado a 2 grupos trifenilamina, já “C1” possui o grupo Bi-BTD (central), ligado a 4 grupos trifenilamina.

Figura 18 – Espectro de absorvância em UV-Vis e estruturas químicas de compostos derivados do heterociclo Bi-BTD .



Fonte: adaptado de [15]

Diversas outras estruturas tem sido desenvolvidas e apresentaram diferentes resultados, porém todas com a particularidade de possuírem significativa absorvância na faixa de energia de interesse, (380 a 700nm) região do espectro solar.

Além disso, pesquisas mostram que dispositivos fotovoltaicos, baseados em pequenas moléculas orgânicas tem atraído a atenção dos pesquisadores, isto se deve à alguns fatores como: a fácil reprodutibilidade, fácil funcionalização, facilidade de purificação e excelente monodispersão, isso quando dominada a técnica e se comparadas ao material fotossensível em células inorgânicas.<sup>[69]</sup>

Desta forma, algumas estruturas contendo unidades Bi-BTD, devido a estrutura molecular possibilitaram a redução da energia mínima de excitação eletrônica (*band-gap*) o alargamento da gama de absorção (aumento do range no espectro UV) além de possibilitar os estudos fotofísicos e eletroquímicos de novos cromóforos.<sup>[69-71]</sup>

Uma significativa característica dessas estruturas conjugadas está na manipulação das propriedades ópticas (*band-gap*) através de modificações da estrutura química. Uma estratégia útil para essas estruturas é alternar um forte doador de elétrons com uma fração de receptores de elétrons ao longo do eixo principal do polímero.<sup>[15, 72]</sup>

Na literatura, há também vários relatos que explicam o efeito da força do par doador/receptor de elétrons e da extensão da conjugação da molécula, sobre as propriedades ópticas limitantes dos materiais orgânicos aromáticos. Entretanto não há relatos sobre o estudo do efeito dos ligantes  $\pi$ , nesse tipo de estrutura de polímeros conjugado. Teoricamente, introdução destas ligações  $\pi$  aumentará a hiperconjugação da molécula, em consequência, haverá um melhoramento no comportamento óptico.<sup>[73]</sup>

As estruturas com ligações triplas “C $\equiv$ C” também podem ser usadas para ligar os grupos funcionais, a fim de produzir ligações altamente polarizáveis na fração conjugada, estas atual como espaçadores, auxiliam na planaridade da molécula e por aumentarem a dispersão da molécula, auxiliam também em sua solubilidade.<sup>[71]</sup>



## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes empregados nas sínteses foram de pureza analítica, adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Company e Vetec – Química Fina Ltda. Os solventes utilizados foram secos por destilação com agentes secantes, NaOH, KOH ou sódio metálico e armazenados com peneira molecular de 4 Å (peletes de 3,2 mm), quando necessário.

Alguns dos solventes orgânicos foram secos ou purificados para as reações: o THF foi seco por destilação sob sódio metálico, mediante secagem prévia em cloreto de cálcio, A Piridina e a Et<sub>3</sub>N foram secas por destilação na presença de KOH e o SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> purificado por destilação simples.

Quando necessário, os compostos finais ou intermediários foram purificados através de coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-23 mesh (Vetec) como adsorvente e solventes orgânicos P.A como eluentes, sendo as placas de cromatografia de camada delgada (CCD) realizadas em placas de alumínio da Merck GF254, 0,2 mm de sílica-gel e reveladas em câmara de UV.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, equipamento modelo IR Prestige 21, marca Shimadzu, em pastilhas de KBr ou em soluções com Clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), com varredura entre 800 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

As análises espectroscópicas de RMN foram realizadas em instrumento Brücker AW 200 (200, 400 MHz para <sup>1</sup>H e 50,3 MHz para <sup>13</sup>C) e em um instrumento RMN <sup>1</sup>H de bancada Oxford Instruments PULSAR 60 Mhz. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi o clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

As análises térmicas foram realizados em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu – modelo TGA-50, sob atmosfera inerte de nitrogênio e uma rampa de aquecimento de 2 °C.min-1 com fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL.min-1. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 1000 °C.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato da marca Biologic – modelo SP-200, sendo as medidas realizadas a temperatura ambiente, sob atmosfera de gás inerte (argônio), em soluções 5,0x10<sup>-4</sup> M de diclometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ou acetonitrila, contendo 0,01 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio HTBA como eletrólito

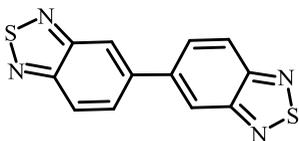
de suporte e os seguintes eletrodos: eletrodo de disco de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência para meio orgânico e utilizando-se ferroceno como referência interna.

As análises de absorção na região do ultra-violeta foram realizadas utilizando um espectrofotômetro marca Shimadzu - modelo UV-1800, os espectros foram registrados entre 200 e 800 nm em soluções de Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) em diferentes concentrações, acondicionados em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm.

O espectro de emissão de fluorescência foi obtido em Espectrofotômetro Hitachi modelo F-4500, a  $25^\circ\text{C}$  em solução de clorofórmio  $10^{-7}\text{M}$ , utilizando-se sulfato de quinina como padrão de comparação acondicionados em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm, com comprimentos de onda de excitação em 390 e 429 nm e registros de fluorescência entre 250 e 800 nm.

## 4.2 SÍNTESES REALIZADAS

### 4.2.1 – Síntese do [5,5']Bis[benzo[1,2,5]tiadiazol] (1)



Em um balão de 3 bocas de 500 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, colocou-se 6,423 g (30 mmol) de 3,3'-diaminobenzidina e 50 mL de Cloreto de

Tionila sob fluxo de gás inerte. Com o auxílio de um funil de adição, 2,0 mL (24,42 mmol) de Piridina foram adicionados lentamente, sob agitação constante. A solução foi então aquecida até  $100^\circ\text{C}$  e a mistura reacional mantida em refluxo por um período de 24 h e acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD). Após este período, a mistura foi deixada resfriar e o sólido obtido foi filtrado, lavado com água e seco em estufa. Obtém-se um sólido marrom que foi purificado por extração em um extrator de soxhlet por 72 h com diclorometano. Após resfriamento, a fase sólida foi filtrada. Obteve-se 6,606 g de um sólido amarelo.

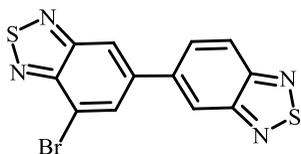
**Rendimento:** 80%

**Ponto de Fusão:**  $243 - 245^\circ\text{C}$ .

**IV ( $\text{CHCl}_3$ )  $V_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ :** 3078, 3053, 3014, 1521, 1429, 1262, 1099, 1021, 919, 846, 808.

**RMN  $^1\text{H}$ : (60 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8,20- 8,13(d, 2H,  $J = 4,2\text{ Hz}$ ); 7,98- 7,92 (d, 2H,  $J = 4,2\text{ Hz}$ );  $\delta$  7,13 (s, 2H).

#### 4.2.2 Síntese do 7-bromo-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol (2)



Em um balão de 3 bocas de 500 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, foi adicionado 2,706 g (10 mmol) de [5,5']Bis[benzo[1,2,5] tiadiazol] e 50 mL de HBr 48%. À esta mistura foi adicionada, lentamente por um período de 2 h, uma solução contendo 1,17 g (7,4 mmol) de Br<sub>2</sub> e 5 mL de HBr 48 %. Após completa adição, a mistura reacional foi mantida em refluxo à temperatura de 160°C por um período de 24 h e acompanhada por CCD. Após resfriamento, o precipitado foi filtrado, lavado com água e seco em estufa a vácuo à 60 °C. O sólido foi recristalizado em diclorometano. Obteve-se 2,09 g de um sólido de cor avermelhada.

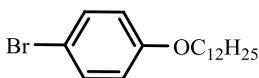
**Rendimento:** 60 %.

**Ponto de Fusão:** 268,0 – 270,0 °C

**IV (CHCl<sub>3</sub>) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3078, 3055, 3016, 1512, 1431, 1226, 844, 810, 590.

**RMN <sup>1</sup>H: (60 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7,96- 7,84 (d, 2H, J = 7,2 Hz); 7,69 (s, 1H); 7,13 (s, 2H)

#### 4.2.3 Método geral de síntese do 1-Bromo-4-dodeciloxi-benzeno (3)



Em um balão de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, foi adicionado 10,0 g (57,80 mmol) de bromofenol, 15,95 g (115,60 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 14,34 g (13,78 mL; 57,80 mmol) de bromo-dodecano e 100 mL de butanona. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 24 h. Após resfriamento, o carbonato foi separado por filtração e o solvente evaporado em um rotaevaporador. O produto resultante foi purificado por recristalização em etanol. Obteve-se 17,803 g de um sólido em forma de cristais brancos.

**Rendimento:** 90%.

**Ponto de Fusão:** 34- 35 °C

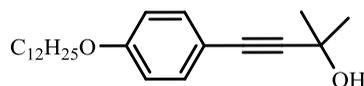
**IV (KBr) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3066, 2920, 2850, 1581, 1477, 1238, 1037, 821, 636.

**RMN <sup>1</sup>H: (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7,41–7,39 (d, 2H, J = 8 Hz);

6,82-6,80 (d, 2H, J = 8 Hz); 3,94 (t, 2H, J = 10 Hz); 1,81(q, 2H, J = 8 Hz); 1,49(m, 2H); 1,33(m, 16H); 0,95(t, 3H, J = 8 Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$ : (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 158,31; 132,20; 116,28; 112,58; 68,23; 32,03; 29,76; 29,71; 29,47; 29,27; 26,10; 22,79; 14,71.

#### 4.2.4 Síntese do 4-(4-Dodeciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol (4)



Em um balão de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, adicionou-se 2,0 g (5,86 mmol) de 1-bromo-4-dodeciloxibenzeno, 0,205 g (0,293 mmol) de dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ), 0,077 g (0,293 mmol) de trifenilfosfina e 60 mL de  $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$  1:1(v/v) sob fluxo de gás inerte. A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual foi adicionado 0,028 g (0,146 mmol) de  $\text{CuI}$ . Com auxílio do um funil de adição, 1,00 mL (9,061 mmol) de 2-metil-3-butin-2-ol dissolvido em 5 mL de  $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$  1:1(v/v) foram adicionados gota-a-gota à solução. A mistura reacional foi mantida em refluxo por um período de 16 horas e acompanhada por CCD. Após resfriou-se a solução, filtrou-se o sólido em suspensão e evaporou-se o solvente em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado por filtração em coluna cromatográfica com sílica gel utilizando-se hexano puro como eluente. Obteve-se 1,72 g de um sólido de cor laranja suave.

**Rendimento:** 85%.

**Ponto de Fusão:** 47,6 – 48,0 °C

**IV (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  / $\text{cm}^{-1}$ :** 3394, 3039, 2920, 2850, 1604, 1508, 1373, 1246, 1165, 1026, 837, 532.

**RMN  $^1\text{H}$ : (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 7,35–7,32 (d, 2H, J = 12 Hz); 6,82-6,79 (d, 2H, J = 12 Hz); 3,94(t, 2H, J = 10 Hz); 2,03 (s, 1H); 1,77(q, 2H); 1,61(s, 6H); 1,26(m, 18H); 0,88(t, 3H, J = 8 Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$ : (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 159,13; 133,02; 114,38; 92,22; 82,10; 68,03; 65,66; 31,57; 29,63; 25,99; 22,68; 14,13.

#### 4.2.5 Síntese do 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno (5)



Em um balão de 250 mL, equipado com um mini destilador e agitador magnético, adicionou-se 1,163 g (3,38 mmol) de 4-(4-Dodeciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol, 0,135 g (3,38 mmol) de NaOH e 30 mL de tolueno. A mistura foi lentamente aquecida por um período de 8 horas, e 5 mL de acetona/tolueno foi destilada e acompanhada por CCD. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada, concentrada em rotaevaporador e recristalizada em etanol. Obteve-se 0,918 g de um sólido em forma de cristais brancos.

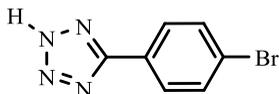
**Rendimento:** 95%

**Ponto de Fusão:** 35 °C.

**IV (CHCl<sub>3</sub>) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3290, 3039, 2924, 2854, 2106, 1604, 1508, 1288, 1249, 1026, 833.

**RMN <sup>1</sup>H: (60 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7,52- 7,37(d, 2H, J = 9 Hz); 6,91-6,76(d, 2H, J = 9 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6 Hz); 3,00(s, 1H); 1,31(m, 20H); 0,92 (t, 3H).

#### 4.2.6 Síntese do 5-(4-bromofenil)-tetrazol (6)



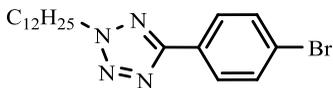
Em um balão de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo e agitador magnético, adicionou-se 5,05 g (27,74 mmols) de 4-bromobenzonitrila, 30 mL de DMF (N,Ndimetilformamida), 9,05 g (169,2 mmols) de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e 11,3 g (173,8 mmols) de azida de sódio (NaN<sub>3</sub>). A mistura reacional foi mantida em refluxo por 11 horas e acompanhada por CCD. Após este período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em água e gelo. Houve a formação de precipitado, o sólido obtido foi separado por filtração e purificado por recristalização em etanol/água (1:1 v/v). Obtêm-se 4,250 g de um sólido em forma de cristais de cor amarela.

**Rendimento:** 68%

**Ponto de Fusão:** 259 °C.

**IV (KBr) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3444, 3086, 3061, 3000-1900, 1602, 1483, 1053, 829, 646.

#### 4.2.7 Síntese do 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol (7)



Em um balão de 100 mL, de uma boca e fundo redondo, equipado com um condensador de refluxo e agitador magnético, adicionou-se 2,50 g (11,11 mmols) de 5-(4-bromofenil) tetrazol, 30 mL de acetona, 1,68 g (12,16 mmols) de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e 3,11g (12,48 mmols) de 1-bromododecano ( $BrC_{12}H_{25}$ ). A mistura foi mantida sob agitação magnética em refluxo por 44 horas e acompanhada por CCD. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada e concentrada em rotaevaporador. Obteve-se 3,459 g de um sólido branco que foi purificado por recristalização em etanol.

**Rendimento:** 79%

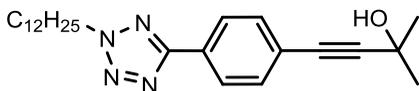
**Ponto de Fusão:** 54°C.

**IV (KBr)  $V_{max}/cm^{-1}$ :** 3075; 2955, 2917, 2848, 1604, 1453, 2172, 1262, 1073, 837, 511.

**RMN  $^1H$ : (400 MHz  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8,03- 8,01(d, 2H, J = 8 Hz); 7,63- 7,61 (d, 2H, J = 8 Hz); 4,63 (t, 2H, J = 6 Hz); 2,05 (q, 2H); 1,25 (m, 18H); 0,87 (t, 3H, J = 6 Hz).

**RMN de  $^{13}C$ : (75 MHz  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 164,11; 132,05; 128,24; 126,44; 124,48; 53,24; 31,85; 29,29; 28,84; 26,29; 22,64; 14,08.

#### 4.2.8 Síntese do 4-(4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (8)



Em um balão de 100 mL de três bocas, protegido por um tubo secante de cloreto de cálcio e equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, adicionou-se 2,00 g (5,084mmol) de 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol, 60 mL de  $Et_3N/THF$  (1:1 v/v), 0,183g (0,2607mmol) de dicloreto de bis(trifenilfosfina) paládio(II) ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ ) e 0,0693g (0,2642mmol) de trifenilfosfina. Sob atmosfera inerte de gás argônio, a mistura foi aquecida até 55° C, nesta temperatura foi adicionado 0,0254 g (0,1333mmol) de iodeto de cobre ( $CuI$ ) e 0,850 mL (8,720mmol) de 2-metil-3-butin-2-ol, dissolvido em 10 mL de  $Et_3N/THF$  (1:1 v/v), foi adicionado gota a gota durante 30 min. Após a mistura reacional foi mantida sob refluxo por 6 horas e acompanhada por CCD. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada e o solvente evaporado em rota evaporador. O sólido

resultante foi purificado através de coluna cromatográfica com sílica gel utilizando-se uma solução de hexano: éter etílico (9: 1 v/v) como eluente. Obteve-se 1,940 g de um sólido de cor laranja.

**Rendimento:** 96%

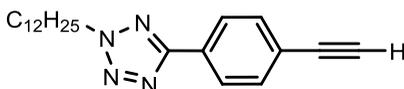
**Ponto de Fusão:** 65°C.

**IV (KBr)  $V_{\max}/\text{cm}^{-1}$ :** 3313, 3055, 2981, 2954, 2920, 2850, 1465, 1149, 844, 721.

**RMN  $^1\text{H}$ : (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8,11- 8,08(d, 2H, J = 12 Hz); 7,53- 7,51(d, 2H, J = 8 Hz); 4,64(t, 2H, J = 10 Hz); 2,55(s, 1H); 2,06(m, 2H); 1,65(s, 6H); 1,26(m, 18H); 0,89 (t, 3H, J = 10 Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$ : (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 164,92; 164,35; 132,05; 127,03; 126,53; 124,61; 95,52; 81,59; 65,51; 53,23; 31,84; 31,38; 29,27; 28,82; 22,62; 14,06.

#### 4.2.9 Síntese do 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-tetrazol (9)



Em um balão de 100 mL, equipado com um mini destilador e agitador magnético, adicionou-se 1,94 g (4,895 mmol) de 5-(4-

bromofenil)-2-dodecil-tetrazol, 54 mL de tolueno e 0,250g (6,250 mmol) de hidróxido de sódio (NaOH). A mistura foi lentamente aquecida e 5 mL de uma mistura de acetona/tolueno foi destilada durante 4h, a reação foi acompanhada por CCD. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada em cama de Celite® e concentrada em rota evaporador. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com sílica gel utilizando uma solução de hexano/acetato de etila (95:5 v/v) como eluente. Obteve-se 1,47 g de um sólido branco em forma de cristais.

**Rendimento:** 89%

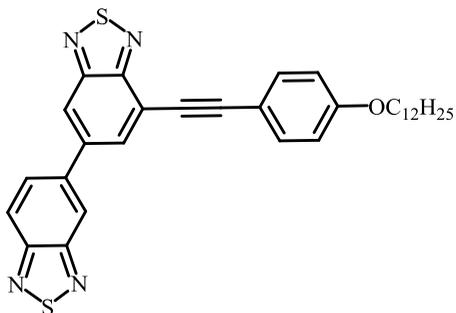
**Ponto de Fusão:** 57°C.

**IV ( $\text{CHCl}_3$ )  $V_{\max}/\text{cm}^{-1}$ :** 3286, 3089, 3062, 2954, 2916, 2846, 2106, 1465, 848, 624.

**RMN  $^1\text{H}$ : (60 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 8,19–8,05 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,66-7,52 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 4,63(t, 2H, J = 7,2 Hz); 3,17 (s, 1H); 1,69(m, 2H); 1,25(m, 18H); 0,87(t, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$ : (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 164,25; 132,54; 127,71; 126,58; 123,87; 83,08; 78,78; 53,23; 31,83; 29,53; 29,27; 26,29; 22,62; 14,07.

#### 4.2.10 Síntese do composto final 7-{[4-(dodeciloxi)fenil]etinil}-5,5'-

**bibenzo[1,2,5]tiadiazol (10)**

Em um balão de três bocas de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, sob fluxo de gás inerte, adicionou-se 0,200 g (0,576 mmol) de 7-bromo-5,5'-bibenzo [1,2,5]tiadiazol Et<sub>3</sub>N (50 mL), 0,0408 g (0,0584 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e

0,144 g (0,0584 mmol) de trifetilfosfina e 50 mL de Trietilamina. A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual foi adicionado 0,056 g (0,192 mmol) de CuI. Então, com o auxílio do funil de adição foi adicionado gota-a-gota à solução 0,329 g (1,152 mmol) do 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno (5) dissolvido em 5 mL de Et<sub>3</sub>N. A mistura reacional foi mantida em refluxo por um período de 24 horas. Após a solução foi resfriada, filtrada em cama de Celite® e solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com sílica gel utilizando-se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Hexano (6:4). Obteve-se 0,121 g de um sólido amarelo.

**Rendimento:** 38%

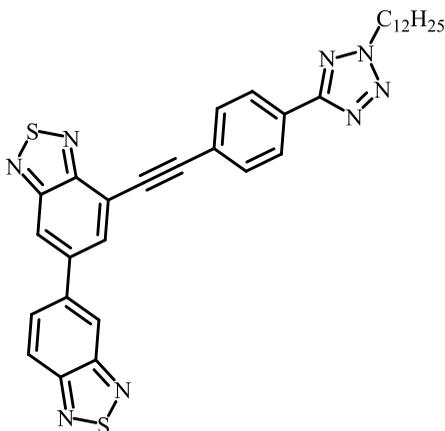
**Ponto de Fusão:** 211-212°C.

**IV (CHCl<sub>3</sub>) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3076, 3055, 3014, 2960, 2920, 2850, 2121, 1654, 1512, 1429, 1226, 916, 844, 810.

**RMN <sup>1</sup>H: (60 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8,19- 8,12 (d, 1H, J = 4,2 Hz); 8,05- 7,97 (d, 1H, J = 4,8 Hz); 7,82 - 7,73 (d, 2H, J = 5,4 Hz); 7,51 (S, 1H); 7,23 (S, 1H); 6,94- 6,80 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 3,4 Hz); 1,96 (m, 2H); 1,23 (m, 2H); 0,86 (t, 3H).

#### 4.2.11 Síntese do composto final 7-{[4-(2-dodecil-tetrazol-5-

**il)fenil]etinil]-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol (11)**



Em um balão de três bocas de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e funil de adição, sob fluxo de gás inerte, adicionou-se 0,200 g (0,576 mmol) de 7-bromo-5,5'-bibenzo [1,2,5]tiadiazol Et<sub>3</sub>N (50 mL), 0,0408 g (0,0584 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0,144 g (0,0584 mmol) de trifetilfosfina e 50 mL de Trietilamina. A mistura foi

aquecida até 55 °C, temperatura na qual foi adicionado 0,056 g (0,192 mmol) de CuI. Então, com o auxílio do funil de adição foi adicionado gota-a-gota à solução 0,389 g (1,152 mmol) do 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-tetrazol (9), dissolvidos em 5 mL de Et<sub>3</sub>N. A mistura reacional foi mantida em refluxo por um período de 24 horas. Após a solução foi resfriada, filtrada em cama de Celite® e solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com sílica gel utilizando-se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Hexano (6:4). Obteve-se 0,097 g de um sólido amarelo.

