

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVAS MOLÉCULAS  
FOTOLUMINESCENTES COM CONJUGAÇÕES  $\pi$ -  
ESTENDIDAS COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM  
SISTEMAS OLEDs**

Tese apresentada como requisito a obtenção do título de Doutor em Química  
ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul

Autor: Brenno Amaro DaSilveira Neto  
Orientadores: Jaírton Dupont e Valentim Emílio Uberti Costa

Porto Alegre, julho de 2006

O presente trabalho descrito na nesta tese foi realizado entre março de 2004 e junho de 2006, no instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação dos professores doutores Jaírton Dupont e Valentim Emílio Uberti Costa. O trabalho foi integralmente realizado pelo autor, Brenno Amaro DaSilveira Neto, salvo algumas análises que são devidamente creditadas na parte experimental.

Esta tese é dedicada aos meus pais,  
Leopoldo e Lizete.  
E a minha irmã,  
Luiza Amaro da Silveira (*in memoriam*)

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar a vida e me amar de uma maneira plena, inexplicável. A Ele minha maior gratidão!

Aos meus pais, Leopoldo e Lizete, por me darem a vida e me amarem sempre.

Ao professor Jairton, orientador e amigo, por me ajudar e estimular ao longo desses anos. Minha gratidão e admiração.

Ao professor Valentim e sua esposa Lena, por toda a força e apoio ao longo desses anos. E por sempre acreditarem em mim.

Aos professores Adriano, Roberto, Günter e Aloir; por sempre poder contar com sua disposição em me ajudar.

Aos professores Paulo Ziani (Iq-UnB), Marcos Eberlin (IQ-UNICAMP), Luiz Carlos Dias ((IQ-UNICAMP), Carlos Roque (IQ-UNICAMP), Frank Quina (IQ-USP) e John Spencer (UK) por toda a ajuda e amizade.

Aos grandes amigos Lapis, Jesus, Zé e Alexandre Nanoboy; por toda a amizade desenvolvida e curtida ao longo de tantos anos. Muito obrigado a vocês.

As amigas Crestina (Gringa) e Giovanna (Gica), por todo carinho e apoio ao longo dos anos. E por sempre me auxiliarem em tudo.

Ao meu irmão e amigo de toda a hora, Junyor, por sempre poder contar com teu apoio e força.

Aos irmãos e irmãs Jarbas, Laurinha, Gérson, Alice e Cássia; por serem uma família presente e apoiadora. Muito obrigado!

A tia Noeli, por todo o carinho e apoio de sempre!

Ao pastor Cassinho, por sempre ser um amigo, irmão, conselheiro e, acima de tudo, um grande exemplo. Obrigado por tudo e espero sempre corresponder as boas expectativas. Agradeço também a IPI do Brasil, por ser uma Igreja tão especial, tão graciosa.

A minha família maior: Alice, Amália, Andréia, Geisa, Raquel, Isabela, Greizy, Celi, Dê, Ledi, Jucélia, Eliane, Camila, Edna, Jorge, Mateus, Vinícius, Casso Vinícius, Caio Henrique, Renato, Eduardo, Natanael, Fábio, Marcos, Arney. Obrigado por todo amor e carinho que sempre recebo de vocês.

Aos colegas do LAMOCA: Dagoberto, Marcos Alexandre, Flávio, Tarabal, Jackson, Pedro, Josiel, Bauer, Muriell, Carlinha (loirinha), Cláudia, Luciane, Camila, Martina, Fabi, Lili, Gilber, Clarissa e Bárbara. Obrigado pela convivência.

A Aline Foquinha, uma grande amiga, e que muito me ajudou ao longo dos anos.

Aos colegas e amigos Tati, Fernando, Sabrina, Carol, Fernanda e Helena.

Aos demais amigos e colegas do IQ. Aos amigos, funcionários e professores do STBRGS.

Aos funcionários do IQ, que sempre me ajudaram.

A família que me “adotou” com todo o carinho: Neide Lise, Rodrigo meu irmão, Rafaela e Renata.

Um último agradecimento e muitíssimo especial para Renata (Rezinha), por todo amor, carinho e apoio que tens me dado....e pelos bolos de chocolate maravilhosos...

## Quem é esta?

por Brenno Amaro DaSilveira Neto

Quem é esta  
Tão linda e tão bela?  
Arrebatadora de corações  
Que me apaixona e encanta  
Seduz o meu viver.

Quem é esta  
Irresistível e graciosa?  
Simples e de beleza pura  
Que me constrange  
Ilumina o meu ser.

Quem é esta  
Que dá sentido à vida?  
Acolhedora e amorosa  
Que motiva o meu andar  
Razão do meu prazer.

Quem é esta  
Tão quente e carinhosa?  
Perfeita, luminosa  
Que me alegra e fortalece  
Estimula meu correto proceder.

Quem é esta  
Hipnotizante como noite de lua, de lua cheia?  
Brilhante, resplandecente  
Que alumia meu caminho  
Inspira meu saber.

Quem é esta  
Se não a vida com Jesus?  
Abundante e verdadeira  
Que me conquista e me guarda  
Salvou-me com poder.

# Sumário

Agradecimentos.....	iv
Índice de Figuras .....	viii
Índice de Esquemas .....	xii
Índice de Tabelas .....	xiv
Lista de Abreviaturas .....	xv
Resumo .....	xvi
Abstract.....	xvii
Capítulo 1 .....	1
Introdução: Breve Histórico da Luminescência e seus Processos.....	2
Compostos Fotoluminescentes de Conjugações $\pi$ -Estendidas .....	8
OLEDs: Características, Funcionamento e Desafios.....	11
O Núcleo 2,1,3-Benzotiadiazola (BTD).....	14
Os Núcleos Quinoxalinas (QX) e Fenazina (FN) .....	19
Controle do <i>Band Gap</i> .....	22
Objetivos.....	24
Capítulo 2 .....	25
Resultados e Discussão: Novos Sistemas BTDs Fotoluminescentes.....	26
Capítulo 3 .....	82
Resultados e Discussão: Reação de Extrusão de Enxofre.....	83
Capítulo 4 .....	92
Síntese de um Ligante Fotoluminescente com o Grupo QX.....	93
Capítulo 5 .....	98
Síntese de um Ligante Fotoluminescente com o Grupo FN .....	99
Capítulo 6 .....	102
Sobre a Síntese de Cristais Líquidos com o Núcleo BTD.....	103
Capítulo 7 .....	107
Considerações Finais, Conclusões e Perspectivas .....	108
Capítulo 8 .....	110
Parte Experimental .....	111
Espectros.....	137
Referências.....	162

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Retrato do padre jesuíta Athanasius Kircher (1602-1680).....	5
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Jablonski e seus processos. (Adaptado da ref. 8). .....	6
<b>Figura 3.</b> Estruturas e potenciais de redução à meia onda (vs. ECS) de alguns heterocíclicos aromáticos utilizados em tecnologia de luz. (Adaptada da ref. 11a).....	9
<b>Figura 4.</b> Estrutura de um OLED comercial típico (i) e como ele funciona (ii). 11	
<b>Figura 5.</b> O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD).....	14
<b>Figura 6.</b> Anéis quinóides com configuração <i>orto</i> (a) e com configuração <i>para</i> (b).....	15
<b>Figura 7.</b> Os núcleos quinoxalina (QX) e fenazina (FN). .....	19
<b>Figura 8.</b> Derivados fotoluminescentes com a unidade FN utilizados em fotoluminescência. ....	21
<b>Figura 9.</b> Monômeros com valores baixos de energia de <i>band gap</i> . <sup>52, 53</sup> .....	23
<b>Figura 10.</b> VC (40 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTD fotoluminescente <b>10a</b> . ....	30
<b>Figura 11.</b> VC (200 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração 10 <sup>-3</sup> para a BTD fotoluminescente <b>10a</b> .....	30
<b>Figura 12.</b> VC (40 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar para a BTD fotoluminescente <b>10b</b> . ....	31
<b>Figura 13.</b> VC (200 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração 10 <sup>-3</sup> para a BTD fotoluminescente <b>10b</b> . ....	32
<b>Figura 14.</b> VC (40 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTD fotoluminescente <b>10c</b> . ....	33
<b>Figura 15.</b> VC (200 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração 10 <sup>-3</sup> para a BTD fotoluminescente <b>10c</b> .....	33
<b>Figura 16.</b> VC (200 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração 10 <sup>-3</sup> para a BTD fotoluminescente <b>10d</b> . ....	34
<b>Figura 17.</b> VC (200 mV·s <sup>-1</sup> vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração 10 <sup>-3</sup> para a BTD fotoluminescente <b>10e</b> .....	35