**Rendimento:** 28%

**Ponto de Fusão:** 225-226°C.

**IV (CHCl<sub>3</sub>) V<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>:** 3013, 2973, 2931, 2862, 2122, 1693, 1652, 1460, 1212, 1044, 766.

**RMN <sup>1</sup>H: (60 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8,19- 8,05 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,88- 7,81 (d, 2H, J = 4,2 Hz); 7,69 (S, 1H); 7,54- 7,50 (d, 8H, J = 2,4 Hz); 7,24 (S, 1H); 4,62 (t, 2H, J = 5,5 Hz); 1,98 (m, 2H); 1,24 (m, 18H); 0,86 (t, 3H).

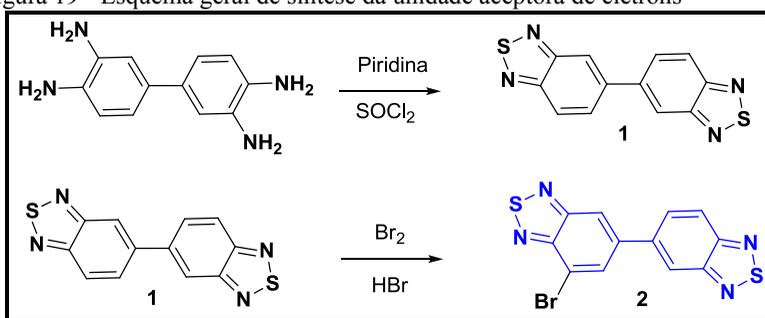
## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 PROCEDIMENTOS GERAIS DAS SÍNTESES

Moléculas orgânicas intercaladas por um anel aromático e um alcino têm sido foco de estudos por muitos pesquisadores na área científica e tecnológica. Este sistema altamente conjugado apresenta propriedades de semicondutores orgânicos e pode atuar em dispositivos emissores de luz, entre outras aplicações.<sup>[74]</sup> Dentre estes sistemas conjugados, tem se destacado o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol, por possuir características peculiares, tais quais: formar estruturas cristalinas bem ordenadas, ser um aceptor de elétrons e gerar derivados que são normalmente bons fluoróforos.<sup>[40,75]</sup>

Buscando novos materiais que possam ter estas propriedades, duas moléculas-alvo (10) e (11) foram planejadas de modo a serem constituídas por duas unidades benzotiadiazol, como a unidade aceptora de elétrons, ligadas a um grupo alquílico doador de elétrons, para a formação de uma estrutura típica  $\pi$ -conjugada (D-A). A rota sintética foi dividida em 3 etapas, síntese da unidade aceptora (2) de elétrons derivada do Bi-BTD, síntese da unidade doadora de elétrons (5) derivada da unidade alcoxi e síntese da unidade doadora de elétrons (9) derivada da unidade tetrazol. O esquema de síntese da unidade aceptora de elétrons pode ser observado na Figura 19.

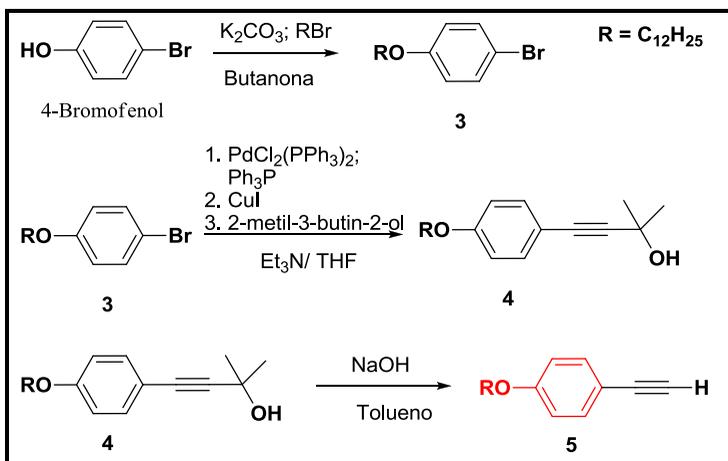
Figura 19 - Esquema geral de síntese da unidade aceptora de elétrons



Fonte: [o autor, 2014]

Na sequência foram sintetizadas as unidades doadoras de elétrons, onde a Figura 20 apresenta o esquema de síntese da unidade doadora (5), derivada da unidade alcoxi.

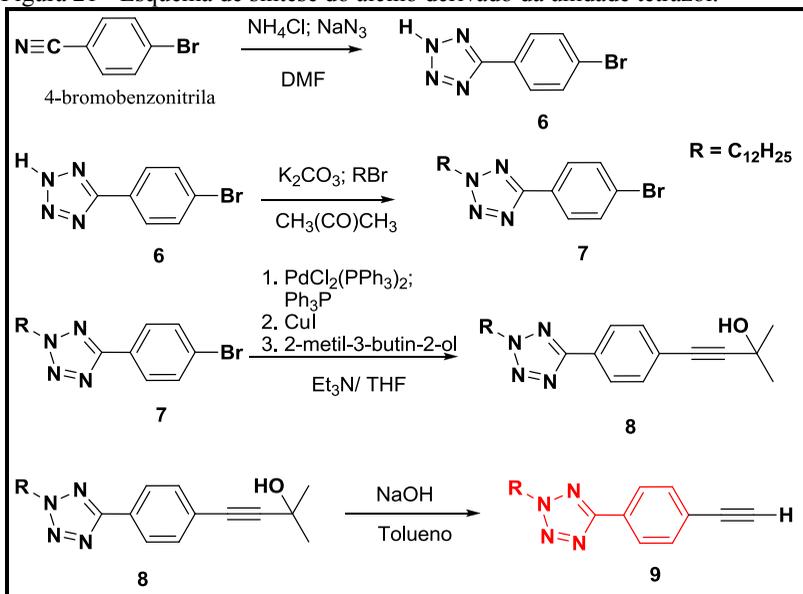
Figura 20 - Esquema de síntese do alcino derivado da unidade alcoxi.



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 21 apresenta o esquema de síntese da unidade doadora (9), derivada da unidade tetrazol.

Figura 21 - Esquema de síntese do alcino derivado da unidade tetrazol.

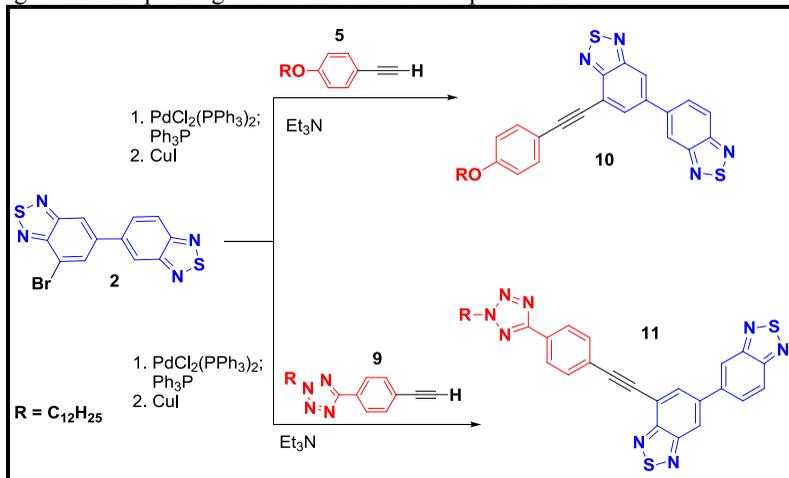


Fonte: [o autor, 2014]

Por fim, a unidade aceptora de elétrons foi unida a uma das

unidades doadoras, através de uma reação de acoplamento cruzado de Sonogashira, para formação dos compostos finais (10) e (11). A Figura 22 apresenta o esquema de síntese para formação dos compostos finais (10) e (11).

Figura 22 - Esquema geral de sínteses dos compostos finais.

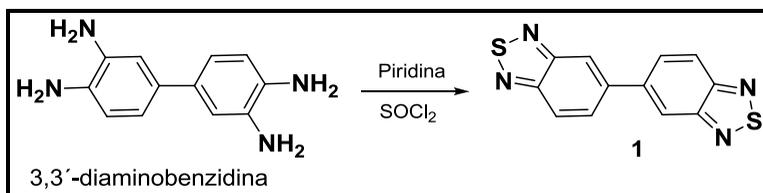


Fonte: [o autor, 2014]

## 5.2 SÍNTESE DA UNIDADE ACEPTORA (1) 5,5'-BIS[BENZO (1,2,5)TIADIAZOL]

A primeira etapa consistiu em realizar a síntese do intermediário (1) aceptor de elétrons, o heterociclo é composto por 2 unidades interligadas do sistema BTd. O intermediário (1) foi obtido a partir da reação entre o reagente de partida 3,3'-diaminobenzidina e Cloreto de Tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), o esquema geral para obtenção de heterocíclis BTd é ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Reação de formação do heterociclo BTd.

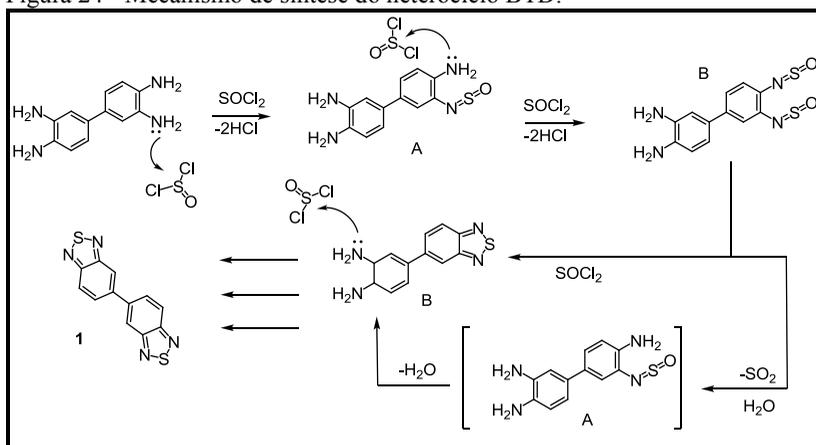


Fonte: [o autor, 2014]

O mecanismo de formação de heterocícos partindo-se de aminas ainda não é bem elucidado nem mesmo para sistemas com formação de apenas 1 heterocíco. Porém, sabe-se que existem 2 metodologias que fundamentam-se na mesma teoria de que o  $\text{SOCl}_2$ , aliado a uma base, trietilamina ou piridina são os responsáveis pela formação dos heterocícos. A base funciona como um agente aceitador para o  $\text{HCl}$  formado durante a reação.

O mecanismo proposto para a reação de formação do heterocíco Bi-BTD é apresentado na Figura 24, a reação passa por algumas possíveis etapas, dentre as quais o análogo (monocíclico) do intermediário B da Figura 24, já foi isolado e caracterizado por difração de raios-X.<sup>[76]</sup> Este intermediário é sensível a presença de água sendo rapidamente convertido ao composto (1) apenas com a umidade do ar.

Figura 24 - Mecanismo de síntese do heterocíco BTD.



Fonte: adaptado de [81]

Inicialmente para a formação do heterocíco, reproduziu-se a

metodologia de reação em meio básico (piridina),<sup>[24,77]</sup> onde adicionou-se lentamente  $\text{SOCl}_2$ , entretanto a metodologia acarretava em um produto de difícil purificação e baixos rendimentos.

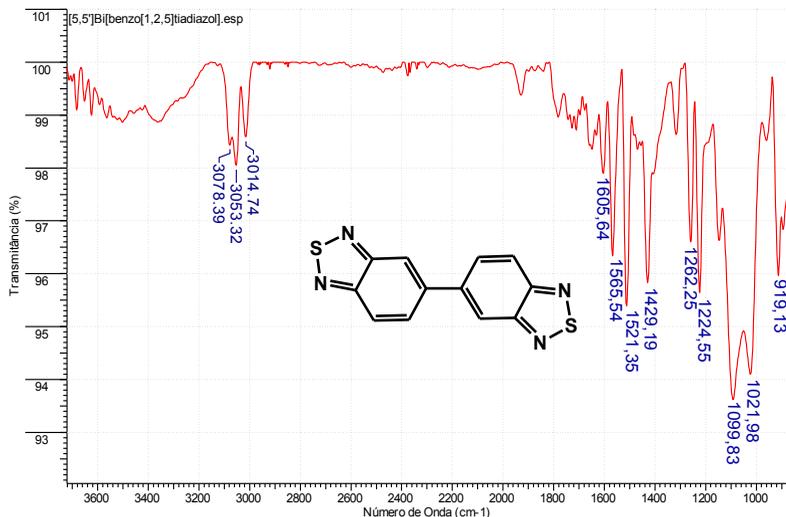
Posteriormente surgiu uma nova bibliografia que invertia solvente e reagente. Na rota proposta por Shanfeng Xue e colaboradores o grupo dissolveu a tetramina em cloreto de tionila e adicionou lentamente a piridina.<sup>[15]</sup> A alteração da rota sintética proporcionou melhora significativa do rendimento da reação, alcançando o patamar dos 80%.

Outro fator importante a ser citado é que a mudança da rota sintética proporcionou maior facilidade na separação e purificação do composto alvo. Uma vez que quando se utilizava a piridina como solvente, era necessária uma etapa de extração por solubilidade em funil de separação, o procedimento utilizava diclorometano para extrair a fase orgânica da água, que retinha os compostos inorgânicos. Tal procedimento fazia com que se formasse uma forte emulsão, o que dificultava a separação e reduzia significativamente o rendimento da reação.

O produto da reação levou a um sólido marrom, que foi acompanhado por CCD, observou-se que o produto podia ser arrastado por  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enquanto que a impureza ficava retida. Optou-se então por uma extração em funil de soxlet por 72h que após filtração, resultou em um sólido amarelo, com 80% de rendimento e ponto de fusão de  $244^\circ\text{C}$ .

O intermediário (1), foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ). A Figura 25 apresenta o espectro infravermelho do composto (1) 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol]. Onde observa-se desaparecimento do conjunto de bandas entre  $3387$  e  $3176\text{ cm}^{-1}$  característico da deformação axial da ligação N-H da tetramina, Pode-se observar também as bandas em  $3078$ ;  $3053$  e  $3014\text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação axial das ligações C-H do anel benzênico. Entre  $2000$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Em  $1605$ ;  $1565$ ;  $1521$  e  $1429\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em  $1262$  e  $1224\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em  $1099$  e  $1021\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de deformações axiais das ligações C=N e em  $919\text{ cm}^{-1}$  a banda características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H.

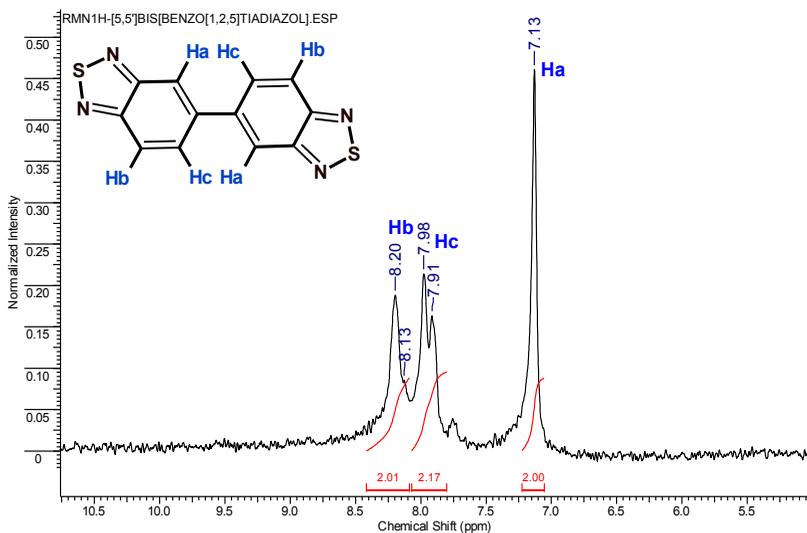
Figura 25 – Espectro IR em  $\text{CHCl}_3$  do composto intermediário (1).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 26 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do intermediário (1), observou-se 3 sinais, sendo em 8,20- 8,13 ppm, um dublete referente aos dois hidrogênios **Hb** equivalentes do sistema aromático. Em 7,98- 7,92 ppm um dublete referente aos dois hidrogênios **Hc** equivalentes do sistema aromático e em 7,13 ppm, um siglete referente aos dos 2 hidrogênios **Ha** equivalentes do sistema aromático. Comprovando a deprotonação das aminas e a formação do intermediário (1).

Figura 26 – Espectro RMN $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (1).

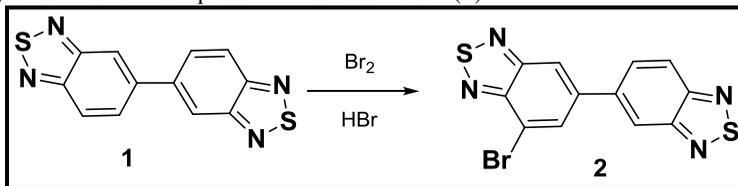


Fonte: [o autor, 2014]

### 5.2.1 Síntese do composto intermediário (2) 7-bromo-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol

O intermediário (2) foi obtido a partir de uma reação de halogenação entre o intermediário (1) e Bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) em meio ácido (HBr), o esquema geral para obtenção do brometo é ilustrado na Figura 27.

Figura 27 – Estrutura química do intermediário (2).



Fonte: [o autor, 2014]

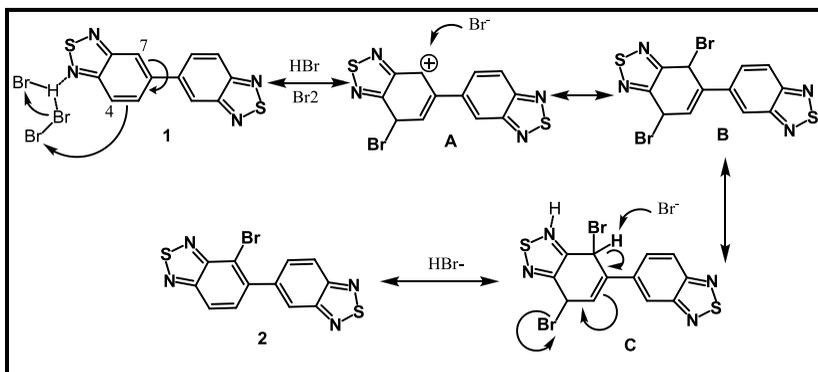
O benzeno e outros compostos aromáticos podem ser halogenados, em presença de  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  (ácidos de Lewis). Os anéis aromáticos, por serem estruturas ressonantes, possuem menor reatividade que alcenos e ciclenos. Por isso é necessário "potencializar"

essa carga formal do halogênio. Para isso, usa-se, por exemplo, o  $\text{AlCl}_3$ , que é um ácido de Lewis, e age recebendo um par de elétrons de um dos átomos do halogênio. A halogenação pode também ocorrer na cadeia lateral do composto aromático. No primeiro caso trata-se de um mecanismo radicalar onde o radical benzílico,  $\text{Ph-CH}_2\cdot$ , estabilizado por ressonância, é percorrido. Como se trata de um mecanismo em cadeia, essa reação é geralmente bastante rápida. Ao ser aplicado um excesso do halogênio, a reação não para no produto mono-halogenado, podendo continuar as substituições eletrofilicas nas demais posições desimpedidas, formando produtos dissustituídos, trissustituídos etc. [76]

A reação de síntese do composto (2) 7-bromo-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol, se deu através de uma reação de halogenação via adição de bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) do composto (1) 5,5'-Bis[benzo(1,2,5)tiadiazol]. Conforme representado no esquema abaixo, o Bi-BTD foi reagido em meio de  $\text{HBr}$  48 % e  $\text{Br}_2$ .

O mecanismo proposto para a reação é mostrado no esquema da Figura 28. Na primeira etapa ocorre uma adição eletrofilica na posição 7 de um dos núcleos do benzotiadiazol, onde o cátion  $\text{Br}^+$  é atraído pela dupla ligação do anel, com a entrada de 1 átomo de bromo na posição mais desimpedida, ocorre a liberação de um ânion  $\text{Br}^-$  e a formação de um carbocátion (A) que pela ressonância do sistema pode estabilizar-se em quaisquer das posições (7 ou 4). O íon liberado, ou o próprio ânion  $\text{Br}^-$  do ácido bromídrico, efetuam o ataque nucleofílico no carbocátion formado no núcleo do benzotiadiazol, levando à formação do intermediário instável, não aromático dibromado B. Após a primeira adição eletrofilica, ocorre a eliminação de  $\text{HBr}$  ao meio reacional devolvendo a aromaticidade ao sistema e formando o composto monobromado 2.

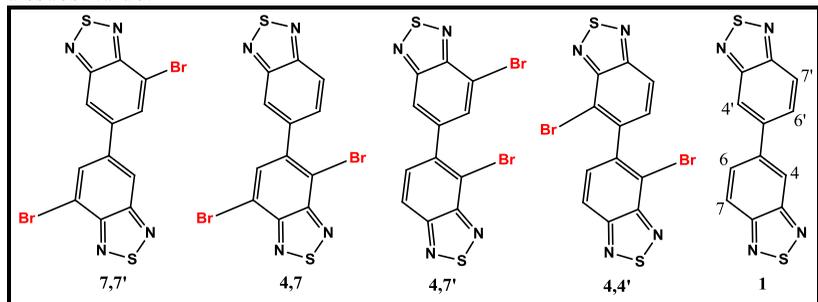
Figura 28 - Mecanismo de síntese do composto (2).



Fonte: [o autor, 2014]

Conforme relataram Shanfeng Xue e colaboradores, deve ser feito acompanhamento rigoroso por CCD, pois o aumento da concentração do monobromado pode levar ao início do processo de substituição do segundo átomo de bromo, o qual aconteceria segundo o mesmo mecanismo que o primeiro formando o conjunto de isômeros dibromados de difícil separação ilustrados na Figura 29. [15]

Figura 29 – Estruturas químicas do conjunto de isômeros formado pelo brometo dissustituído.