<b>Figura 18.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10a</b> .....	37
<b>Figura 19.</b> UV-vis para a BTB <b>10a</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-5}$ em MeCN.....	37
<b>Figura 20.</b> Emissão da BTB <b>10a</b> irradiada em 402 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	38
<b>Figura 21.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10b</b> .....	39
<b>Figura 22.</b> UV-vis para a BTB <b>10b</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-4}$ em MeCN. ....	39
<b>Figura 23.</b> Emissão da BTB <b>10b</b> irradiada em 360 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	40
<b>Figura 24.</b> Atropoisômeros <b>10b-anti</b> e <b>10b-syn</b> . ....	41
<b>Figura 25.</b> Excitação e decaimento dos atropoisômeros <b>10b-anti</b> e <b>10b-syn</b> . ....	41
<b>Figura 26.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10c</b> .....	42
<b>Figura 27.</b> UV-vis para a BTB <b>10c</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-5}$ em MeCN. ....	43
<b>Figura 28.</b> Arquitetura molecular comumente usada na síntese de materiais fotoluminescentes. ....	43
<b>Figura 29.</b> Emissão da BTB <b>10c</b> irradiada em 362 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	44
<b>Figura 30.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10d</b> .....	45
<b>Figura 31.</b> UV-vis para a BTB <b>10d</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-6}$ em MeCN.....	45
<b>Figura 32.</b> Emissão da BTB <b>10d</b> irradiada em 368 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	46
<b>Figura 33.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10e</b> .....	48
<b>Figura 34.</b> UV-vis para a BTB <b>10e</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-4}$ em MeCN. ....	48
<b>Figura 35.</b> Emissão da BTB <b>10e</b> irradiada em 355 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	49

<b>Figura 36.</b> VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTDFotoluminescente <b>10f</b> .	53
<b>Figura 37.</b> VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração $10^{-3}$ para a BTDFotoluminescente <b>10f</b> .	53
<b>Figura 38.</b> VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTDFotoluminescente <b>10g</b> .	55
<b>Figura 39.</b> VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração $10^{-3}$ para a BTDFotoluminescente <b>10g</b> .	55
<b>Figura 40.</b> VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTDFotoluminescente <b>10h</b> .	58
<b>Figura 41.</b> VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração $10^{-3}$ para a BTDFotoluminescente <b>10h</b> .	58
<b>Figura 42.</b> VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTDFotoluminescente <b>10i</b> .	60
<b>Figura 43.</b> VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração $10^{-3}$ para a BTDFotoluminescente <b>10i</b> .	61
<b>Figura 44.</b> VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 M para a BTDFotoluminescente <b>10j</b> .	63
<b>Figura 45.</b> VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs ferroceno) em solução de TBAF.PF <sub>6</sub> 0.1 molar com concentração $10^{-3}$ para a BTDFotoluminescente <b>10j</b> .	63
<b>Figura 46.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTDFotoluminescente <b>10f</b> .	66
<b>Figura 47.</b> UV-vis para a BTDFotoluminescente <b>10f</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-6}$ em MeCN.	66
<b>Figura 48.</b> Emissão da BTDFotoluminescente <b>10f</b> irradiada em 403 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).	67
<b>Figura 49.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTDFotoluminescente <b>10g</b> .	68

<b>Figura 50.</b> UV-vis para a BTB <b>10g</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-5}$ em MeCN.....	69
<b>Figura 51.</b> Emissão da BTB <b>10g</b> irradiada em 363 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	70
<b>Figura 52.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10h</b> .....	71
<b>Figura 53.</b> UV-vis para a BTB <b>10h</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-6}$ em MeCN.....	72
<b>Figura 54.</b> Emissão da BTB <b>10h</b> irradiada em 393 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).....	73
<b>Figura 55.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10i</b> .....	74
<b>Figura 56.</b> UV-vis para a BTB <b>10i</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-5}$ em MeCN.....	75
<b>Figura 57.</b> Emissão da BTB <b>10i</b> irradiada em 407 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada). ....	76
<b>Figura 58.</b> Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTB <b>10j</b> .....	77
<b>Figura 59.</b> UV-vis para a BTB <b>10j</b> em solução de concentração $1.000 \times 10^{-5}$ em MeCN.....	78
<b>Figura 60.</b> Emissão da BTB <b>10j</b> irradiada em 394 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada). ....	79
<b>Figura 61.</b> Comparação dos espectros de UV-vis da QX fotoluminescente <b>27</b> e do sólido <b>28</b> em solução de MeCN em concentração $1.0000 \times 10^{-5}$ molar. ....	97