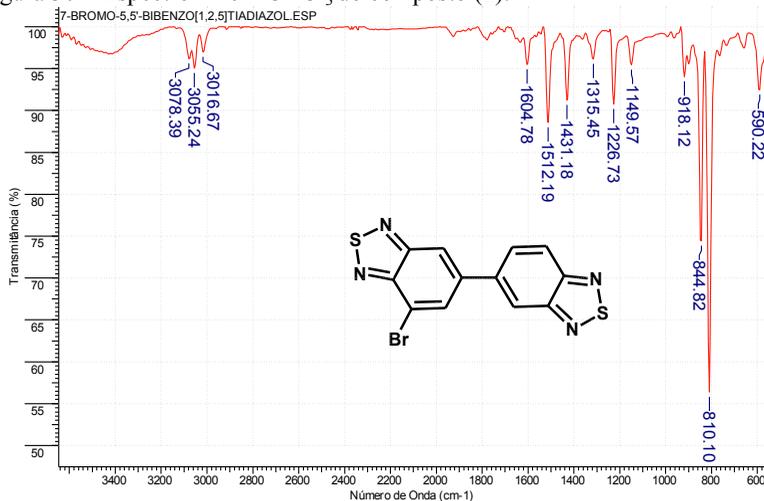
Fonte: [15]

Após a purificação por recristalização em diclorometano, foi obtido um sólido de cor avermelhada, com um rendimento de 60 % e ponto de fusão de 269 °C.

O composto foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ). A Figura 30 apresenta o espectro infravermelho do composto (2) 7-bromo-5,5'-

bibenzo[1,2,5]tiadiazol, onde observa-se as bandas em 3055; e 3016  $\text{cm}^{-1}$ , característica da deformação axial das ligações C-H da porção aromática do anel benzênico. Entre 2000 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Em 1604; 1512; 1431 e 1315  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em 1226 e 1149  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em 918, 844 e 810  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em 590  $\text{cm}^{-1}$  a banda característica das deformações axiais da ligação C-Br.

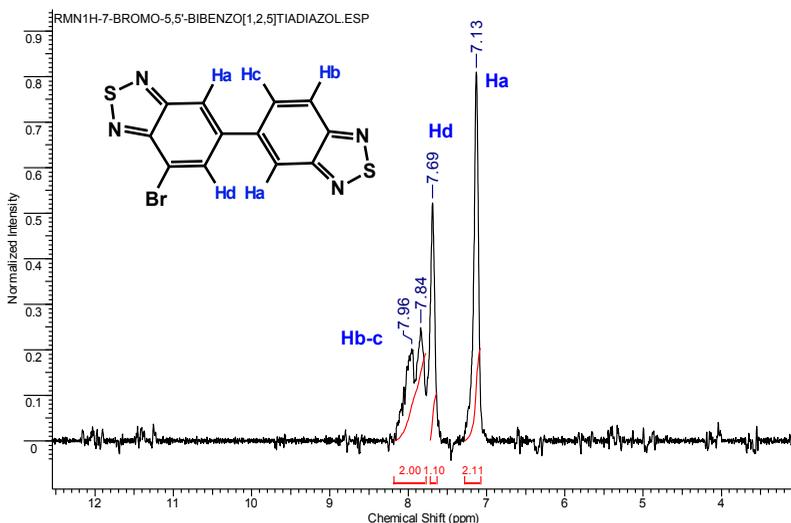
Figura 30 – Espectro IR em  $\text{CHCl}_3$  do composto (2).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), do intermediário (2), observou-se em 7,96- 7,94 ppm um dublete, referente a sobreposição dos sinais de 2 conjuntos de hidrogênios, Hb e Hc equivalentes do sistema aromático. Em 7,96 ppm tem-se um singlete referente ao sinal produzidos pelo hidrogênio Hd mais próximo do átomo de bromo. Em 7,13 ppm tem-se um siglete referente a uma sobreposição dos sinais produzidos pelos hidrogênios equivalentes Ha mais próximos do anel tiadiazol, comprovando a formação do brometo monossustituído 2.

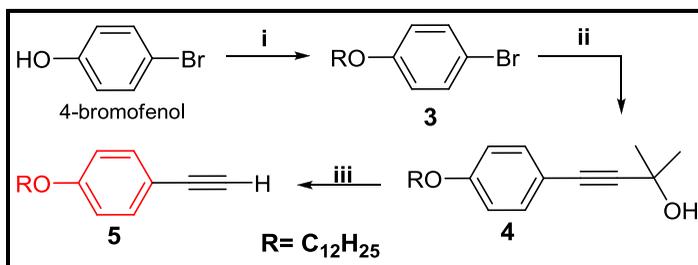
Figura 31 - Espectro RMN $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (2).



### 5.3 SÍNTESE DO ALCINO (5) 1-DODECILOXI-4-ETINIL-BENZENO

A síntese do alcino derivado do bromofenol se deu em 3 etapas conforme ilustrado na Figura 32. A rota sintética iniciou-se pela alquilação (i) do reagente de partida 4-bromofenol, com 1-bromododecano ( $C_{12}H_{25}Br$ ), para a formação do intermediário (3). Ao produto foi então acoplado à um alcinol através de uma reação de Sonogashira (ii), fornecendo o intermediário (4), que passa então por uma reação de desproteção (iii) através do tratamento com NaOH para fornecer o alcino (5) desejado.<sup>[77]</sup>

Figura 32 – Esquema de síntese do alcino (5) derivado do bromofenol.



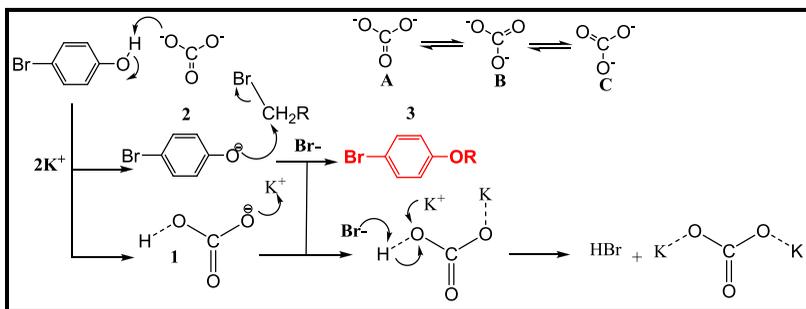
Fonte: [o autor, 2014]

### 5.3.1 Síntese do composto intermediário (3) 1-Bromo-4-dodeciloxi-benzeno

O intermediário (3) foi obtido a partir de uma reação de alquilação entre o reagente de partida 4-Bromofenol e o brometo 1-Bromododecano dissolvidos em Butanona.

A Figura 33 apresenta o mecanismo de formação, o íon carbonato deprotona a hidroxila do anel benzênico, formando o intermediário bicarbonato (1) e deixando o oxigênio com o par de elétrons (2). A espécie (2) é instável e coexiste apenas por um equilíbrio tautomérico, atuando ainda como um nucleófilo para uma reação  $SN_2$ . Onde um par de elétrons livres do oxigênio desloca o átomo de bromo do haleto de alquila ( $RCH_2-Br$ ). O carbono primário com hibridização  $sp^3$  ao qual ocorre a  $SN_2$  é um carbono deficiente de elétrons devido ao efeito causado pela eletronegatividade do átomo bromo. O resultado é a formação da ligação entre o carbono “um” da cadeia alquímica e o oxigênio do anel benzênico, formando o composto intermediário (3) e liberando o íon  $Br^-$ . O ânion brometo deprotona então o bicarbonato (1) liberando  $HBr$  e formando novamente o carbonato de potássio. O carbonato ao dissociar-se desencadeia então o processo de formação de novas moléculas. <sup>[77]</sup>

Figura 33 – Mecanismo de alquilação para formação do intermediário (3).

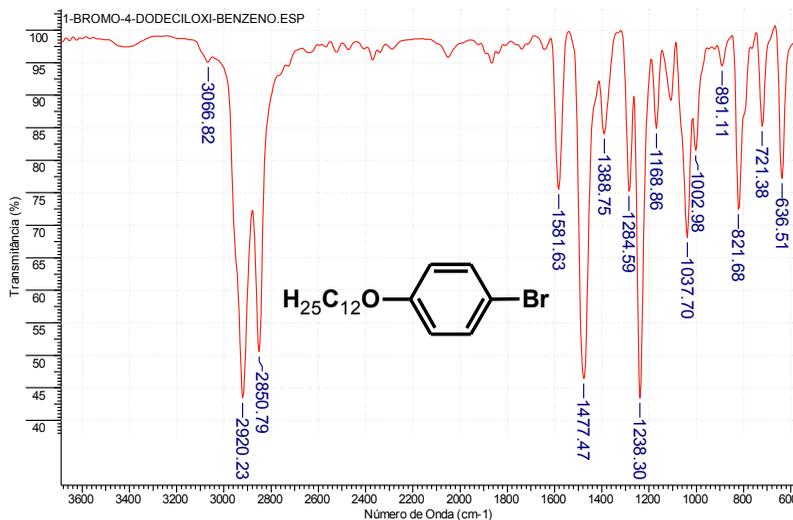


Fonte: [o autor, 2014]

Após a purificação por recristalização em etanol foi obtido um sólido branco em forma de cristais, com rendimento de 90 % e ponto de fusão de 35 °C. O intermediário (5) após sintetizado, foi caracterizado por espectroscopia de infra-vermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

A Figura 34 apresenta o espectro infravermelho do intermediário (3) 1-Bromo-4-dodeciloxi-benzeno, onde foi possível observar o desaparecimento do conjunto de bandas em 3356 cm<sup>-1</sup>, presentes no reagente de partida (bromofenol), característico da deformação axial provocada pela ligação O-H da hidroxila, ligada ao anel benzênico. Em 3066 cm<sup>-1</sup>, observa-se a banda característica de deformação axial da ligação C-H da porção aromática. Em 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup>, as bandas características das deformações axiais das ligações C-H da cadeia alifática (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). Entre 2000 e 1600 cm<sup>-1</sup> as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Em 1581; 1477 e 1388 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em 1284 e 1168 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em 1238 cm<sup>-1</sup> a banda característica de deformação axial assimétrica das ligações C-O-C. Em 1037 e 1002 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações axiais simétricas das ligações C-O-C. Em 891, 821 e 721 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em 636 cm<sup>-1</sup> a banda característica das deformações axiais da ligação C-Br.

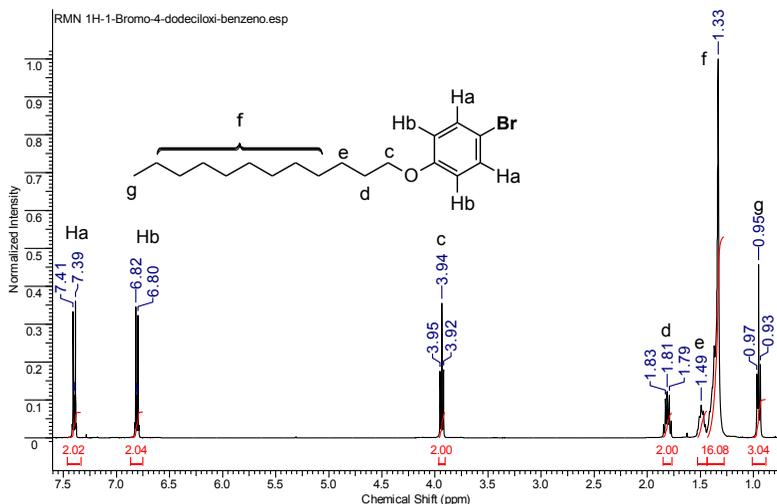
Figura 34 - Espectro IR em KBr do composto (3).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 35 apresenta o espectro RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto intermediário (3) podemos observar em 7,41- 7,39 e em 6,82- 6,80 ppm, dois dubletes referentes aos quatro hidrogênios do anel aromático, sendo o primeiro dublete, referente aos hidrogênios (**Ha**) mais distantes do oxigênio e o segundo dublete, referente aos hidrogênios (**Hb**) mais próximos do oxigênio. Em 3,94 ppm um triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao oxigênio, em 0,95 ppm o tripleto referente aos três hidrogênios da metila terminal e entre 1,83 e 1,33 ppm, observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula.

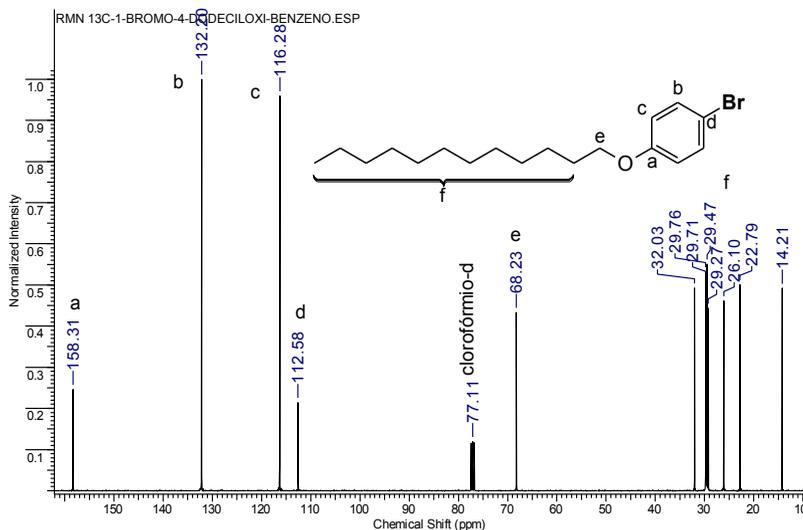
Figura 35 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (3).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 36 apresenta o espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) do intermediário (3), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos diferentes tipos de carbonos presentes na molécula. Observamos quatro sinais correspondente aos quatro tipos de carbonos  $\text{sp}^2$  (158, 132, 116 e 112 ppm). Um sinal do carbono  $\text{sp}^3$  ligado ao oxigênio (68 ppm) e os demais carbonos  $\text{sp}^3$  entre 32 e 14ppm da porção alquílica da molécula.

Figura 36 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (3).



Fonte: [o autor, 2014]

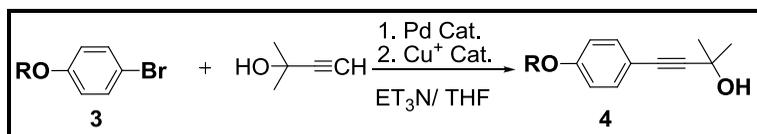
Através das análises dos espectros, comprovou-se a deprotonação da hidroxila ligada ao anel benzênico com a substituição da cadeia alquílica e formação do alcoxibenzeno (3) de interesse.

### 5.3.2 Síntese do composto intermediário (4) 4-(4-Dodeciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol

A formação do alquinoxil (4) se deu através de uma reação de Acoplamento de Sonogashira, entre o alcoxibenzeno (3) e o álcool terciário 2-metil-3-butin-2-ol fornecendo o alquinoxil desejado.

O acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara (ou simplesmente Acoplamento de Sonogashira) é um acoplamento cruzado, catalisado por Pd(0) e/ou Cu(I),<sup>[78]</sup> que promove reações de acoplamento do tipo  $C_{sp^2}-C_{sp}$  entre haletos de arila ou alquenila ou triflatos e alcinos terminais. Em geral, a reação pode ser descrita conforme o esquema da Figura 37.<sup>[79]</sup>

Figura 37 – Esquema de reação do Acoplamento de Sonogashira.



Fonte: [o autor, 2014]

A reação de Sonogashira é normalmente realizada utilizando-se um complexo de paládio com um ligante fosfano como catalisador, com ou sem a presença de uma quantidade catalítica de um sal de Cu(I) como co-catalisador e uma base (normalmente aminas) como solvente, sob condições homogêneas. Apesar de ser co-catalisador deste tipo de reação, o Cu(I) pode causar alguns efeitos negativos à reação: é difícil de ser recuperado e ainda pode gerar produtos de homoacoplamento (acoplamento glaser).<sup>[80]</sup> As reações de homoacoplamento podem ter seus riscos de ocorrência diminuídos se houver controle, como o uso de uma atmosfera redutiva e a adição lenta do alcino terminal.<sup>[79]</sup>

Reações sem a presença de Cu(I) podem ocorrer, até mesmo utilizando-se água como solvente.<sup>[81]</sup> Porém, normalmente há a necessidade que a reatividade dos haletos seja aumentada.

As bases mais utilizadas na reação podem ser aminas terciárias, outras aminas e até mesmo bases inorgânicas, sendo que devem ser empregadas em grande excesso ou inclusive como solventes, pois ajudam a promover a redução das espécies de Pd(II) a Pd(0).<sup>[79]</sup>

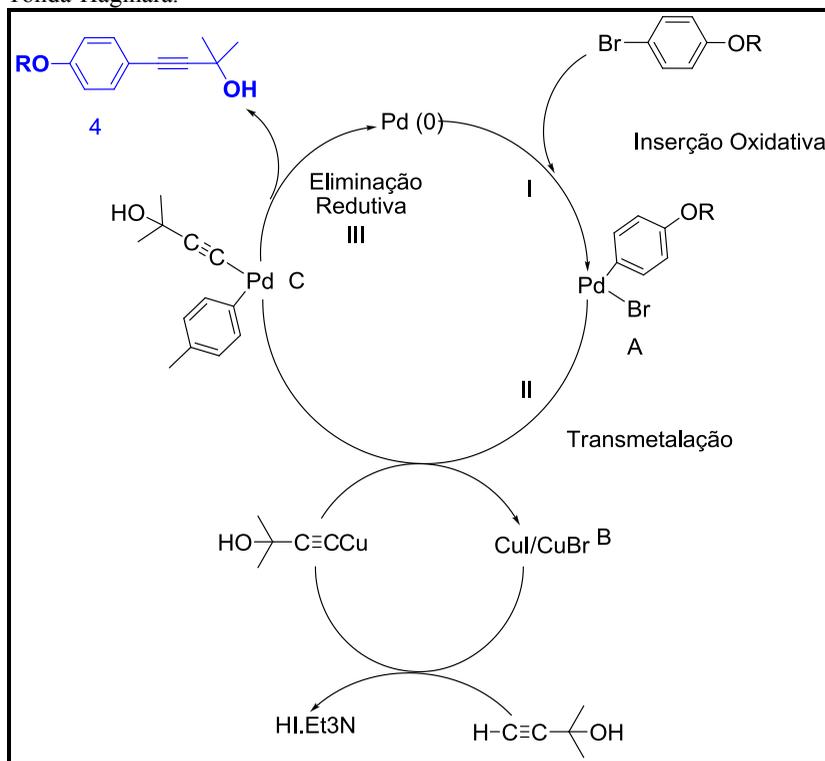
Vários tipos de catalisadores de paládio podem ser empregados, tais como: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ciclos com paládio, metalodendrímeros, piridinas e pirimidinas complexadas com paládio e até mesmo nanopartículas de paládio, entre outros. Entretanto, os mais tradicionais são os derivados de fosfanos. Normalmente, sais de paládio contendo cloro (como PdCl<sub>2</sub>) são escolhidos para a síntese dos catalisadores porque têm melhor desempenho nas reações devido as propriedades coordenantes do cloro não serem suficientemente fortes a ponto de estabilizarem o Pd(0), fazendo com que o catalisador ativo desta espécie seja formado mais facilmente.<sup>[79]</sup>

Outros metais além do paládio podem ter propriedades catalíticas nas reações de acoplamento de Sonogashira, tais como a prata e o níquel e, em alguns casos mais raros, o próprio Cu(I), porém o uso destes outros metais ainda é recente. Dentre as aplicações, pode-se citar a alquinição de arenos e heterocíclis, síntese de eninos, dieninos, inonas, sistemas carbocíclicos, heterocíclicos, produtos naturais,

moléculas eletro-ópticas e nanoestruturas, entre tantas outras. A reação apesar de muito conhecida, ainda não tem seu ciclo catalítico totalmente conhecido. [82]

O ciclo catalítico, apresentado na Figura 38 envolve uma sequência de etapas a partir do Pd(II), o qual é reduzido in situ a Pd(0). Em uma primeira etapa o Pd(0) sofre uma inserção oxidativa (I) onde o metal é oxidado de Pd(0) à Pd(II) e o “agente oxidante” (Ar-X) se adiciona ao metal. Numa segunda etapa ocorre o processo de transmetalção (II) e finalmente uma eliminação reductiva (III) regenera o Pd(II) à Pd(0). [78,83]

Figura 38 - Ciclo catalítico proposto para o Acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara.



Fonte: adaptado de [83]

O acoplamento de Sonogashira para a formação do composto (4)

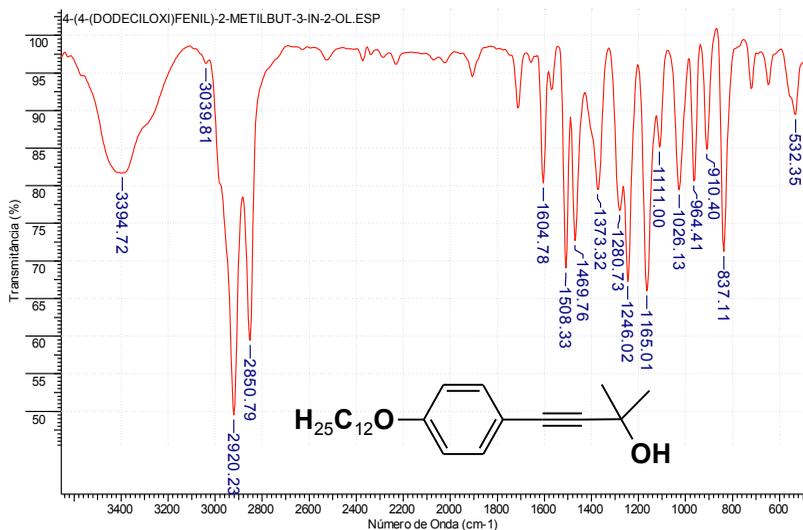
se deu através de um acoplamento cruzado, onde foi utilizado como catalizadores, a trifenilfosfina e o complexo de paládio bis(trifenilfosfina) paládio (II) diclorado ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ), na presença do sal Iodeto de Cobre (Cu(I)) como co-catalisador, dissolvidos em uma solução previamente seca de trietilamina: tetrahydrofurano (THF) na proporção 1:1 (v/v).