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Contribuições dos derivados amínicos 4,7-dissubstituídos do núcleo BTB. ....	16
<b>Esquema 2.</b> Síntese de novos derivados fulerenos com o núcleo BTB. ....	17
<b>Esquema 3.</b> Síntese de quinoxalinas a partir de 2,1,3-BTBs. ....	18
<b>Esquema 4.</b> Extensão da conjugação $\pi$ nas posições 5 e 8 de sistemas QX. ....	20
<b>Esquema 5.</b> Síntese da BTB dibromada <b>3</b> . ....	26
<b>Esquema 6.</b> Proposta mecanística para a formação controlada do regioisômero <b>3</b> . ....	27
<b>Esquema 7.</b> Formação controlada do regioisômero <b>3</b> ou do derivado tetrabromado <b>8</b> . ....	28
<b>Esquema 8.</b> Síntese das BTBs fotoluminescentes $\pi$ -estendidas <b>10a-e</b> . ....	28
<b>Esquema 9.</b> Síntese das BTBs fotoluminescentes $\pi$ -estendidas <b>10f-j</b> . ....	51
<b>Esquema 10.</b> Extrusão de enxofre em sistemas BTBs com a metodologia desenvolvida por Naef e colaboradores. <sup>79</sup> ....	83
<b>Esquema 11.</b> Método de extrusão utilizando o sistema Hg/Al. ....	84
<b>Esquema 12.</b> Extrusão redutiva em sistemas BTBs com Mg/MeOH. ....	85
<b>Esquema 13.</b> Síntese das novas BTBs <b>10k</b> e <b>10l</b> . ....	86
<b>Esquema 14.</b> Primeira etapa proposta para a extrusão redutiva em sistemas BTBs por $\text{Co}_2\text{B}/\text{NaBH}_4$ . ....	88
<b>Esquema 15.</b> Equilíbrio tautomérico imina-enamina das espécies reduzidas <b>14</b> e <b>15</b> . ....	89
<b>Esquema 16.</b> Síntese das QXs <b>16a-d</b> a partir das o-diaminas aromáticas. ....	91
<b>Esquema 17.</b> Síntese da 2,3-dicloroquinoxalina <b>21</b> . ....	93
<b>Esquema 18.</b> Síntese das QX fotoluminescentes com conjugação $\pi$ -estendidas <b>22</b> e <b>23</b> . ....	94
<b>Esquema 19.</b> Síntese da 8-bromoquinolina <b>26</b> . ....	94
<b>Esquema 20.</b> Síntese do ligante fotoluminescente QX <b>27</b> . ....	95
<b>Esquema 21.</b> Reação de cloropalação do ligante fotoluminescente QX <b>27</b> . ....	96
<b>Esquema 22.</b> Reação de extrusão de enxofre da BTB <b>10c</b> . ....	99
<b>Esquema 23.</b> Reação de oxidação da 1,10-fenantrolina <b>29</b> . ....	100
<b>Esquema 24.</b> Formação do ligante fotoluminescente com o núcleo FN <b>31</b> . ....	101

<b>Esquema 25. Síntese do éster 35.</b> .....	103
<b>Esquema 26. Síntese das BTd fotoluminescentes monossubstituídas 10m-o.</b> .....	104
<b>Esquema 27. Síntese da BTd 10p.</b> .....	104
<b>Esquema 28. Síntese da BTd 10q.</b> .....	105
<b>Esquema 29. Síntese da BTd fotoluminescente 10r.</b> .....	105
<b>Esquema 30. Perspectiva de síntese do complexo fotoluminescente de rutênio 36.</b> .....	109

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Eventos da evolução da luminescência a partir do século XVI. (Adaptado da ref. 2). .....	2
<b>Tabela 2.</b> Propriedades eletroquímicas para as BTDs fotoluminescentes <b>10a-e</b> . .....	29
<b>Tabela 3.</b> Potenciais padrões de redução e oxidação para as BTDs <b>10a-e</b> . ...	35
<b>Tabela 4.</b> UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDs <b>10a-e</b> . .....	36
<b>Tabela 5.</b> UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDs <b>10a-e</b> . .....	50
<b>Tabela 6.</b> Propriedades eletroquímicas para as BTDs fotoluminescentes <b>10f-j</b> . .....	52
<b>Tabela 7.</b> Potenciais padrões de redução e oxidação para as BTDs <b>10f-j</b> . .....	64
<b>Tabela 8.</b> UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDs <b>10f-j</b> . .....	65
<b>Tabela 9.</b> UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDs <b>10f-j</b> . .....	80
<b>Tabela 10.</b> Otimização das condições de extrusão de enxofre na BTD <b>3</b> com o sistema catalítico $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{EtOH}$ .....	87
<b>Tabela 11.</b> Extrusão redutiva em compostos BTDs com o sistema $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em condições otimizadas. ....	90

## Lista de Abreviaturas

- BTD – 2,1,3-benzotiadiazola
- EA – elétron afinidade (*electron affinity*)
- ECS – eletrodo de Calomelano Saturado
- EL – camada emissiva (*emissive layer*)
- ETL – camada transportadora de elétrons (*electron transport layer*)
- FN – fenazina
- FTIR – infravermelho (*Fourier transform infra red*)
- GS – estado fundamental (*ground state*)
- HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*)
- HTL – camada transportadora de buracos (*hole-transport layer*)
- IP – potencial de ionização (*ionization potential*)
- LUMO – orbital molecular desocupado de menor energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)
- LWC – eletrodo catódico de trabalho (*low work functional electrode*)
- OLEDs – diodos orgânicos emissores de luz (*organic light-emitting diodes*)
- P.F. – ponto de fusão
- QX – quinoxalina
- RMN – ressonância magnética nuclear
- S – estado excitado singleto
- T – estado excitado tripleto
- TCA – ânodo transparente conductor (*transparente conducting anode*)
- UV – ultravioleta
- VC – voltametria cíclica

## Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de novos sistemas fotoluminescentes com conjugações  $\pi$ -estendidas com potencial para aplicação tecnológica em sistemas OLEDs.

Novos sistemas fotoluminescente com a unidades 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) com extensão da conjugação  $\pi$  nas posições 4 e 7 foram sintetizadas em altos rendimentos. As novas estruturas foram plenamente caracterizadas e suas propriedades eletroquímicas e fotofísicas investigadas.

Os moléculas BTDs foram utilizados para o desenvolvimento de uma nova metodologia de extrusão de enxofre nesses sistemas utilizando-se o sistema catalítico redutor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$ .

Um novo ligante fotoluminescente de conjugação  $\pi$ -estendida nas posições 2 e 3 da unidade quinoxalina (QX) foi sintetizado em alto rendimento global. O ligante é apropriado para testes de formação de um novo sistema paladaciclo fotoluminescente com dois átomos de paládio na estrutura.

Também sintetizou-se um novo ligante fotoluminescente contendo a unidade fenazina (FN) em um alto rendimento global. Essa estrutura com o grupo FN serve em testes para a formação de novos complexos fotoluminescentes de rutênio (II) ou cobre (II) com potencial aplicação na tecnologia de OLEDs.

Novas estruturas BTDs fotoluminescentes foram sintetizadas e testado o seu comportamento de cristal líquido, para uma possível aplicação como mesofases emissivas em tecnologia de sistemas OLEDs.

## Abstract

The present work describes the synthesis and characterization of new  $\pi$ -extended photoluminescent compounds with potential to be applied as new OLEDs systems.

New 2,1,3-benzothiadiazole containing (BTD)  $\pi$ -extended photoluminescent compounds, with the extension of the  $\pi$  conjugation at positions 4 and 7, were synthesized in high yields. The new structures were fully characterized and their electrochemical and photophysical properties accurate.

A new  $\pi$ -extended photoluminescent ligand with the quinoxaline (QX) unit extended at positions 2 and 3, was synthesized in high global yield. The new ligand is appropriate to be tested in the formation of new photoluminescent palladacycle system that contains two atoms of palladium in its structure.

Other photoluminescent ligand that contains the phenazine (FN) unit was synthesized in high yields. The structure containing the FN core is able to be tested in the formation of new photoluminescent complexes of ruthenium (II) and copper (II) with potential to apply in the technology of OLEDs.