Após a purificação por coluna cromatográfica, foi obtido um sólido de cor laranja suave, com um rendimento de 85 % e ponto de fusão de 48 °C.

O intermediário (4) foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 39 apresenta o espectro infravermelho do intermediário (4) 4-(4-(dodeciloxi)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, onde foi possível observar o conjunto de bandas em  $3394\text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação axial da ligação O-H da hidroxila do álcool. Em  $3039\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a banda característica de deformação axial das ligações C-H da porção aromática. Em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , as bandas características das deformações axiais das ligações C-H da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao oxigênio. Entre  $2000$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Entre  $1604$  e  $1469\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em  $1373\text{ cm}^{-1}$  a banda característica das deformações angulares no plano da ligação O-H. Em  $1280$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em  $1246\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformação axial assimétrica das ligações C-O-C. Em  $1111$  e  $1026\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais simétricas das ligações C-O-C. Em  $910$  e  $837\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em  $532\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformações angulares fora do plano da ligação O-H.

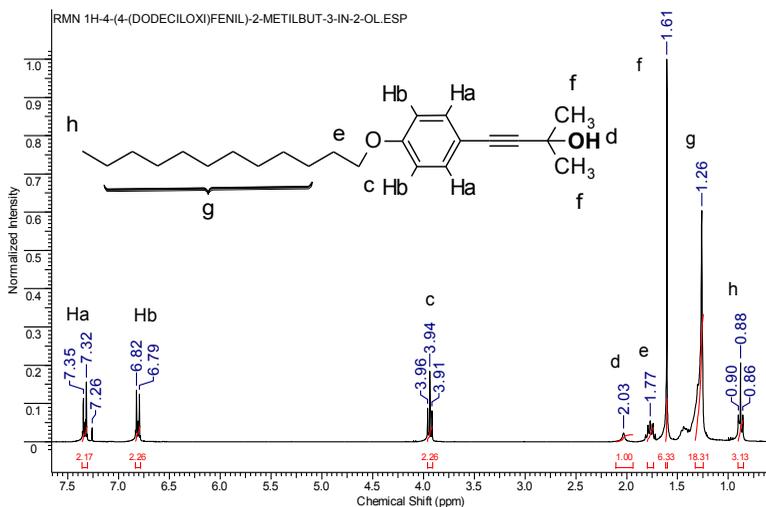
Figura 39 - Espectro IR em KBr do composto (4).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 40 apresenta o espectro RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), do composto intermediário 4, podemos observar em 7,35- 7,32 ppm e em 6,82- 6,79 ppm, dois dubletes referentes aos quatro hidrogênios do anel aromático, sendo o primeiro dublete referente aos hidrogênios (Ha), mais distantes do oxigênio e o segundo dublete referente aos hidrogênios (Hb), mais próximos do oxigênio. Em 3,94 ppm, observamos um triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao oxigênio e em 0,88 ppm um triplte referente ao 3 hidrogênios da metila terminal. Em 2,03 ppm, observamos um singlete referente ao hidrogênio da Hidroxila. Em 1,61 ppm observamos um singlete referente aos seis hidrogênios metílicos. Entre 1,77 e 1,26 ppm, observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula.

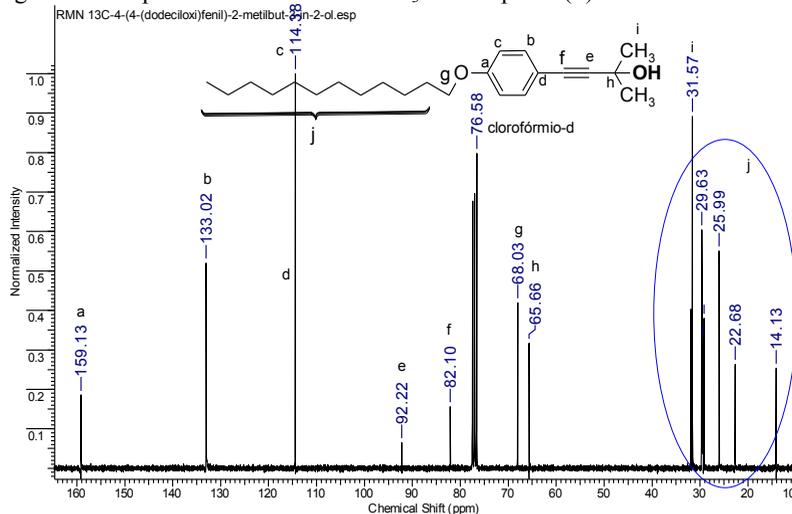
Figura 40 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (4).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 41 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) do intermediário (4), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos diferentes tipos de carbonos presentes na molécula. Observamos quatro tipos de carbonos  $\text{sp}^2$  (em 159,13, 133,02, 114,38 e 114,47 ppm). Observamos dois sinais em 92,22 e 82,10 ppm referentes aos carbonos  $\text{sp}$ , da tripla ligação. Observamos em 68,03 e 65,66 ppm os dois sinais referente aos carbonos  $\text{sp}^3$  ligados a oxigênio. Entre 31,57 e 14,13 ppm temos os sinais referentes aos demais tipos de carbonos  $\text{sp}^3$  da porção alquílica da molécula.

Figura 41 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (4).

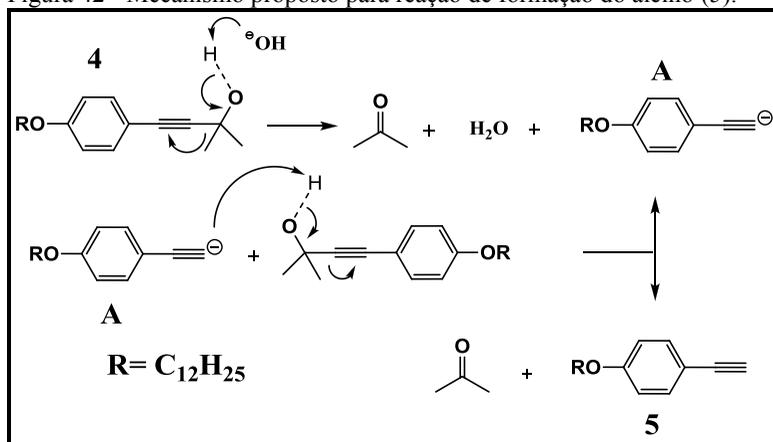


Fonte: [o autor, 2014]

### 5.3.3 Síntese do composto intermediário (5) 1-Dodeciloxi-4-etnil-benzeno

O alcino (5) foi preparado através de uma reação de desproteção do intermediário (4) com NaOH em tolueno para fornecer o alcino desejado. O NaOH foi utilizado apenas em quantidade catalítica, pois é apenas o iniciador do processo de desproteção. O mecanismo de reação pode ser observado na Figura 42. Inicia-se pela deprotonação da hidroxila do álcool terciário seguido de eliminação da acetona e formação do intermediário carbânion (A). Após a formação do primeiro intermediário carbânion (A), este atua como base para a deprotonação de mais moléculas do intermediário (4).<sup>[77]</sup>

Figura 42 - Mecanismo proposto para reação de formação do alcino (5).



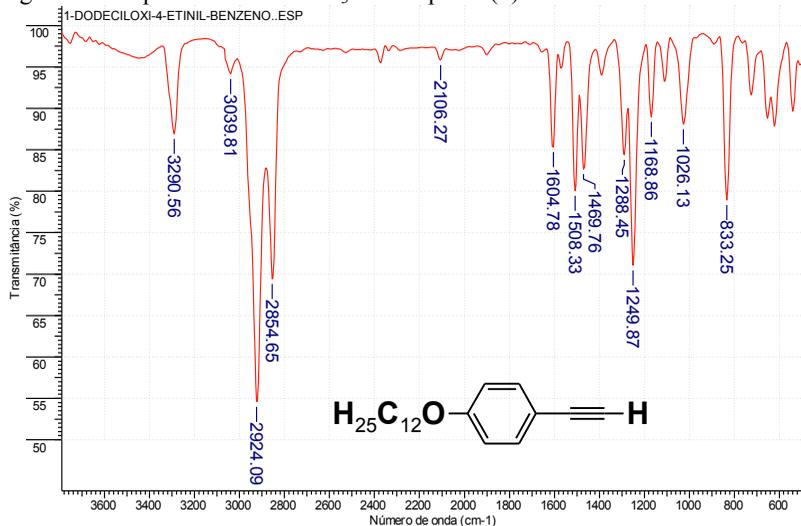
Fonte: [o autor, 2014]

Após a purificação por recristalização em etanol, foi obtido um sólido branco em forma de cristais, com um rendimento de 95 % e ponto de fusão de 31 °C. O Alcino (5) foi caracterizado por análises de espectroscopia de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ).

A Figura 43 apresenta o espectro infravermelho do intermediário (5) 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno, onde foi possível observar a banda em  $3290\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação axial da ligação C-H referente a ligação do alcino terminal. Em  $3039\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a banda característica de deformação axial das ligações C-H da porção aromática do anel benzênico. Observa-se em  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  as bandas características da deformação axial das ligações C-H da porção da cadeia alifática. Em  $2106\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda característica da deformação axial da ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Entre  $2000$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Entre  $1604$  e  $1469$  as bandas características das deformações axiais das ligações  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático. Em  $1288$  e  $1168\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em  $1249\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformação axial assimétrica das ligações C-O-C. Em  $1026\text{ cm}^{-1}$  a banda característica das deformações axiais simétricas das ligações C-O-C e em  $833\text{ cm}^{-1}$  a banda característica das deformações angulares fora do plano das ligações C-H. Por fim pode-se

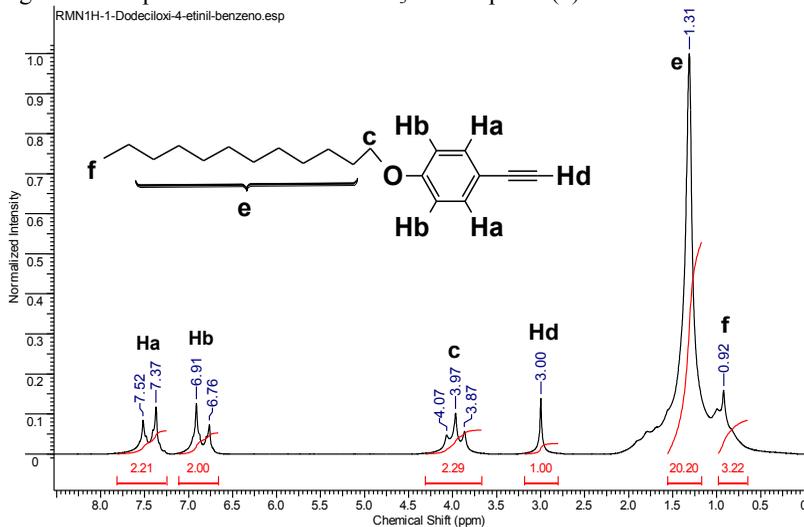
também ser observado o desaparecimento do conjunto de bandas em 3394, 1373 e 532  $\text{cm}^{-1}$ , características das deformações axiais e angulares da ligação O-H da hidroxila, existentes no alcinol (4), comprovando a desproteção do alquino e a formação do intermediário (5) 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno.

Figura 43 - Espectro IR em  $\text{CHCl}_3$  do composto (5).



A Figura 44 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), do composto intermediário 5, podemos observar em 7,52- 7,37 e em 6,91- 6,76 ppm, dois dubletes referentes a dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático, sendo o primeiro dublete referente aos hidrogênios (Ha), mais próximos da região acetilênica e o segundo dublete referente aos hidrogênios (Hb), mais próximos do oxigênio. Em 3,97 ppm um triplete referente aos 2 hidrogênios da metila ligada ao oxigênio. Em 3,00 ppm um singleto referente ao hidrogênio acetilênico (Hd). Entre 1,31 e 0,92 ppm, observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula. Comprovando assim a formação do alcino desprotegido (5) 1-Dodeciloxi-4-etinil-benzeno.

Figura 44 - Espectro RMN<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> do composto (5).

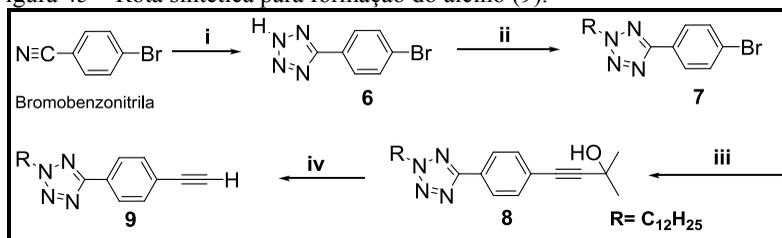


Fonte: [o autor, 2014]

#### 5.4 SÍNTESE DO ALCINO (9) 2-DODECIL-5-(4-ETINILFENIL)-2-TETRAZOL

A síntese do alcino derivado do bromobenzonitrila se deu em 4 etapas conforme ilustrado na Figura 45. A rota sintética inciou-se com a ciclização (i) do anel tetrazol, o produto (6) da reação foi alquilado, (ii) para a formação do intermediário (7). O produto foi acoplado com o alcinol através de uma reação de Sonogashira (iii), fornecendo o produto (8), que passa então por uma reação de desproteção (iv) através do tratamento com NaOH para fornecer o alcino (9) desejado. [25]

Figura 45 – Rota sintética para formação do alcino (9).

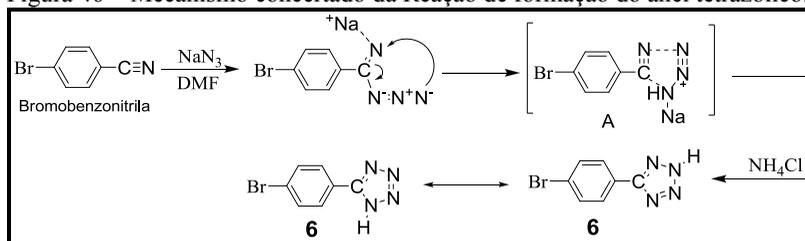


Fonte: adaptado [25]

### 5.4.1 Síntese do Composto intermediário (6) 5-(4-bromofenil)-tetrazol

O intermediário (6) foi obtido a partir da reação entre o reagente de partida 4-bromobenzonitrila e ázida de sódio. O mecanismo proposto para a reação por Finnegan pode ser observado na Figura 46. O mecanismo fundamenta-se que primeiramente ocorra um ataque nucleofílico do ânion ázida ( $N_3^-$ ), sobre o carbono do grupamento nitrila deficiente de elétrons, em virtude do efeito indutivo retirador de elétrons provocado pelo nitrogênio do grupo nitrila. Paralelamente o cátion  $Na^+$  produz no nitrogênio da nitrila uma deficiência de elétrons, contribuindo para a ocorrência da ciclização da iminoazida e formação do intermediário instável “A”, que em virtude do meio básico provocado pelo cloreto de amônio, faz com que converta-se rapidamente a uma das formas tautoméricas do composto (6). Aparentemente existe a formação de uma carga residual,  $\delta^+$ , sobre o átomo de carbono resultando em um aumento na velocidade reacional. [84-85]

Figura 46 – Mecanismo concertado da Reação de formação do anel tetrazólico.

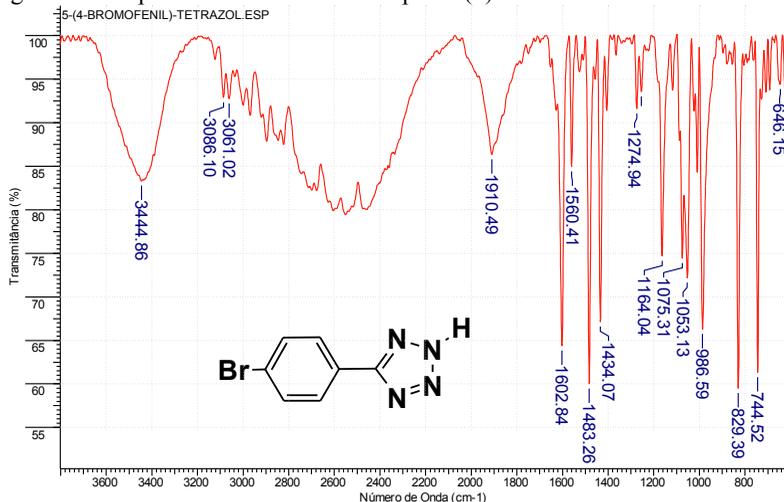


Fonte: [84-85]

Após a purificação por recristalização em etanol e água (1:1 v/v), foi obtido um sólido em forma de cristais de cor amarela, com um rendimento de 68 % e ponto de fusão de 259 °C. O intermediário (6) 5-(4-bromofenil)-tetrazol foi caracterizado por análises de espectroscopia de infra-vermelho.

A Figura 47 apresenta o espectro infravermelho do composto intermediário (6) 5-(4-bromofenil)-tetrazol, onde foi possível observar o conjunto de bandas entre 3000 à 1900  $\text{cm}^{-1}$  características das deformações axiais da ligação N-H o anel tetrazol protonado. O conjunto de bandas em 3444  $\text{cm}^{-1}$  características de deformação axial da ligação N-H do anel tetrazólico, em 3086 e 3061  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas características de deformação axial da ligação C-H do anel aromático. Em 1602 e 1560  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em 1483 e 1434  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações de azobenzenos *para (p)* substituídos. Em 1274 e 1254  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em 1075 e 1053  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características de deformação axial das ligações C=N. Em 829 e 744  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em 646  $\text{cm}^{-1}$  a banda característica das deformações axiais da ligação C-Br. Foi possível observar também o desaparecimento da banda na região de 2200 à 2260  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação axial da ligação C $\equiv$ N existente no do reagente de partida 4-bromobenzonitrila. Comprovando a ocorrência da ciclização do anel tetrazol e a formação do composto (6) 5-(4-bromofenil)-tetrazol.

Figura 47 – Espectro IR em KBr do composto (6).

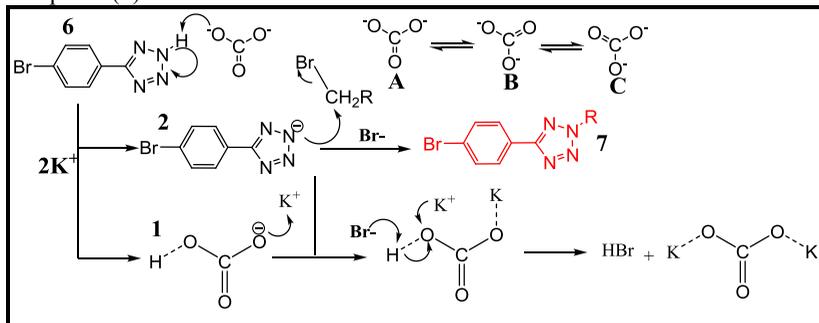


Fonte: [o autor, 2014]

#### 5.4.2 Síntese do Composto (7) 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol

O composto (7) foi sintetizado através de uma reação de alquilação do intermediário (6) pelo brometo de alquila, bromododecano ( $C_{12}H_{25}Br$ ), na presença de carbonato de potássio em acetona e refluxo de 44 horas, cujo mecanismo de reação pode ser observado na Figura 48. No mecanismo proposto, o íon carbonato deprotona o anel tetrazol do composto (6), formando o intermediário bicarbonato (1) e deixando o nitrogênio com o par de elétrons (2). A espécie (2) é instável e coexiste apenas por um equilíbrio tautomérico, atuando ainda como um nucleófilo para uma reação  $SN_2$ . Onde um par de elétrons livres do nitrogênio da espécie (2), desloca o átomo de bromo do haleto de alquila ( $RCH_2-Br$ ). O carbono primário, com hibridização  $sp^3$ , ao qual ocorre a  $SN_2$  é um carbono deficiente de elétrons devido ao efeito indutivo retirador de elétrons, causado pela alta eletronegatividade do átomo bromo. O resultado é a formação da ligação entre o carbono “um” da cadeia alquílica e o nitrogênio do anel tetrazólico, formando o composto intermediário (7) e liberando o íon  $Br^-$ . O ânion brometo deprotona então o bicarbonato (1) liberando  $HBr$  e formando novamente o carbonato de potássio. O carbonato ao dissociar-se desencadeia então um novo processo para formação de mais moléculas. [25]

Figura 48 – Mecanismo proposto para reação de alquilação para formação do composto (7).

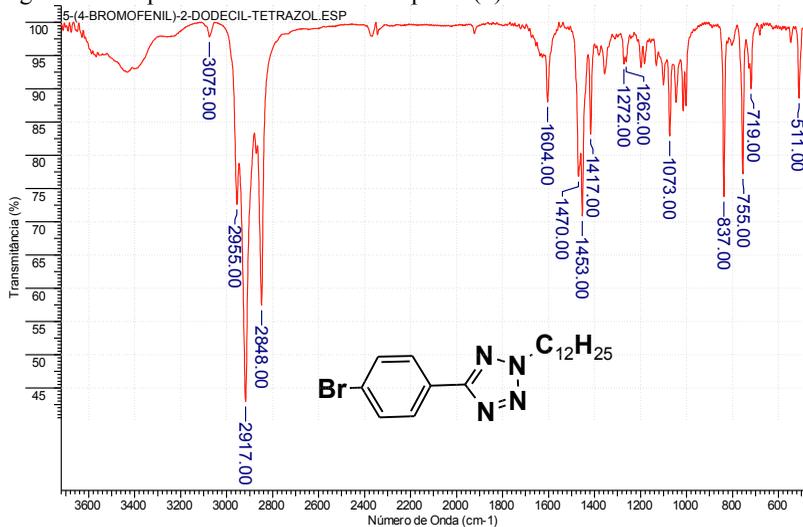


Fonte: adaptado <sup>[25]</sup>

Após a purificação por recristalização em etanol, foi obtido um sólido branco em forma de cristais, com um rendimento de 79 % e ponto de fusão de 54 °C. O intermediário (7) 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol foi caracterizado por análises de espectroscopia de infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

A Figura 49 apresenta o espectro infravermelho do composto intermediário (7) 5-(4-bromofenil)-2-dodecil-tetrazol, onde foi possível observar o desaparecimento do conjunto de bandas entre 3000 a 1900 cm<sup>-1</sup>, presentes no composto (6), característico da deformação axial provocada pela protonação do nitrogênio (N<sup>+</sup>-H) do anel tetrazol. Além do que observa-se também o surgimento das bandas em 2955, 2917 e 2848 cm<sup>-1</sup>, características da deformação axial das ligações C-H da cadeia alifática (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). Em 1604 cm<sup>-1</sup> a banda características das deformações axiais das ligações C=C. Entre 1470 e 1417 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações de azobenzenos *para* (*p*) substituídos. Em 1272 e 1262 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em 1073 as bandas características de deformação axial das ligações C=N. Entre 837 e 719 cm<sup>-1</sup> as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em 511 cm<sup>-1</sup> a banda característica das deformações axiais da ligação C-Br.