New photoluminescent structures containing the BTD unit were synthesized and tested to possible liquid crystal behavior to a possible application as emissive mesophases in the technology of OLEDs systems.

# Capítulo 1

## Introdução: Breve Histórico da Luminescência e seus Processos

A luminescência é o processo de liberação de energia em forma de fótons (luz) que ocorre na relaxação de um estado de maior energia (estado excitado) para um de menor energia (normalmente o estado fundamental).<sup>1</sup> A forma com que ocorre a excitação é que determina o tipo de luminescência em questão. Por exemplo, a termoluminescência é a luminescência que ocorre quando a promoção ao estado excitado é por uma fonte térmica. Assim como para a fotoluminescência a fonte de excitação deve ser a luz.

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a luminosidade de animais, e a fosforescência em madeiras foram as primeiras observadas, pois não necessitavam nada além dos olhos para serem vistas. Os primeiros registros escritos conhecidos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500 a 1000 a.C., e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes. Na Grécia antiga, Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados.

A Tabela 1 mostra um resumo da evolução da ciência da luminescência a partir do século XVI.<sup>2</sup>

**Tabela 1.** Eventos da evolução da luminescência a partir do século XVI. (Adaptado da ref. 2).

Ano	Cientista	Fato observado ou evento histórico
1565	N. Monardes	Emissão de luz por uma infusão de madeira <i>Lignum nephriticum</i> – primeiro relato registrado de observação de fluorescência.
1602	V. Cascariolo	Emissão de luz em uma “pedra bolonhesa” – primeiro relato registrado de observação de fosforescência.
1640	Licetus	Estudo da rocha bolonhesa – primeira definição de uma emissão de luz não térmica.
1833	D. Brewster	Emissão de luz por soluções clorofiladas e cristais de fluorita (CaF <sub>2</sub> ).
1842	E. Becquerel	Emissão de luz do sulfato de cálcio (CaSO <sub>4</sub> ) por excitação com luz ultravioleta.
1845	J. Herschel	Emissão de luz de soluções com sulfato de quinina.
1852	G. G. Stokes	Emissão de luz com radiação UV em soluções com sulfato de quinina – refragibilidade da luz.
1853	G. G. Stokes	Foi introduzido no meio científico o termo fluorescência. Termo que é utilizado ainda hoje.
1858	E. Becquerel	Foi desenvolvido e utilizado o primeiro aparelho denominado de fosforoscópio.
1867	F. Goppelsröder	Primeira análise fluorométrica – determinação de Al <sup>3+</sup> por fluorescência.
1871	A. Von Baeyer	Foi realizada a síntese da fluoresceína.
1888	E. Wiedemann	Introduziu-se o termo luminescência.

A denominação luminescência, que é uma tradução derivada do termo em latim de *Lúcifer* (aquele que brilha<sup>3</sup>), foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas que tenham sido excitadas por outros meios. Assim, emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura, foram classificadas como luminescência por Wiedemann e, o tipo de excitação, foi utilizado para classificar o tipo de luminescência. Essa classificação ainda permanece em uso.

O termo fosforescência é uma derivação do grego de *φως* (luz) e de *φορειν* (produzir). Desde a Idade Média o termo “fósforo” já era utilizado para indicar matérias que brilhavam no escuro após a exposição à luz. Em 1602, um sapateiro chamado Vincenzo Cascariolo, cujo passatempo era a alquimia, descobriu durante uma caminhada na região de Monte Paterno em Bolonha, um mineral pesado que brilhava no escuro após exposição à luz, depois de um processo de calcinação com carvão de pedra em brasa. Mais tarde descobriu-se que o mineral continha sulfato de bário, que era reduzido pela calcinação para sulfito de bário, um composto fosforescente.