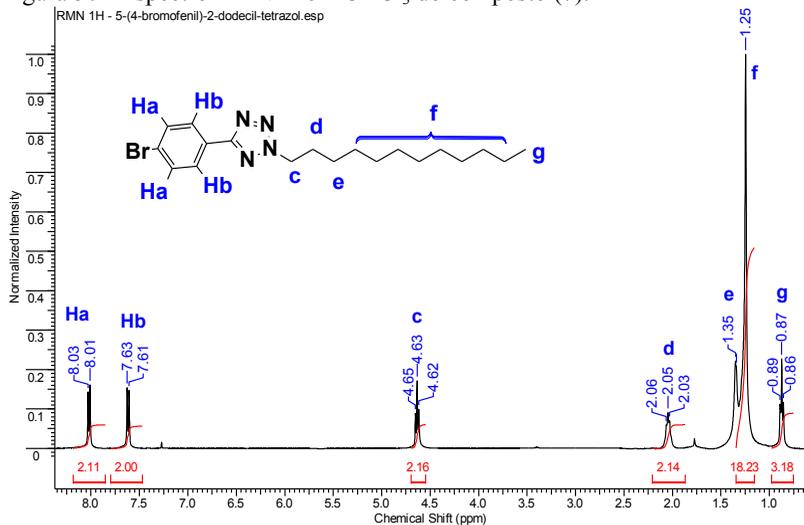
Figura 49 – Espectro IR em KBr do composto (7).



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 50 apresenta o espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto intermediário 7, podemos observar em 8,03 - 8,01ppm e em 7,63- 7,61ppm, dois dubletes referentes aos quatro hidrogênios do anel aromático, sendo o primeiro dublete referente aos 2 hidrogênios (Ha), mais distantes da região tetrazólica e o segundo dublete referente aos 2 hidrogênios (Hb), mais próximos do anel tetrazol. Em 4,63 ppm observamos um 3 triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao anel tetrazólico. Em 0,87 ppm o triplete referente aos três hidrogênios da metila terminal da cadeia alquílica e entre 2,06 e 1,25 ppm observamos os demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula. Comprovando desta forma a deprotonação do anel tetrazólico, com a substituição pela cadeia alquílica e formação do composto intermediário (7).

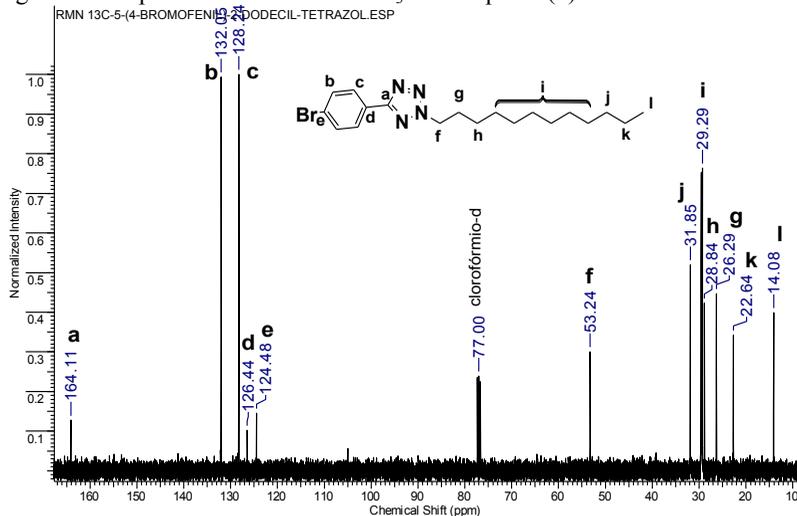
Figura 50 - Espectro RMN<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> do composto (7).



Fonte: [o autor, 2014]

No espectro de RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz) (Figura 51) do intermediário (7), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos diferentes tipos de carbonos presentes na molécula. Observamos cinco tipos de carbonos sp<sup>2</sup> (em 164,11; 132,05; 128,20; 126,44 e 124,48 ppm). Observamos em 53,24 ppm o sinal referente ao carbono sp<sup>3</sup> ligado ao anel tetrazólico e entre 31,05 e 14,08 ppm observamos os sinais referentes aos demais tipos de carbonos sp<sup>3</sup> da porção alquílica da molécula.

Figura 51 - Espectro RMN<sup>13</sup>C em CDCl<sub>3</sub> do composto (7).



### 5.4.3 Síntese do Composto (8) 4-(4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol

A formação do alquínol (8) se deu através de uma reação de Acoplamento de Sonogashira, do brometo (7) com o álcool 2-metil-3-butin-2-ol fornecendo o alquínol desejado.

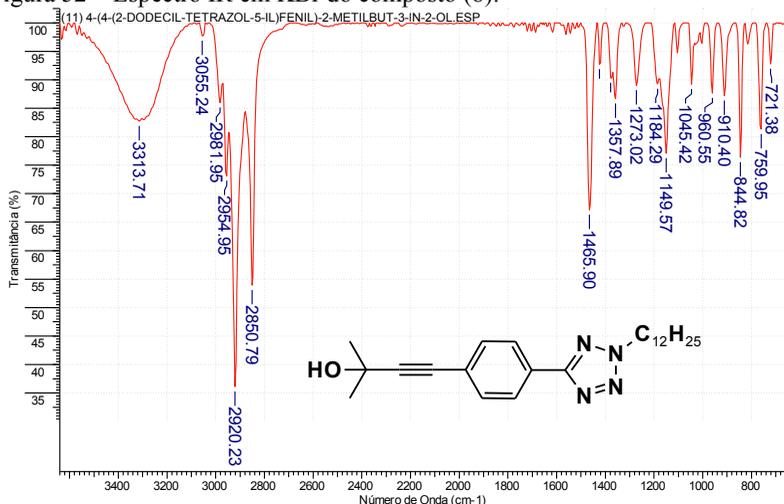
O Acoplamento de Sonogashira) para a formação do composto (8) foi um acoplamento cruzado, onde foi utilizado como catalizadores, a trifetilfosfina e o complexo de Paládio Bis(trifetilfosfina)paládio(II) diclorado (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), na presença do sal Iodeto de Cobre (Cu(I)) como co-catalisador, dissolvidos em uma solução previamente seca de trietilamina: Tetrahidrofurano (THF) na proporção 1:1(v/v).<sup>[78,79]</sup> Após a purificação por coluna cromatográfica, foi obtido um sólido de cor laranja, com um rendimento de 96 % e ponto de fusão de 65 °C.

O mecanismo de formação do composto (8) seguiu o mesmo procedimento de formação do composto (4), e pode ser visualizado na Figura 38 da página 84.

O intermediário (8) 4-(4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, após sintetizado foi caracterizado por análises de espectroscopia de infra-vermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

A Figura 52 apresenta o espectro infravermelho do composto intermediário (8) 4-(4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, onde foi possível observar a banda característica em  $3313\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação axial da ligação O-H da hidroxila, comprovando que ocorrera a reação de Sonogashira com o acoplamento no alcinol. Em  $3055\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a banda característica de deformação axial das ligações C-H do sistema aromático e por fim as bandas em  $2981$ ,  $2954$ ,  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , características da deformação axial das ligações C-H da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao anel tetrazólico. Entre  $2000$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Em  $1465\text{ cm}^{-1}$  a banda características das deformações axiais das ligações C=C. Em  $1357\text{ cm}^{-1}$  a banda característica das deformações angulares no plano da ligação O-H. Entre  $1273$  e  $1149\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em  $1045$  as bandas características de deformação axial das ligações C=N. Em  $960$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares assimétricas dos grupos de ligações C-H das metilas terminais. Entre  $844$  e  $759\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H e em  $721\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformações angulares fora do plano da ligação O-H.

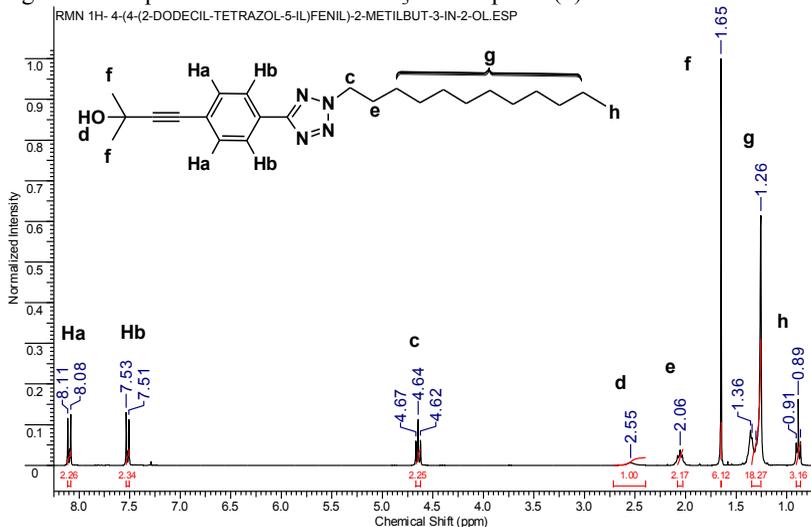
Figura 52 – Espectro IR em KBr do composto (8).



Fonte: [o autor, 2014]

Pela análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 53), do composto intermediário (8), podemos observar em 8,11-8,08 ppm e em 7,53- 7,51 ppm, dois dubletes referentes aos sinais dos quatro hidrogênios do anel aromático, sendo o primeiro referente ao conjunto de hidrogênios equivalentes (Ha) mais próximos da parte acetilênica e o segundo dublete referente ao conjunto de hidrogênios equivalentes (Hb) mais próximos do anel tetrazol. Em 2,55 ppm um singlete referente ao sinal do hidrogênio da Hidroxila. Em 1,65 ppm observamos um singlete referente ao sinal dos seis hidrogênios metílico, em 4,64 ppm um triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao anel tetrazol. Entre 2,06 e 0,86 ppm observamos os demais hidrogênios da molécula.

Figura 53 - Espectro RMN $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (8) .

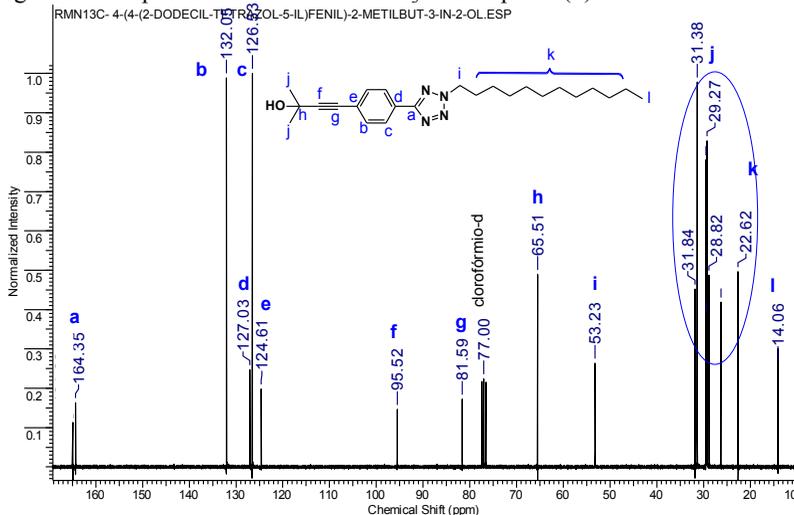


Fonte: [o autor, 2014]

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) (Figura 54) do intermediário (8), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos diferentes tipos de carbonos presentes na molécula. Observamos cinco tipos de carbonos  $\text{sp}^2$  (em 164,35; 132,05; 127,03; 126,50 e 124,61 ppm). Observamos dois sinais em 95,52 e 85,59 ppm referentes aos carbonos  $\text{sp}$ , da tripla ligação. Observamos em 65,51 e 53,23 ppm os sinais referentes aos carbonos ligados respectivamente ao oxigênio e ao nitrogênio. Entre 31,84 e 14,06 ppm temos os sinais

referentes aos demais tipos de carbonos  $sp^3$  da porção alquílica da molécula.

Figura 54 – Espectro RMN  $^{13}C$  em  $CDCl_3$  do composto (8)

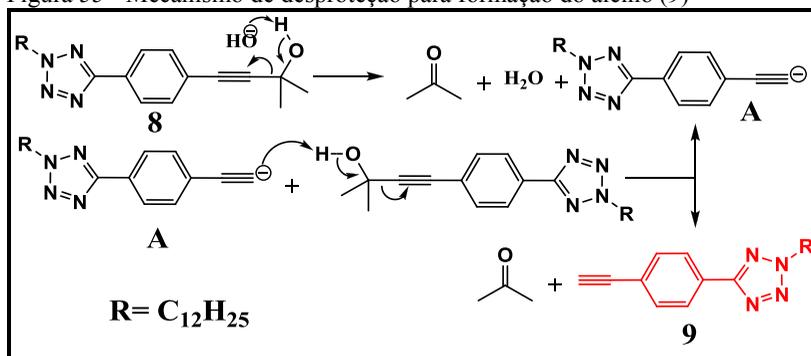


Fonte: [o autor, 2014]

#### 5.4.4 Síntese do Composto (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol

A formação do intermediário (9) se deu através de uma reação de desproteção do intermediário (8) por NaOH em tolueno por 4 horas de refluxo seguido da destilação da acetona formada, conforme o mecanismo proposto (Figura 55). A reação inicia-se pela deprotonação da hidroxila do álcool terciário seguido de eliminação da acetona e formação de um intermediário carbânion (A), com a formação do primeiro intermediário carbânion (A), este atua como base para a deprotonação para a formação de mais moléculas do intermediário(9).<sup>[35,77]</sup>

Figura 55 - Mecanismo de desproteção para formação do alcino (9)



Fonte: adaptado de <sup>[35,77]</sup>

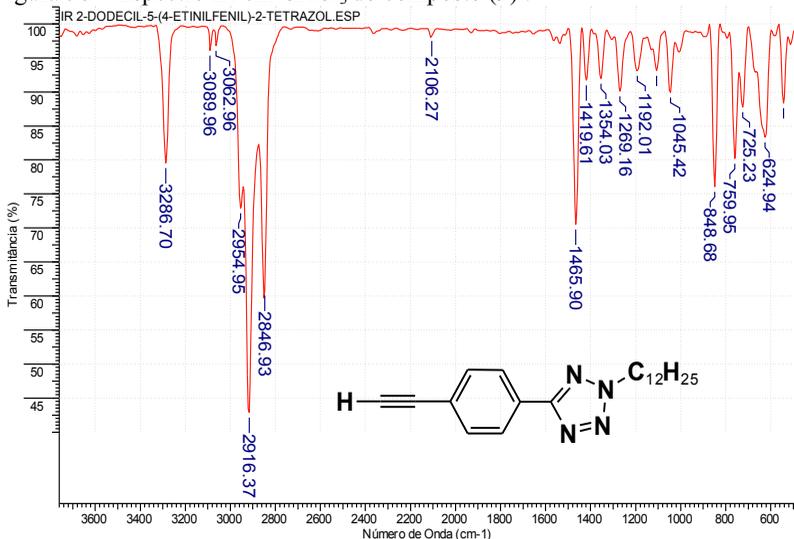
Após a purificação por coluna cromatográfica, foi obtido um sólido de cor branca em forma de cristais, com um rendimento de 89 % e ponto de fusão de 57 °C.

O intermediário (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol, foi caracterizado por análises de espectroscopia de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$ ).

A Figura 56 apresenta o espectro infravermelho do composto intermediário (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol, onde foi possível observar em  $3286\text{ cm}^{-1}$  a banda características de deformação axial da ligação C-H referente a ligação entre o carbono de hibridização sp e o hidrogênio terminal. As bandas entre  $2954$ ,  $2916$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$ , características das deformações axiais das ligações C-H da porção alifática ( $C_{12}H_{25}$ ) ligada ao anel tetrazólico. Em  $3089$  e  $3062\text{ cm}^{-1}$ , observou-se as bandas características das deformações axiais das ligações C-H da porção aromática da anel benzênico. Em  $2106\text{ cm}^{-1}$  observou-se a banda característica da deformação axial da ligação  $C\equiv C$ . Entre  $2000$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Em  $1465$  e  $1419\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações  $C=C$ . Entre  $1354$  e  $1192\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em  $1045$  as bandas características de deformação axial das ligações  $C=N$  e entre  $848$  e  $624\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H. Por fim, pôde também ser observado o desaparecimento das bandas em  $3313\text{ cm}^{-1}$ , características das

deformações axiais da ligação O-H da hidroxila, existentes para o seu precursor, o composto intermediário (8), comprovando a desproteção do alcinol e a formação do intermediário (9).

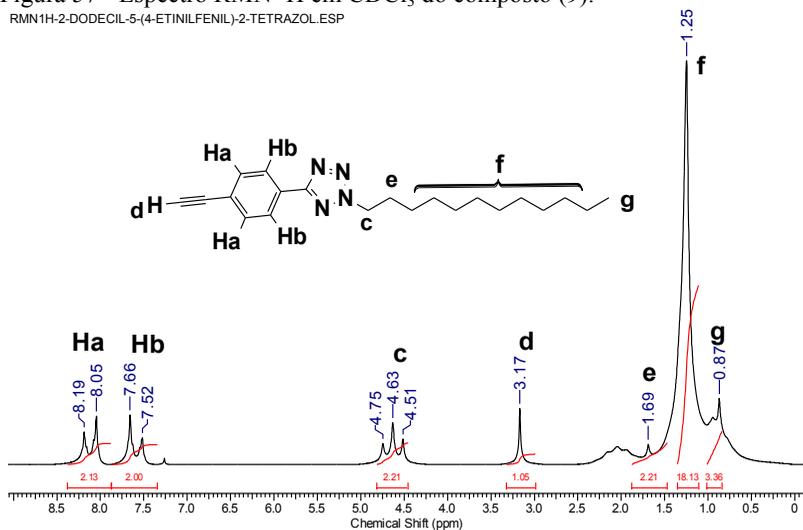
Figura 56 – Espectro IR em  $\text{CHCl}_3$  do composto (9).



Pela análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 57), do composto intermediário (9), podemos observar em 8,19- 8,05 ppm e em 7,66- 7,52 ppm, dois dubletes referentes aos sinais de dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático, sendo o primeiro referente aos hidrogênios mais próximos da região acetilênica (Ha) e o segundo referente aos hidrogênios mais próximos do anel tetrazol (Hb). Entre 4,63 ppm um triplete referente aos 2 hidrogênios do grupo metila ligado ao anel tetrazol. Em 3,17 ppm um singleto referente ao hidrogênio acetilênico e entre 1,69 e 0,87 ppm, observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula. Comprovando assim a formação do alcinol desprotegido (9) 2-dodecil-5-(4-etinilfenil)-2-tetrazol.

Figura 57 - Espectro RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (9).

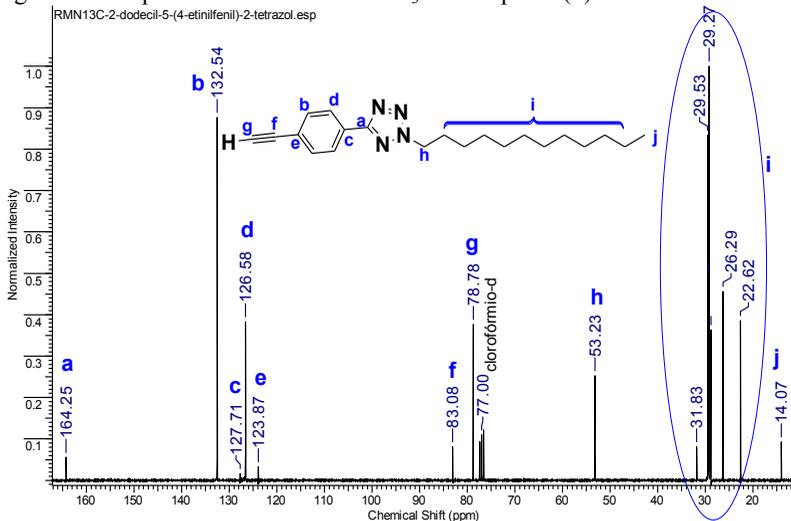
RMN1H-2-DODECIL-5-(4-ETINILFENIL)-2-TETRAZOL.ESP



Fonte: [o autor, 2014]

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) (Figura 58) do intermediário (9), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos diferentes tipos de carbonos presentes na molécula. Observamos cinco tipos de carbonos  $\text{sp}^2$  (em 164,25; 132,54; 127,71; 126,58 e 123,87 ppm). Observamos dois sinais em 83,08 e 78,78 ppm referentes aos carbonos  $\text{sp}$ , da tripla ligação. Observamos em 53,23 ppm o sinal referente ao carbono  $\text{sp}^3$  ligado ao nitrogênio. Entre 31,83 e 14,07 ppm observamos os sinais referentes aos demais tipos de carbonos  $\text{sp}^3$  da porção alquílica da molécula.

Figura 58 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto (9).

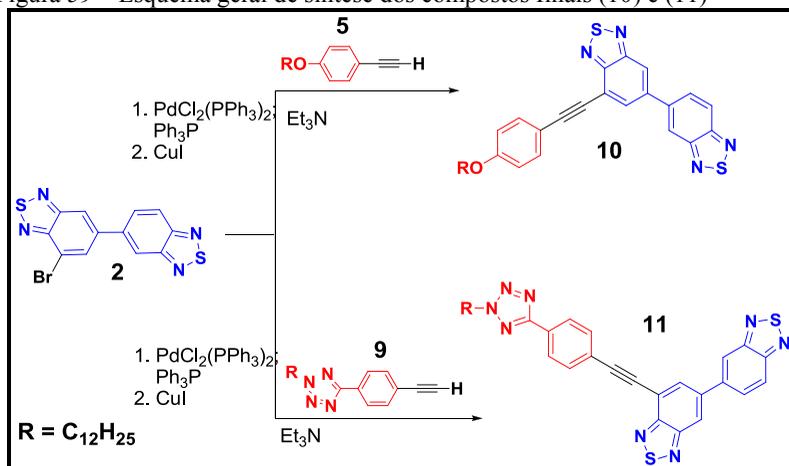


Fonte: [o autor, 2014]

## 5.5 SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS (10) E (11) 7-{[4-(DODECIL-R)FENIL]ETINIL} -5,5'-BIBENZO[1,2,5]TIADIAZOL

A reação de formação dos compostos finais (10) e (11) se deram por uma reação de acoplamento de Sonogashira, segundo mecanismo idêntico ao da formação do composto (6) já descrito na Figura 38 (página 84). O Acoplamento de Sonogashira para a formação dos compostos Finais (10) e (11) foi um acoplamento do tipo cruzado, entre o brometo monossustituído (2) e os alcinos desprotegidos (5 e 9) onde foram utilizado como catalizadores, a trifenilfosfina e o complexo de Paládio Bis(trifenilfosfina)paládio(II)diclorado ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ), na presença do sal Iodeto de Cobre ( $\text{Cu(I)}$ ) como co-catalisador, dissolvidos em uma solução previamente seca de trietilamina, o esquema geral de síntese pode ser observado na Figura 59. <sup>[78,79]</sup>

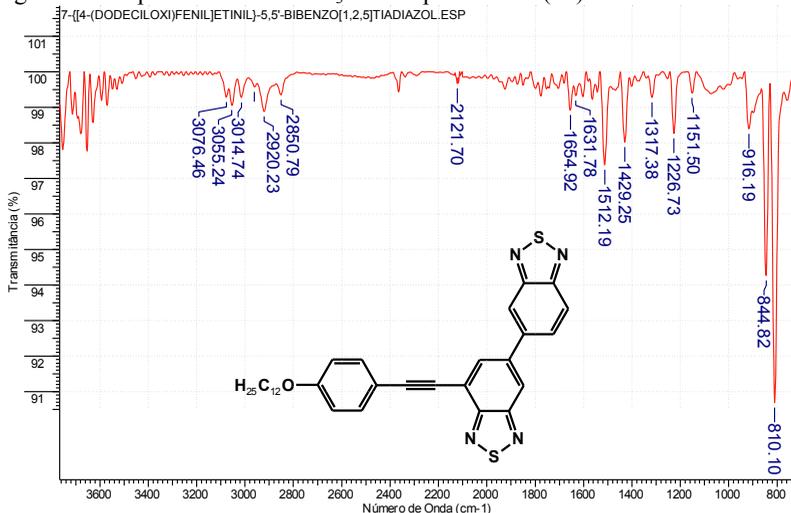
Figura 59 – Esquema geral de síntese dos compostos finais (10) e (11)



Fonte: [o autor, 2014]

Os Compostos finais foram caracterizados por análises de espectroscopia de infra-vermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ).

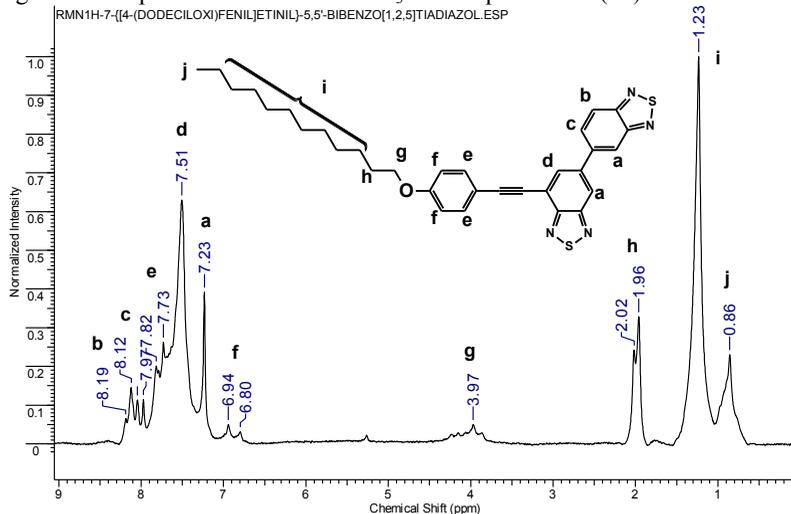
A Figura 60 apresenta o espectro infravermelho do composto Final (10) 7-{{4-(dodeciloxi)fenil}etininl}-5,5'-bibenzo[1,2,5]tiadiazol, onde foi possível observar o desaparecimento da banda em  $3290\text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação axial da ligação C-H presente no alcino terminal do composto intermediário (5). Em  $3076$ ,  $3055$  e  $3014\text{ cm}^{-1}$ , observa-se o conjunto de bandas características das deformações axiais das ligações C-H da porção aromática dos 3 anéis benzênicos existentes na molécula. Observa-se em  $2960$ ,  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  o conjunto de bandas características da deformação axial das ligações C-H da porção da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao oxigênio. Em  $2121\text{ cm}^{-1}$  a banda característica da deformação axial da ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Entre  $2000$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Entre  $1654$  e  $1429\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações axiais das ligações C=C. Em  $1226$  e  $1151\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H e entre  $916$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H, comprovando que ocorreria o acoplamento do alcino pela reação de Sonogashira, e a formação do composto final (10) 7-{{4-(dodeciloxi)fenil}etininl}-5,5'-bibenzo[1,2,5] tiadiazol.

Figura 60 - Espectro IR em CHCl<sub>3</sub> do composto Final (10)

Fonte: [o autor, 2014]

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Figura 61), do composto final (10), podemos observar em 7,23 e 7,51 ppm dois singletes referente aos hidrogênios (a; d) dos sistemas aromáticos ligados ao tiadiazol. Entre 8,19- 6,80 ppm observamos uma aglutinação do conjunto de sinais referentes aos dubletes dos hidrogênios dos sistemas aromáticos. Em 3,97 ppm um triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao oxigênio. Entre 2,02 e 0,86 ppm observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula.

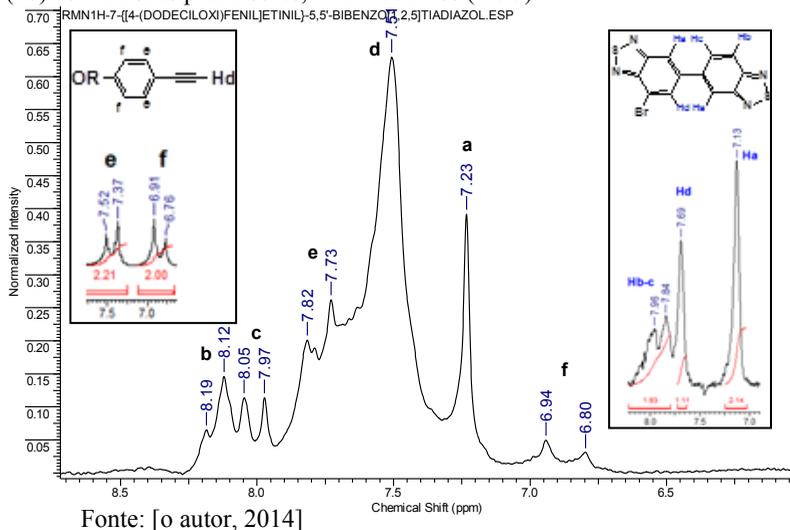
Figura 61 - Espectro RMN<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> do composto final (10)



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 62 apresenta uma comparação entre os espectros RMN<sup>1</sup>H, do composto final 10 e seus precursores, os intermediários (2 e 5), onde observou-se a presença de todos os sinais produzidos pelos hidrogênios aromáticos dos diferentes ambientes químicos aos quais se encontravam. Podemos observar em 7,82- 7,73 ppm e em 6,94- 6,80 ppm, dois dubletes referentes aos sinais dos dois conjuntos de hidrogênios (e; f) equivalentes do sistema aromático oriundos do intermediário (5), em 8,05- 7,97 ppm e em 8,19- 8,12 ppm, dois dubletes referentes aos sinais dos dois hidrogênios (b; c) do sistema aromático oriundos do intermediário (2). Comprovando o acoplamento do alcino desprotegido (5) ao brometo (2) através da reação de Sonogashira para formação do composto final (10) 7-{[4-(dodeciloxi)fenil]etinil}-5,5'-bibenzo [1,2,5] tiadiazol.

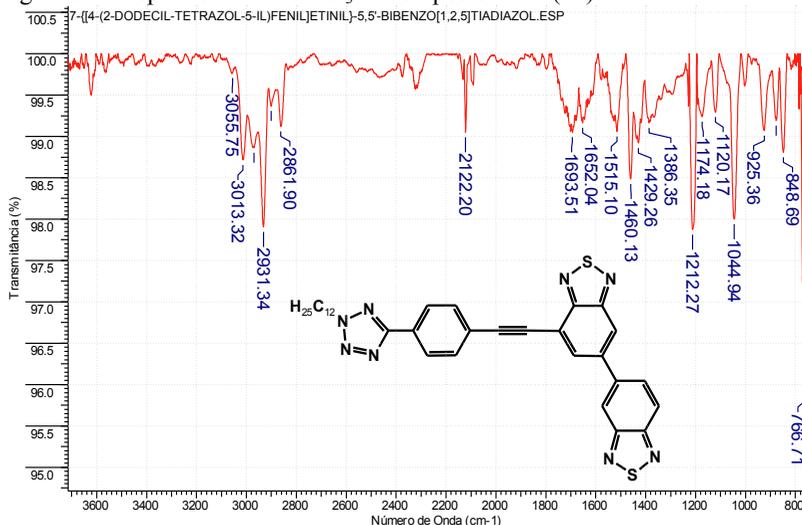
Figura 62 – Comparação dos espectros RMN<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> do composto final (10) com de seus precursores, intermediários (2 e 5).



A Figura 63 apresenta o espectro infravermelho do composto final (11) 7-{[4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil]etnil}-5,5'-bibenzo(1,2,5)tiadiazol, onde foi possível observar em 3053, 3013  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características de deformação axial da ligação C-H da porção aromática, em 2970, 2931, 2901 e 2861  $\text{cm}^{-1}$  o conjunto de bandas características das deformações axiais das ligações C-H da porção da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao anel tetrazólico. Em 2122  $\text{cm}^{-1}$  a banda características de deformação axial das ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Entre 2000 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características de harmônicas ou frequências de combinação do sistema aromático (*para*) *p*-substituído. Entre 1693 e 1386  $\text{cm}^{-1}$  o conjunto de bandas características das deformações axiais das ligações  $\text{C}=\text{C}$  do diferentes anéis benzênicos da molécula. Entre 1212 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares no plano das ligações C-H. Em 1044 as bandas características de deformação axial das ligações  $\text{C}=\text{N}$  e entre 925 e 766  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características das deformações angulares fora do plano das ligações C-H. Podemos observar ainda o desaparecimento da banda em 3286  $\text{cm}^{-1}$ , característica da deformação axial da ligação C-H do alcino terminal presente no espectro infravermelho do composto (9). Comprovando o acoplamento de Sonogashira entre o alcino desprotegido (9) e o brometo (2) Di-BTD,

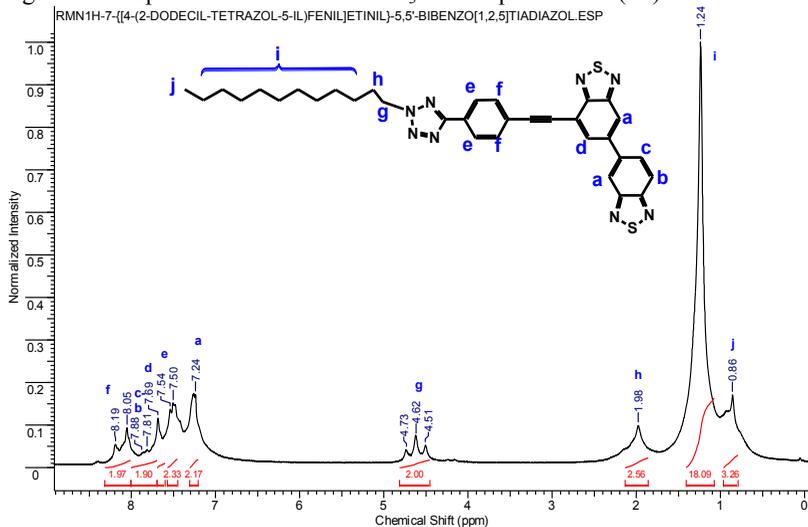
monossubstituído .

Figura 63 – Espectro IR em CHCl<sub>3</sub> do composto Final (11).



Fonte: [o autor, 2014]

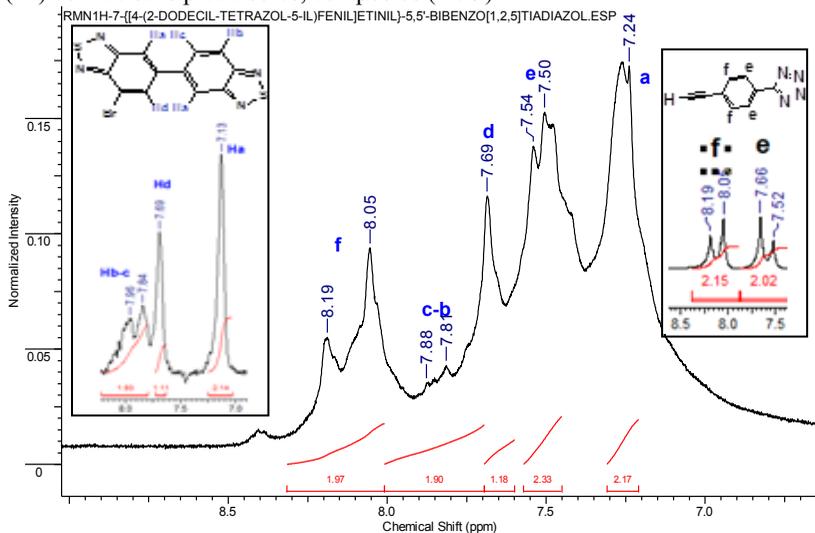
Pela análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Figura 64), do composto final B, podemos observar em 7,24 ppm um singlete referente aos 2 hidrogênios aromáticos (a), em 7,69 ppm um singlete referente ao hidrogênio aromático (d). Entre 8,19 e 7,50 ppm observamos uma aglutinação do conjunto de sinais referentes aos dubletes dos hidrogênios dos sistemas aromáticos. Em 4,62 ppm um triplete referente aos hidrogênios da metila ligada ao anel tetrazólico. Entre 1,98 e 0,86 ppm observamos os multipletes referentes aos demais hidrogênios da cadeia alquílica da molécula.

Figura 64 - Espectro RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto Final (11).

Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 65 apresenta uma comparação entre os espectros RMN  $^1\text{H}$ , do composto final 11 e seus precursores, os intermediários (2 e 9), onde observou-se a presença de todos os sinais produzidos pelos hidrogênios aromáticos dos diferentes ambientes químicos aos quais se encontravam. Podemos observar em 8,19- 8,05 ppm e em 7,54- 7,50 ppm, dois dubletes referentes aos sinais dos dois conjuntos de hidrogênios (e; f) equivalentes do sistema aromático oriundos do intermediário (9), em 7,88-7,81 ppm um dublete referente a uma sobreposição de sinais dos dois hidrogênios (b; c) do sistema aromático oriundos do intermediário (2). Comprovando o acoplamento do alcino desprotegido (9) ao brometo (2) através da reação de Sonogashira para formação do composto final (11) 7-{{4-(2-dodecil-tetrazol-5-il)fenil}jetinil}-5,5'-bibenzo(1,2,5)tiadiazol.

Figura 65 - Comparação dos espectros RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do composto final (11) com de seus precursores, compostos (2 e 9).



Fonte: [o autor, 2014]

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

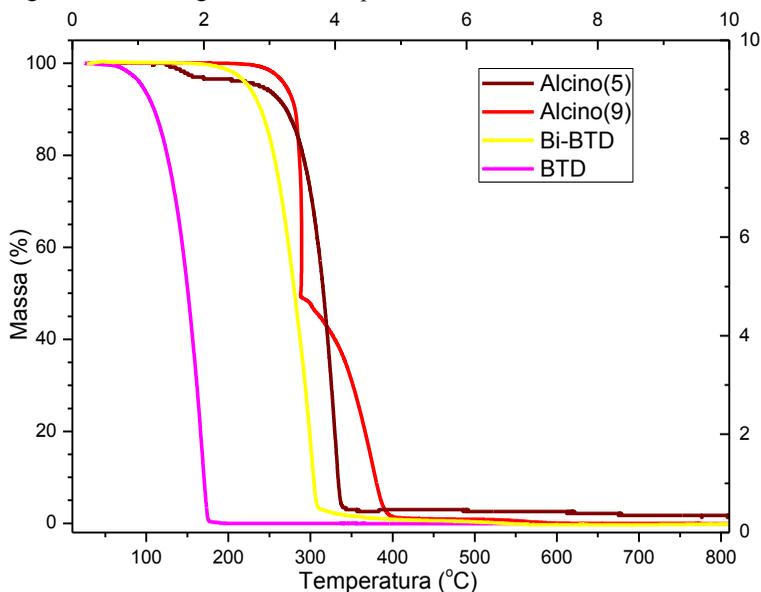
As propriedades térmicas dos compostos foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em equipamento termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-50, variando-se a temperatura de 25° C a 1000°C. Poucas afirmações podem ser feitas quanto as transições observadas no termograma. Entretanto, a informação mais relevante que pode se extrair da análise são as estabilidades térmicas dos compostos.

A Figura 66 apresenta os termogramas: do composto (1), de seu análogo BTD (monocíclico) e dos alcinos (5 e 9)

A partir da comparação dos termogramas dos compostos (1) com de seu análogo benzotiadiazol (BTD), observamos que o composto (1) apresentou um aumento de 84 graus na estabilidade térmica (159 °C do composto (1) contra 75 °C do BTB). Os termogramas dos alcinos desprotegidos, composto (5) derivado do catecol e composto (9) derivado do tetrazol, apresentaram comportamentos muito similares, mostrando-se termicamente estáveis até cerca de 285 °C, a partir dessa temperatura é possível observar o início do processo de decomposição

exotérmica. O primeiro trecho de perdas de massa do composto (5) na temperatura de 100 °C foi relacionada a perda de umidade residual e portanto não considerada como degradação térmica.

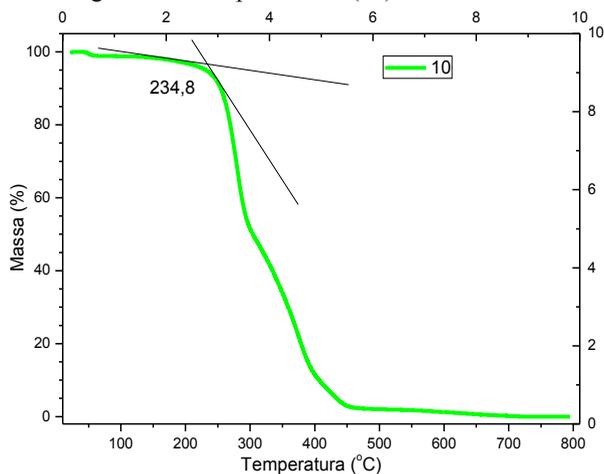
Figura 66 – Termogramas dos compostos



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 67 apresenta o termograma do composto final (10), pela análise do gráfico, traçadas as retas tangentes podemos observar que o composto final (10) apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 234 °C, temperatura na qual iniciou-se o processo de decomposição térmica do material.

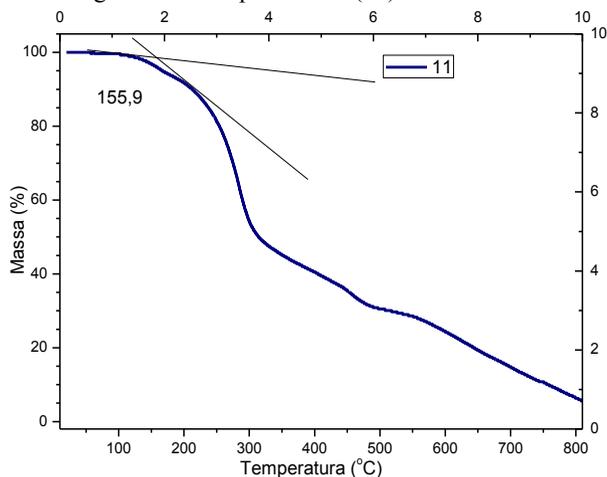
Figura 67 – Termograma do composto final (10)



Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 68 apresenta o termograma do composto final (11), pela análise do gráfico podemos observar que o composto final (11) apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 155 °C, temperatura na qual iniciou-se o processo de decomposição térmica do material.

Figura 68 – Termograma do composto final (11)

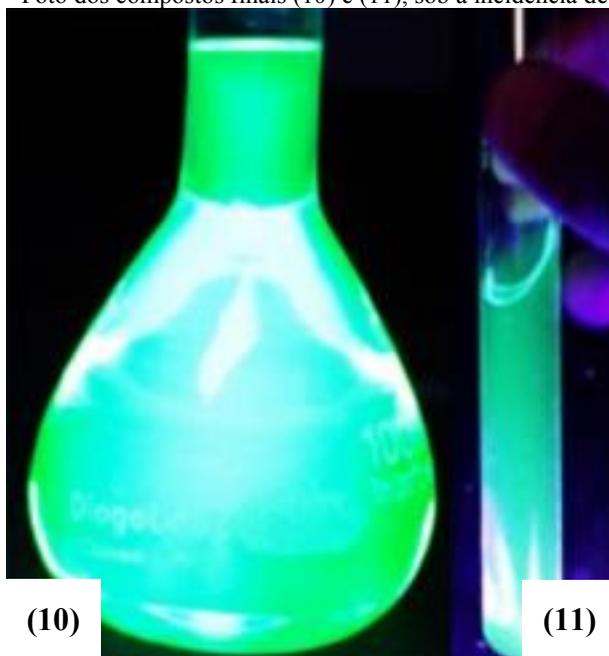


Fonte: [o autor, 2014]

### 5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os compostos finais (10) e (11) apresentam fluorescência quando dissolvidos em clorofórmio e submetidos a radiação ultra violeta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), como pode ser observado na Figura 69.

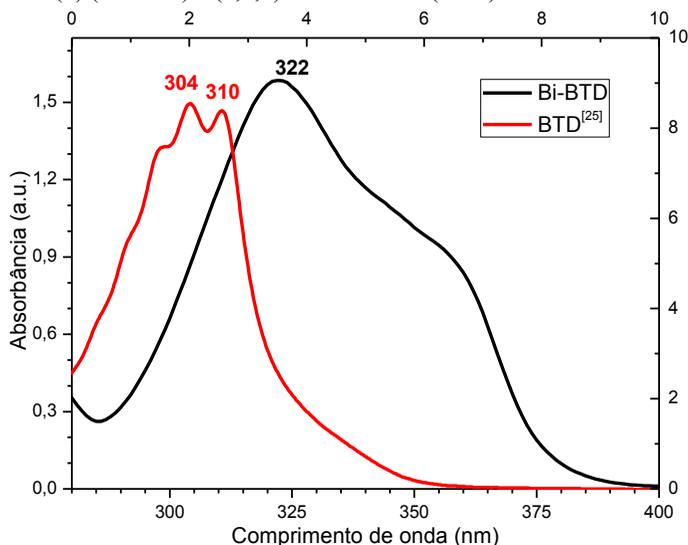
Figura 69– Foto dos compostos finais (10) e (11), sob a incidência de luz UV.



[fonte: o autor, 2014]

A figura 70 apresenta uma comparação entre os espectro de absorção UV-Vis dos compostos Bi-BTD (1) e de seu análogo BTD. Os compostos foram dissolvidos em clorofórmio ( $10^{-7} \text{ M}$ ), onde o composto (1) apresentou uma bandas de absorção entre 275 e 400 nm, com um pico de absorbância máxima na região ultravioleta, em 322 nm. Comparado ao seu análogo BTD (monocíclico), que apresentou picos de absorbância máxima em 304 e 310 nm, o composto Bi-BTD (1) apresentou um deslocamento batocrômico, deslocando o espectro de absorção para níveis de menor energia.

Figura 70 – Comparação do espectro de absorção no Ultra-violeta dos compostos (1) (Bi-BTD) e (2,1,3)benzotiadiazol(BTD) <sup>[25]</sup>



Fonte: adaptado de <sup>[25]</sup>, com resultados do autor, 2014]

A fim de se realizar as medidas de absorção e emissão e, realizar os cálculos referentes a estas medidas, foi necessário escolher um padrão como referência para as amostras. Este padrão deve ser escolhido de forma a ter comprimento de onda de absorção máxima muito próximo ao dos compostos em questão, para que as respectivas absorções e emissões possam ser correlacionadas. Neste caso foi escolhido o sulfato de quinina como padrão de comparação.

Os rendimentos quânticos puderam ser obtidos através das Equações 01 e 02.

$$\Phi_F = N^\circ \text{ de f\u00f3tons emitidos} / N^\circ \text{ de f\u00f3tons absorvidos} \quad (\text{Equa\u00e7\u00e3o 01})$$

Onde o n\u00famero de f\u00f3tons emitidos e absorvidos, foi estimado pela integra\u00e7\u00e3o dos espectros de absor\u00e7\u00e3o e emiss\u00e3o (Figuras 71 e 72) e aplicados na Equa\u00e7\u00e3o 02.

$$\Phi_{Fx} = \left(\frac{A_o}{A_x}\right) \times \left(\frac{F_x}{F_o}\right) \times \left(\frac{n_x}{n_o}\right)^2 \times \Phi_{Fo} \quad (\text{Equa\u00e7\u00e3o 02})$$

Onde:

$\Phi_{Fx}$  = rendimento quântico de fluorescência;

A = área sob a curva de absorção;

F = área sob a curva de emissão;

n = índice de refração dos solventes utilizados e

os subscritos “o e x” referem-se respectivamente ao padrão (sulfato de quinina) e a amostra desconhecida.<sup>[34]</sup>

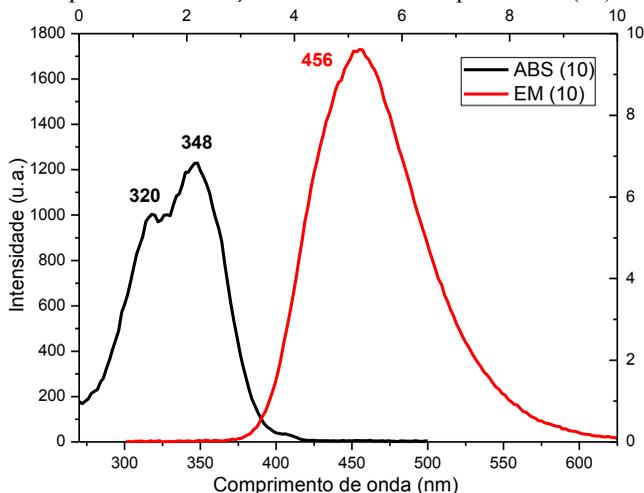
Os deslocamentos de Stokes (Stokes shift) foram calculados pela diferença entre os picos máximos de fluorescência e absorção da mesma transição eletrônica.

A Figura 71 apresenta os espectros de absorção UV-Vis e emissão do composto final (10) em clorofórmio ( $10^{-7}$  M) e comprimento de onda de excitação de 390 nm.

O composto Final 10 apresentou uma banda de absorção entre 250 e 400 nm, com dois picos de absorbância máxima na região ultravioleta, um em 320 e outro em 348 nm.

A análise de emissão do composto (10) demonstrou alta fluorescência com banda de emissão máxima em 456 nm o que corresponde a um deslocamento de Stokes de 108,95 nm. Este resultado representa um rendimento quântico ( $\Phi_f$ ) de 0,39 relativo ao padrão quinina ( $\Phi_f = 0.546$ ) em solução de ácido sulfúrico 1 M.

Figura 71 – Espectros de absorção e emissão do composto final (10)



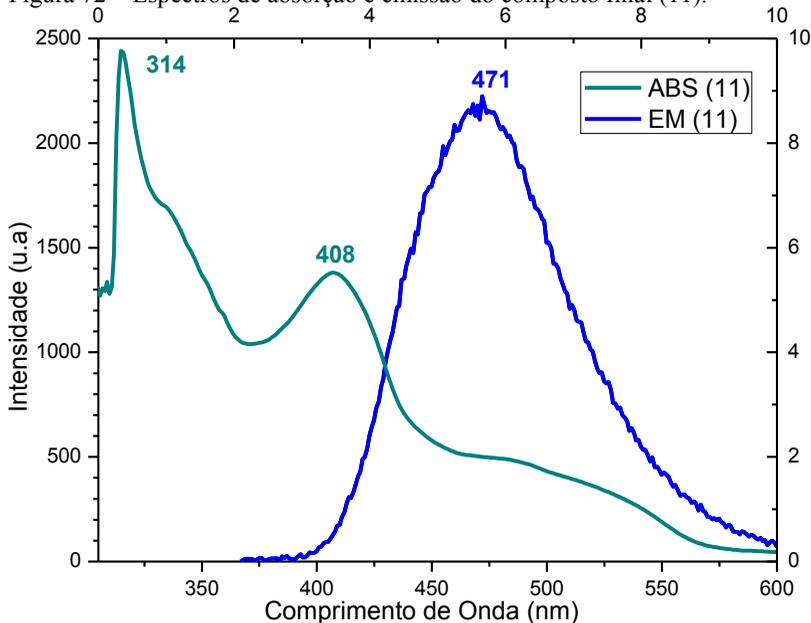
Fonte: [o autor, 2014]

A Figura 72 apresenta os espectros de absorção UV-Vis e emissão do composto final (11) em clorofórmio ( $10^{-7}$  M) e comprimento de onda de excitação de 429 nm.

O composto final 11 apresentou duas bandas de absorção entre 200 e 600 nm, com um pico de absorbância máxima na região ultravioleta em 314 nm e outro de menor intensidade na região do visível em 408 nm.

A análise de emissão do composto (11) demonstrou alta fluorescência com banda de emissão máxima em 471 nm o que corresponde a um deslocamento de Stokes de 63,05 nm. Este resultado representa um rendimento quântico ( $\Phi_f$ ) de 0.42 relativo ao padrão quinina ( $\Phi_f = 0.546$ ) em solução de ácido sulfúrico 1 M.

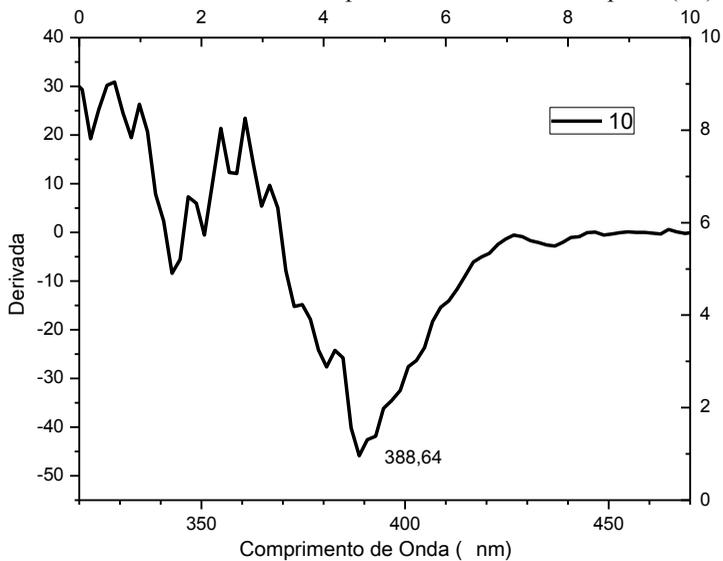
Figura 72 – Espectros de absorção e emissão do composto final (11).



Fonte: [o autor, 2014]

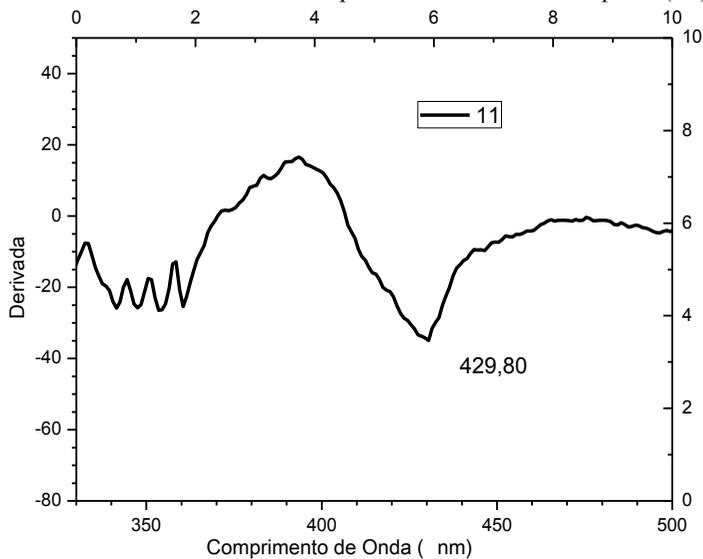
Os comprimentos de onda do *band-gap* foram determinados através da primeira derivada do espectro de UV-Vis dos compostos finais (10) e (11) em clorofórmio, conforme apresentado nas Figuras 73 e 74 respectivamente.

Figura 73 - Derivada de ordem 1 do espectro de UV-Vis do composto (10)



Fonte: [o autor, 2014]

Figura 74 - Derivada de ordem 1 do espectro de UV-Vis do composto (11)



Fonte: [o autor, 2014]

Os *band-gaps* ( $E_g$ ) para cada pico de absorção máxima foram estimados através da Equação 03.

$$E = \frac{h \times c}{\lambda E_g} \quad (\text{Equação 03})$$

Onde:

$h$  = constante de Planck =  $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s

$C$  = velocidade da luz =  $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

$\lambda E_g$  = comprimento de onda (m) do *band-gap*

Os resultados obtidos com as caracterizações ópticas são apresentados na tabela 02.

Tabela 02 - Dados de espectroscopia de absorção e fluorescência dos compostos (10) e (11)

	$\lambda_{abs}^{max}/nm^{a,b}$	$\lambda_{em}^{max}/nm^{a,c}$	Stokes Shift/nm	$\Phi_F^d$	$E_{g_{opt}}/eV$
<b>10</b>	348,0	456,95	108,95	0,39	3,19
<b>11</b>	408,80	471,85	63,05	0,42	2,88

<sup>a</sup>  $10^{-7}$  M em clorofórmio a 20 °C.

<sup>b</sup> Comprimento de onda de Absorção Máxima ( $\lambda_{abs}^{max}$ )

<sup>c</sup> Comprimento de onda de Emissão Máxima ( $\lambda_{em}^{max}$ ).

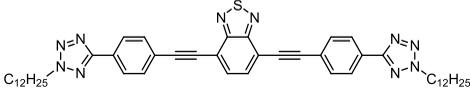
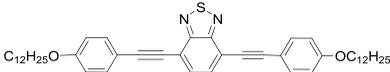
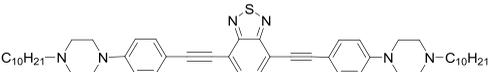
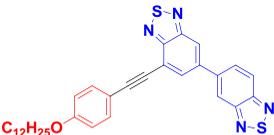
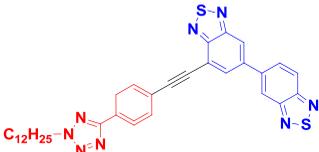
<sup>d</sup> Determinado usando sulfato de quinina como padrão (em solução aquosa contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M) ( $\Phi_p = 0,546$ ).

Fonte: [o autor, 2014]

A tabela 03 apresenta a estrutura química e o rendimento quântico de alguns compostos encontrados na literatura, similares aos sintetizados neste trabalho.<sup>[24,25,77]</sup>

Analisando os resultados de absorção, fluorescência, rendimento quântico e *band-gap* em comparação com compostos apresentados na tabela 03, dentre outros descritos na literatura, observamos que os compostos (10) e (11) apresentaram rendimentos quânticos, próximos do valor máximo descrito, revelando um grande potencial para aplicação em dispositivos ópto-eletrônicos.<sup>[21,24,25,32,77]</sup>

Tabela 03 – Valores de Rendimento Quântico ( $\Phi_f$ ) de alguns compostos encontrados na literatura em comparação aos compostos finais (10) e (11)

Estrutura Química	Rend. Quântico ( $\Phi_f$ )
	0,45
	0,23
	0,10
	0,39
	0,42

Fonte: adaptado de <sup>[24,25,77]</sup>

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

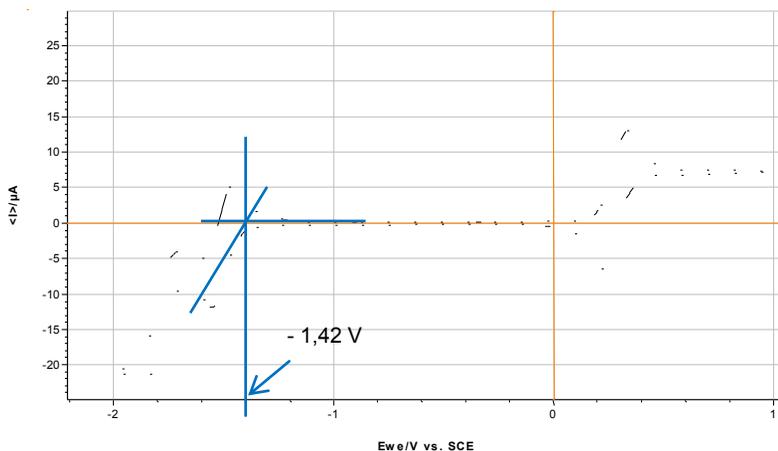
As propriedades eletroquímicas dos compostos (1), (10) e (11) foram analisadas por voltametria cíclica em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Um eletrodo de disco de platina foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo, e Ag/AgCl como eletrodo de referência para meio orgânico. A solução eletrolítica é composta por acetonitrila mais hexafluorofosfato de tetrabutil amônio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste meio eletrolítico foram dissolvidos os compostos (1; e finais 10 e 11) na concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol x L}^{-1}$ . Ferroceno foi utilizado como referência interna.

### 5.8.1 Características eletroquímicas do composto Bi-BTD (1)

A Figura 75 apresenta o voltamograma do composto (1). Foi observado a formação das ondas do par redox Fc/Fc<sup>+</sup> (Ferroceno-Ferrocino) entre aproximadamente 0,2 e 0,3 V vs E<sub>ref</sub>. Sendo os valores de E<sub>pc</sub> = 0,2324 V, E<sub>pa</sub> = 0,3303 V, E<sup>1/2</sup> = 0,28135 V e ΔE<sub>p</sub> = 0,0979 V

O potencial de início do processo de redução (E<sub>red,onset</sub>) do composto (1) foi determinado pela análise da curva em -1,42 V versus Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 66. Entretanto, o valor a ser utilizado na equação 09 precisa ser corrigido pela equação 08:

Figura 75 - Curva de voltametria cíclica do composto (1)



Fonte: [o autor, 2014]

$$E_{\text{red,onset}} + E^{1/2} = -1,70135\text{V} \quad (\text{equação 08})$$

Este valor aplicado na equação 09 permite encontrar o valor do nível de energia dos orbitais moleculares LUMO.

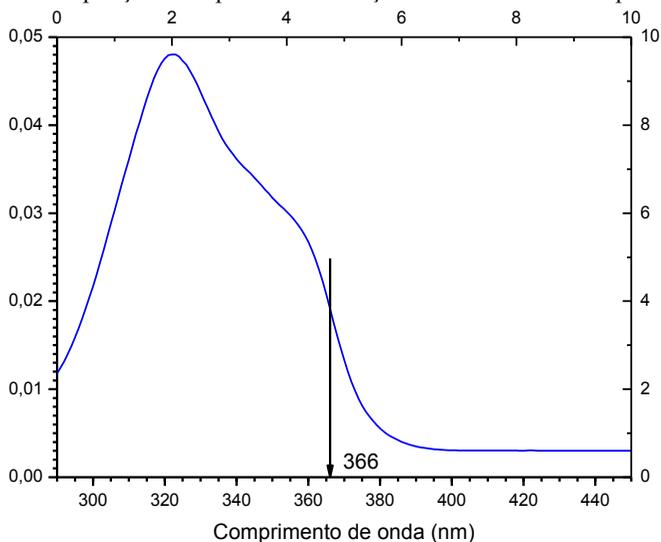
$$E_{\text{LUMO}}(\text{Bi-BTD}) = -\left(4,8 - \frac{E_{1, \text{Fc}}}{2'_{\text{Fc}^+}} + E_{\text{red,onset}}\right) \quad (\text{equação 09})$$

$$= -(4,8 - 0,28135 - 1,70135) = -2,82 \text{ eV}$$

Para estimar a energia do *band-gap* óptico (E<sub>gap</sub>) foi aplicado na equação 09, o valor do comprimento de onda λ<sub>max abs/nm</sub> = 366,0 nm extraído do ponto de mínimo da curva de derivada de 1ª ordem do

espectro de absorção UV-Vís, conforme apresentado na Figura 76.

Figura 76 - Ampliação do espectro de absorção ultra violeta do composto (1)



Fonte: [o autor, 2014]

Aplicando-se o valor novamente na equação 03, deduz-se o  $E_{gap}$ :

$$E_{gap} = \frac{c \cdot h}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 4,135667 \cdot 10^{-15}}{366,0 \cdot 10^{-9}} = 3,39 \text{ eV} \quad (\text{equação 03})$$

Para estimar a energia dos orbitais HOMO foi aplicado na equação 07, os valores encontrados de energia dos orbitais moleculares LUMO e o valor calculado da energia do *band-gap* óptico ( $E_{gap}$ ).

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{gap} \quad (\text{equação 07})$$

$$E_{HOMO} = -2,82 - 3,39 = -6,21 \text{ eV}$$

A tabela 04 apresenta os valores de energia de banda gap, e as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do composto (1) (Di-BTD) e de seu análogo BTB

Tabela 04 – Valores de  $E_{\text{gap}}$ , LUMO e HOMO do composto (1) (Di-BTD) seu análogo BTB

	$E_{\text{gap}}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
BTB <sup>[86,87]</sup>	0,26	-3,0505	-2,7905
Di-BTD	3,39	-2,82	-6,21

Fonte: adaptado<sup>[86,87]</sup>

### 5.8.2 Características eletroquímicas dos compostos Finais (10 e 11)

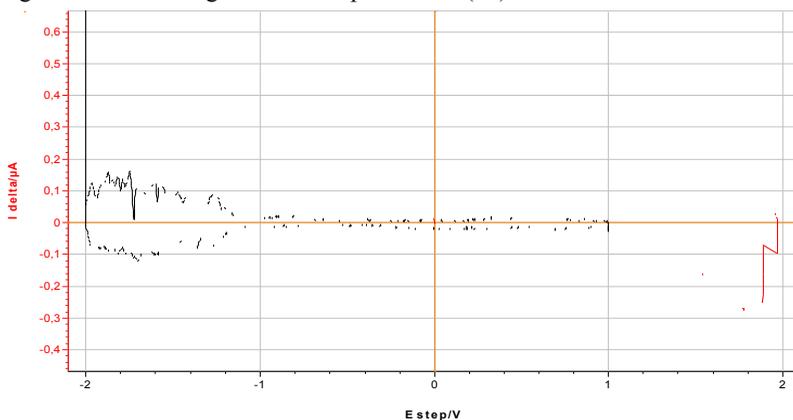
Os compostos Finais (10) e (11) foram avaliados seguindo-se um procedimento padrão para obtenção dos níveis energéticos HOMO e LUMO. Para avaliar a atividade eletroquímica dos compostos foi utilizado um eletrodo de trabalho de platina (WE), um contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência de  $\text{Ag}\backslash\text{AgCl}$  ( $E_{\text{ref}}$ ).

As soluções eletrolíticas foram preparadas utilizando-se diclorometano ou acetonitrila como solventes orgânicos, onde foi adicionado 0,1M de sal eletrolítico HTBA e 7mL de solvente. Todos os experimentos foram desoxigenados purgando argônio dentro da solução, de forma a eliminar todo o oxigênio, impedindo alguma interferência nos resultados.

Seguindo o procedimento padrão, utilizou-se primeiramente o solvente diclorometano, que permite uma aplicação de potenciais mais negativos (-2 à 0 V) para a obtenção dos níveis energéticos. Para os potenciais mais elevados (0 à 2 V), utilizou-se a acetonitrila como solvente.

Os compostos Finais (10) e (11), não apresentaram atividade eletroquímica nas faixas de potencial suportados pelos solventes (-2V à 2V) sob as condições eletrolíticas acima apresentadas. Logo, não se pôde determinar os potenciais de oxidação e redução nem tampouco os níveis energéticos HOMO, LUMO e *band-gap* para esses compostos, a parti desta técnica. A Figura 77 apresenta a o voltamograma do composto final (10), em acetonitrila (de 0V a 2V) e em diclorometano (de -2V à 1V).

Figura 77 - Voltamograma do composto final (10)



Fonte: [o autor, 2014]

Comportamento semelhante foi observado para o composto final 11. Nos voltamogramas observaram-se algumas ondas por toda a faixa de potencial aplicado, entretanto as mesmas foram desconsideradas em virtude de apresentarem o mesmo comportamento da linha base, além do que a intensidade da corrente apresentou valores muito pequenos, não caracterizando nenhum processo de redução ou oxidação eletroquímica do composto. Foram aplicadas variadas faixas de potencial, inclusive algumas foram do intervalo recomendado para o solvente, onde potenciais muito baixos ou muito elevados levam à degradação do solvente ou do sal eletrolítico, ainda assim os compostos finais (10) e (11) não apresentaram alterações significativas para determinação de quaisquer potenciais de redução ou oxidação.



## 6. CONCLUSÕES

Duas novas moléculas derivadas do heterociclo 5,5'-bis(2,1,5)benzotiadiazol foram sintetizadas e caracterizadas quimicamente através das análises de IV e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Suas propriedades térmicas foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA). As propriedades ópticas foram avaliadas por análises de absorção e emissão em UV-Vis e as propriedades eletroquímicas por análise de voltametria cíclica.

No processo de síntese, a reação de acoplamento de Sonogashira mostrou-se eficiente para a preparação dos compostos finais entretanto são necessários ajustes para a reação de acoplamento no intermediário (2), a fim de se melhorar o rendimento da reação, que ainda é consideravelmente baixo.

As análises térmicas realizadas demonstraram que o intermediário (1) - Bi-BTD possui estabilidade térmica  $84^\circ\text{C}$  (2,12 vezes) maior que seu análogo 2,1,3-benzotiadiazol. As análises térmicas dos compostos finais (10) e (11) demonstraram que esses compostos possuem estabilidades térmicas superiores aos  $155^\circ\text{C}$ .

No estudo fotofísico, a unidade Bi-BTD mostrou-se uma boa opção para unidadesceptoras de elétrons em moléculas funcionalizadas, visto que esta pode ser acoplada a uma infinidade de grupos doadores de elétrons, alterando-se as características de absorção e emissão de energia da molécula na região do UV-Vis. Os rendimentos quânticos obtidos para os compostos finais (10) e (11), mostraram-se muito próximos dos rendimentos quânticos de compostos similares descritos em literatura, formados por uma unidade central aceptora BTD, dissubstituída por duas unidades doadoras idênticas as desenvolvidas neste trabalho, quando comparadas ao padrão de sulfato de quinina (ver tabela 03 página 121).

Os compostos Finais (10) e (11), não apresentaram atividade eletroquímica nas faixas de potencial suportados pelos solventes (-2V à 2V) sob as condições eletrolíticas as quais foram expostos.

Os resultados obtidos demonstraram que os compostos (10) e (11) apresentaram importantes características estruturais, tais como: sistemas de boa planaridade, de elevada conjugação  $\pi$ , solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Além do que, apresentaram suficiente estabilidade térmica, bons rendimentos quânticos e atividades fotofísicas de absorção e emissão na região do UV-Vis, indícios de suas potencialidades para aplicações em dispositivos ópto-eletrônicos.



## 7. PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS

Como trabalho futuro, propomos a continuação dos estudos envolvendo as seguintes atividades:

- Avaliar as propriedades fotoquímicas de outros grupos doadores acoplados ao sistema Bi-BTD.
- Avaliar as propriedades do composto Bi-BTD di, tri e tetra substituídos.
- A partir dos sistemas di, tri e tetrassubstituídos, acoplar um maior número de unidades doadoras e então avaliar os resultados de absorção emissão e rendimento quântico.
- Avaliar as propriedades eletroquímicas dos compostos com outros eletrodos de trabalho, afim de que se possa estimar os níveis de energia HOMO e LUMO desses derivados.
- Aplicar as moléculas sintetizadas no desenvolvimento de um dispositivo ópto-eletrônico.



## REFERÊNCIAS

- 1 L. E. CHAAR, L. A. IAMONT, N. E. ZEIN, **Review of photovoltaic Technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, 2165-2175 (2011).
- 2 T. M. RAZYKOV, C. S. FERREKIDS, D. MOREL, E. STEFANAKOS, H. S. ULLAL, H. M. UPADHYAYA. **Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects**. Solar Energy 85, 1580-1608, (2011).
- 3 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change: the Scientific Basis Cambridge University Press. Summary for Policymakers and Technical Summary disponível em: <[www.ipcc.ch/pub/reports.htm](http://www.ipcc.ch/pub/reports.htm)>, acessado em 22/01/13.
- 4 AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil). Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3 ed. Brasília. ANEEL, 2008.
- 5 TWIDELL J, WEIR A. Renewable energy resources. London: E&FN Spon; 1986."
- 6 SORENSON B. Renewable energy. 2nd ed. Academic Press; 2000. p. 3."
- 7 BOYLE G. Renewable energy power for a sustainable future. 2nd ed Oxford University Press; 2004."
- 8 FAHRENBRUCH, M. B.; BUBE, R. H. Fundamentals of solar cells. New York, Academic Press, 1983."
- 9 BERKLEY, Scott. **The fabrication and characterization of organic solar cells**. 2009. 48p. PhD Thesis - Pomona College Senior, 2009.
- 10 S.I. KATO, T. MATSUMOTO, M. SHIGEIWA, H. GOROHMARU, S. MAEDA, T. ISHI-I, S. MATAKA, Chem. Eur. Journal, 12, p. 2303–2317, (2006).
- 11 L. CHEN, Z. HONG, G. LI, Y. YANG. **Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells**. Advanced Materials 21, 1434-1449 (2009).
- 12 P. SHEN, X. LIU, S. JIANG, L. WANG, L. YI, D. YE, B. ZHAO, S. TAN. **Synthesis of new N, N-diphenylhydrazone dyes for solar cells: Effects of thiophene-derived  $\pi$ -**

- conjugated bridge.** *Dyes and Pigments* 92, 1042-1051 (2012).
- 13 J.Y. LEE, S. W. HEO, H. CHOI, Y. J. KWON, J. R. HAW, D. K. MOON. **Synthesis and characterization of 2,1,3-benzothiadiazole-thieno[3,2-b] thiophene-based charge transferred-type polymers for photovoltaic application.** *Solar Energy Materias and Solar Cells* 93, 1932-1938 (2009).
  - 14 M. CHOI, Y. KIM, C. HÁ, **Polymers for flexible displays: From material selection to device applications.** *Progress in Polymer Science* 33, 581-630 (2008).
  - 15 SHANFENG XUE, et al. **Chemistry and Material based on 5,5'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazole, Electronic Supplementary Material for Chemical Communications,** (2013).
  - 16 K. PETER C. VOLLHARDT. *Química Orgânica*, 4ª Ed. Cap 14, Pag 499-520.
  - 17 M. LANZI, L. PAGANIN, F. ERRANI, **Synthesis, characterization and photovoltaic properties of a new thiophene-based double-cable polymer with pendent fullerene group.** *Plolymer* 53, 2134-2145 (2012).
  - 18 P. W. ATKINS, *Physical Chemistry Sixth Edition* (Oxford University Press, 1990).
  - 19 ROBERT M. SILVERSTEIN. **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª Ed. Cap. 5.
  - 20 M. GRANSTRÖM, *Macromolecular Microstructures, Dissertation n° 432, Linköping Studies in Science and Technology* (1996).
  - 21 F. M. NODARI, *Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharias), Universidade Federal do Paraná* (2005).
  - 22 S. S. SUN, **Optimal energy offsets for organicsolar cells containing a donor/acceptor pair,** *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85, 261-267 (2005).
  - 23 L. CHEN, Z. HONG, G. LI, Y. YANG, *Advanced Materials* 21, 1434-1449 (2009).
  - 24 A. A. VIEIRA, R. CRISTIANO, A. J. BORTOLUZZI, H. GALLARDO, *Journal of Molecular Structure* 875, 364-371 (2008).
  - 25 J. L. WESTRUP, **Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do benzotiadiazol,** *Dissertação de mestrado, PPGCEM-UNESC* (2014).
  - 26 C. J. BRABEC, G. ZERZA, G. CERULLO, S. DE SILVESTRI, S. LUZZATI, J. C. HUMMELEN AND N. S.

- SARICIFTCI, Chem. Phys. Lett. 340, 232 (2001).
- 27 "ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **“Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques”**, John Wiley & Sons, 2nd ed., 2007."
- 28 SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman (SBQ), p. 271-2, 2002.
- 29 M. HELGESEN, S.A. GEVROGYAN, F.C. KREBS, R.A.J. JANSSEN, Chem. Mater., 21, p. 4669–4675, (2009).
- 30 LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Singapore : Springer, 2006.
- 31 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim : Wiley-VCH, 2001.
- 32 CRISTIANO, R. Tese de Doutorado. **Materiais Moleculares Funcionais Contendo N- heterociclos: Síntese e Estudo de Suas Propriedades Ópticas e Térmicas**. s.l. : UFSC, 2008.
- 33 Y. J. CHANG, T. J. CHOW, **Dye-sensitized solar cell utilizing organic dyads containing triarylene conjugates**. Tetrahedron 65, 4726-4734 (2009).
- 34 Fery-Forgues, S. Lavabre, D.. **Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure: A Demonstration Using Familiar Stationery Products**. Journal of Chemical Education, Vol. 76 No. 9, 1999.
- 35 SANDRA L. **Síntese e caracterização de sistemas orgânicos semicondutores baseados em tiofeno- fenileno para aplicação em células fotovoltaicas**. Tese de doutorado, Uberlândia-MG-UFU, 2012.
- 36 QUIRINO, W.G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. Tese - PUC, Rio de Janeiro, 2007.
- 37 NATASHA A. D. Y. **Propriedades ópticas e elétricas de copolímeros**. Tese de Doutorado. Cutitiba-PR-UFPR, 2010.
- 38 J. O.S. VAREJAO, L.C. A. BARBOSA, C. R. A. MALTHA, M. R. LAGE, M. LANZMASTER, J. W.M. CARNEIRO, G. FORLANI, **Voltammetric and Theoretical Study of the Redox Properties of Rubrolide Analogues**, *Electrochimica Acta*, V. 120, p. 334-343, 2014.
- 39 DANIEL H. G. E. **Efeito de lente térmica e não linearidade óptica do silício amorfo dopado com fósforo**. Dissertação de

- mestrado, São Paulo-SP-EPUSP, 2011.
- 40 WONG, K. T.; LIN, L. Y.; TSAI, C. H.; LIN, F.; HUANG, T. W.; CHOU, S. H.; WU, C. C. **2,1,3-Benzothiadiazole-containing donoreacceptoreacceptor dyes for dye-sensitized solar cells.** Tetrahedron, Vol. 68, p. 7509 – 7516, 2012."
- 41 ZENG, S. LI K. LI, Y. YIN, L. JIANG, X. **D-A-D, Low band-gap molecule containing triphenylamine and benzoxadiazole/benzothiadiazole units: Synthesis and photophysical properties.** Dyes and Pigments, Vol. 95, p. 229 – 235, 2012."
- 42 HYUN, M. H.; TAMILAVAN, V.; SONG, M., JIN, S.H. **Synthesis and application of low band-gap broad absorption oligomers based on 2,5-bis(2-thienyl)-N-arylprrrole for bulk heterojunction solar cells.** Current Applied Physic, Vol. 12, p. S124-S130, 2012."
- 43 BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. **2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties.** Dyes and Pigments, Vol. 95, p. 600 – 605, 2012."
- 44 NETO, B. A. S.; LOPES, A. S.; EBELING, G.; GONÇALVES, R. S.; COSTA, V. E. U.; QUINA, F. H.; DUPONT, Q. J. **Photophysical and electrochemical properties of p-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles.** Tetrahedron, Vol. 61, p. 10975–10982, 2005."
- 45 RAMAMURTHY, P. C.; RANJITH, K.; SWATHI, S.K.; MALAVIK, A. **Random copolymers consisting of dithienylcyclopentadienone, thiophene and benzothiadiazole for bulk heterojunction solar cells.** Tetrahedron, Vol. 68, p. 7509 – 75161, 2012."
- 46 FANG, Q.; LIU, Y.; LAI, H.; ZHONG, H.; XU, E.; DU, J.; LI, Y. **New low band-gap molecules based on ethylene-separated benzothiadiazoles: synthesis and band-gap comparison.** Tetrahedron Letters, Vol. 51, p. 4462–4465, 2010."
- 47 GRISORIO, R.; MAZZEO, M.; COLLIA, S.; MELCARNE, G.; GIGLI, G.; SURANNA, G.P.; MASTRORILLI, P. **Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene) containing benzothiadiazole.** Polymer, Vol. 52, p. 2740 – 2746, 2011."

- 48 JACOB, J.; ANANT, P.; MANGOLD, H.; LUCAS, N.T.; LAQUAI, F. **Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,40-bis (2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers.** *Polymer*, Vol. 52, p. 4442 – 4450, 2011."
- 49 A. D. PAOLA, E. G. LÓPEZ, G. MARCI, L. PALMISANO. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation.** *Journal of Hazardous Materials* 211, 3-29, (2012).
- 50 BOUFFARD, T.M. SWAGER *Macromolecules*, 41, pp. 5559–5562, (2008).
- 51 D. E. MARKOV, J. C. HUMMELEN, P. M. W. BLOM AND A. B. SIEVAL, *Phys. Rev. B* 72, 045216, (2005).
- 52 J. LIU, L. BU, J. DONG, Q. ZHOU, Y. GENG, D. MA, L. WANG, X. JING, F. WANG *J. Mater. Chem.*, 17 p. 2832–2838, (2007).
- 53 J.Y. LEE, S.W. HEO, H. CHOI, Y.J. KWON, J.R. HAW, D.K. MOON, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 93, p. 1932–1938, (2009).
- 54 X. ZHANG, H. GOROHMARU, M. KADOWAKI, T. KOBAYASHI, T. ISHI-I, T. THIEMANN, S. MATAKA, *J. Mater. Chem.*, 14, p. 1901–1904 (2004).
- 55 A. DURMUS, G. GUNBAS, P. CAMURLU, L. TOPPARE, *Chem. Commun.* p. 3246–3248, (2007).
- 56 C.G. BANGCUYO, U. EVANS, M.L. MYRICK, U.H.F. BUNZ, **Synthesis and Characterization of a 2,1,3-benzothiadiazole – b – alkyne – b - 1,4 – bis (2-ethylhexyloxy) benzene Terpolymer, a Stable Low-Band-Gap Poly(heteroaryleneethynylene).** *Macromolecules*, 34, p. 7592–7594, (2001).
- 57 L. AN, Y. TANG, F. FENG, F. HE, S. WANG, *J. Mater. Chem.*, 17, p. 4147–4152, (2007).
- 58 E.A. BEZZUBETS, E.K. DYACHENKO, N.G. TIKHOMIROVA, N.A. OSTAPKEVICH, E.T. MORDVINOVA, E.G. GROMOVA, V.V. LISIN, *KHIM. Farm. Zh.*, 19, p. 1348–1351, (1985).
- 59 I.A. BELEN'KAYA, G.P. KROKHINA, V.E. VIGNEVICH, O.G. YASINSKAYA, V.V. IVANOVA, S.A. ANDRONATI, *FIZIOL. Aktivnye Veshchestva*, 19, p. 43–45, (1987).
- 60 I.A. BELEN'KAYA, ZH.S. DYACHINA, T.A. SHULLA, E.A. PROKHORCHUK, L.A. USKOVA, O.K. GRIB,

- FIZIOL. Aktivnye Veshchestva, 21, p. 56–60, (1989).
- 61 H. KOOPMAN, J.J. VAN DAALEN, J. DAAMS, *Weed Res.*, 7 pp. 200–207, (1967).
- 62 I.A. BELEN'KAYA, E.A. PROKHORCHUK, L.A. USKOVA, T.A. SHULLA, S.A. SIRIK, E.F. GORITSKAYA, O.K. GRIB, *FIZIOL. Aktivnye Veshchestva*, 21, p. 52–56 (1989).
- 63 Giovanni L.C. C. **Células solares baseadas em nanotubos de carbono modificado e nanopartículas de ouro**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da UNICAMP, 2009.
- 64 A.P. CLAYDON, C.T. MORTIMER, *J. Chem. Soc.* p. 3212–3216, (1962).
- 65 H. FLEIG, M. BECKE-GOEHRING, *Z. ANORG. Allgem. Chem.*, 375, p. 8–14 (1970).
- 66 M.S. MIRANDA, M.A.R. MATOS, V.M.F. MORAIS, J.F. LIEBMAN, *J. CHEM. Thermodyn.*, 43, p. 635–644, (2011).
- 67 H. WANG, P. CHENG, Y. LIU, J. CHEN, X. ZHAN, W. HU, Z. SHUAI, Y. LIA, D. ZHUA, **A conjugated polymer based on 5,5'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazole for high-performance solar cells**. The Royal Society of Chemistry 2012.
- 68 FANG, Q.; XU, E.; ZHONG, H.; DU, J.; ZENG, D.; REN, S.; SUN, J. **The synthesis and properties of novel p-conjugated 2,1,3 - benzothiadiazole oligomers**. *Dyes and Pigments*, Vol. 80, p. 194 – 198, 2009."
- 69 S. ZENG, L. YIN, X. JIANG, Y. LI, K. LI, *Dyes and Pigments* 95, 229-235 (2012).
- 70 J.Y. LEE, S. W. HEO, H. CHOI, Y. J. KWON, J. R. HAW, D. K. MOON. *Solar Energy Materias and Solar Cells* 93, 1932-1938 (2009).
- 71 A. A. VIEIRA, R. CRISTIANO, A. J. BORTOLUZZI, H. GALLARDO, **Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds**. *journal of molecular structure* 875, 364-371 (2008).
- 72 P. ANANT, H. MANGOLD, N. T. LUCAS, F. LAQUAI, J. JACOB, **Synthesis and characterization of donoreceptor type 4,40-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers**. *Polymer* 52, 4442-4450 (2011).
- 73 K. A. VISHNUMURTHY, M. S. SUNITHA, A. V. ADHIKARI, **New optical limiting polymeric materials with different p-electron conjugation bridge structures:**

- Synthesis and characterization.** European Polymer Journal 48, 1575, 1585 (2012).
- 74 KIM, H. LEE, D. LEE, M. SONG, H. SONG, B. SEO, K. PASTORE, M. ANSELMINI, C. FANTACCI, S. ANGELIS, F. NAZEERUDDIN, M. GRAETZEL, M. **Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on p-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells.** Dyes and Pigments, Vol. 91, p. 192–198, 2011."
- 75 NETO, B. A. S., et al. **Photophysical and Electrochemical Properties of p-Extended Molecular 2,1,3-benzothiadiazoles.** Tetrahedron . 2005, Vol. 61, pp. 10975 - 10982.
- 76 BAGRYANSKAYA, I. Y., et al. **Molecular Structure and Properties of N,N'-Disulfinyl-1,2-diaminobenzene.** Russian Journal of General Chemistry. 7, 2001, Vol. 71, pp. 1050 - 1054.
- 77 PATRICIA A. T. **Síntese de materiais funcionais contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol** – dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2010.
- 78 SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y. e HAGIHARA, N. **A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines.** Tet. Lett. 1975, Vol. 16, pp. 4467 - 4470.
- 79 CHINCHILLA, R. e NÁJERA, C. **The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry.** Chem. Rev. 2007, Vol. 107, pp. 874 - 922.
- 80 LI, L., et al. **A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system.** Tet. Lett. 2009, Vol. 50, pp. 4033 - 4036.
- 81 GUAN, J. T., et al. **Copper-free PdCl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>-catalyzed Sonogashira Coupling Reaction of ArylBromides with Terminal Alkynes in Water.** Tet. Lett. 2007, Vol. 48, pp. 7129 - 7133.
- 82 CONTE, G. **Síntese e Caracterização de Materiais Funcionais Contendo Tiadiazol: Materiais Mesomórficos e Complexos de Lantanídeos.** Tese de Doutorado. Florianópolis : UFSC, 2009.
- 83 SCHLOSSER, M. (Editor). **Organometallics in Synthesis: A Manual.** . s.l. : John Wiley & Sons Inc.1994.

- 84 FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.. **Substitued tetrazoles**. California, China Lake, 1962."
- 85 SANTOS, Daniela Rubia dos. **Síntese de cristais líquidos derivados dos heterociclos oxazol e tetrazol**. 2006. 90p. Dissertação - Departamento de Química, FURB, Blumenau, 2006.
- 86 NETO, B. A. da S. **Síntese de novas moléculas fotoluminescentes com conjugações pi-extendidas com potencial para aplicação em OLEDs**. Tese de doutorado. UFRGS: Programa de Pós-graduação em Química, Porto Alegre, 2006. 166 p.
- 87 DENG, P. LIU, L. REN, S. LI, H. ZHANG, **Chemical communications** - ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 48, 6960-6962, 2012.