O termo fluorescência, entretanto, não possui uma etimologia tão simples, sendo que o mesmo foi introduzido por George Gabriel Stokes, um cientista que era professor de matemática em Cambridge na metade do século XIX, que introduziu o termo no meio científico. Contudo, o primeiro registro de um evento de fluorescência foi feito por Nicolas Monardes, em 1565, um cientista espanhol que relatou a emissão azulada de uma madeira de *Lignum nephriticum*. Mais tarde essa madeira foi investigada por Boyle e Newton entre outros, entretanto nenhum conseguiu explicar o fenômeno. Em 1833, David Brewster, um pregador escocês, relatou que um feixe de luz passando por extrato alcoólico de folhas (clorofila) parecia avermelhado quando observado por um dos lados. Ele próprio apontou para a semelhança que da emissão azulada oriunda da incidência de um feixe de luz em cristais de fluorita. Em 1845, John Herschel, um famoso astrônomo, sugeriu que as colorações da superfície de soluções de sulfato de quinina e de soluções de *Lignum nephriticum* eram o resultado de “um caso de cor superficial presente em um líquido homogêneo, internamente incolor”. Ele chamou esse fenômeno de

“*epipolic dispersion* – dispersão de superfície”, que derivava do grego επιπολη (superfície). Herschel utilizou prismas para estudar o fenômeno, entretanto ele não percebeu que a luz da superfície tinha um comprimento de onda maior do que a luz incidente. O fenômeno foi mais tarde reinvestigado por Stokes, que publicou o famoso artigo intitulado “*On the refrangibility of light*”, em 1852.<sup>4</sup> Ele demonstrou que o fenômeno era a emissão de luz em consequência da absorção de luz.

A verdadeira ciência da fluorescência veio à tona em 1852, com George Gabriel Stokes (1819-1903). Esse cientista aplicou o método científico para o estudo da fluorescência e desenvolveu a lei que leva o seu nome para a fluorescência. A lei de Stokes diz que: - “O comprimento de onda de emissão de fluorescência deve ser maior do que o comprimento da radiação excitante”. De uma maneira simples e genial Stokes realizou um experimento que entrou para a história da ciência. Ele utilizou um prisma e separou o espectro das cores. Após ele passou pela luz separada uma solução com sulfato de quinina e observou que ela emitia luz azul quando passava pela região invisível do ultravioleta. Sobre o fato o próprio Stokes disse: - “É com certeza muito interessante ver o tubo brilhar instantaneamente quando colocado nos raios invisíveis; foi literalmente ver na escuridão”.<sup>i</sup> Apesar da lei ser conhecida com o nome de Stokes, de fato, o primeiro cientista a afirmar que a luz emitida é de comprimento de onda maior do que a luz incidente foi Edmond Becquerel (cientista francês) em seu trabalho fora de série de 1842.<sup>5</sup> Stokes chamou o efeito de *dispersão reflexiva*, entretanto ele mesmo escreve em uma nota de rodapé que não gostava do termo e que preferiria o termo *fluorescência* devido aos minerais *fluorspar* e *fluorspath* que continham fluorita. Em seus trabalhos futuros, o termo utilizado passou a ser fluorescência (*fluorescence*). A grande diferença entre os trabalhos de Becquerel e Stokes é que a substância usada pelo primeiro (sulfato de cálcio) é fosforescente e a substância utilizada pelo segundo (sulfato de quinina) é fluorescente, contudo ambos experimentos de fundamental relevância para fotoluminescência. Ainda no mesmo século foi feita a diferenciação entre as duas emissões sendo que a fosforescência ficou conhecida como a emissão que permanecia após cessar a fonte de excitação;

---

<sup>i</sup> N.A. tradução própria da frase: - “*It was certainly curious sight to see the tube instantaneously light up when plunged into the invisible rays; it was literally darkness visible*”.

a fluorescência, ao contrário, se extinguiu imediatamente quando cessava-se a fonte de excitação. Naturalmente, a distinção atual é feita em termos do tempo de duração da emissão após o fim da incidência de luz excitante, pois ambas perduram por certo tempo após a ausência da fonte de excitação. Mas, para fins didáticos, uma vez que na fluorescência (na ordem de ns) o tempo de emissão é muito menor do que a da fosforescência (na ordem de  $\mu$ s), podemos manter a mesma diferenciação feita no século XIX.

A primeira distinção teórica entre ambas foi feita em 1929, por Francis Perrin,<sup>6</sup> em sua tese de doutoramento em Paris. Durante o fim do século XIX e metade do século XX, muito se evoluiu na compreensão teórica e importantes experimentos foram realizados. Cientistas como F. Perrin, J. Perrin, S. J. Vavilov, E. Gaviola, e A. Jablonski trouxeram inúmeras contribuições e melhoramentos para estudos de luminescência, mas esta história é bem registrada.<sup>7</sup>

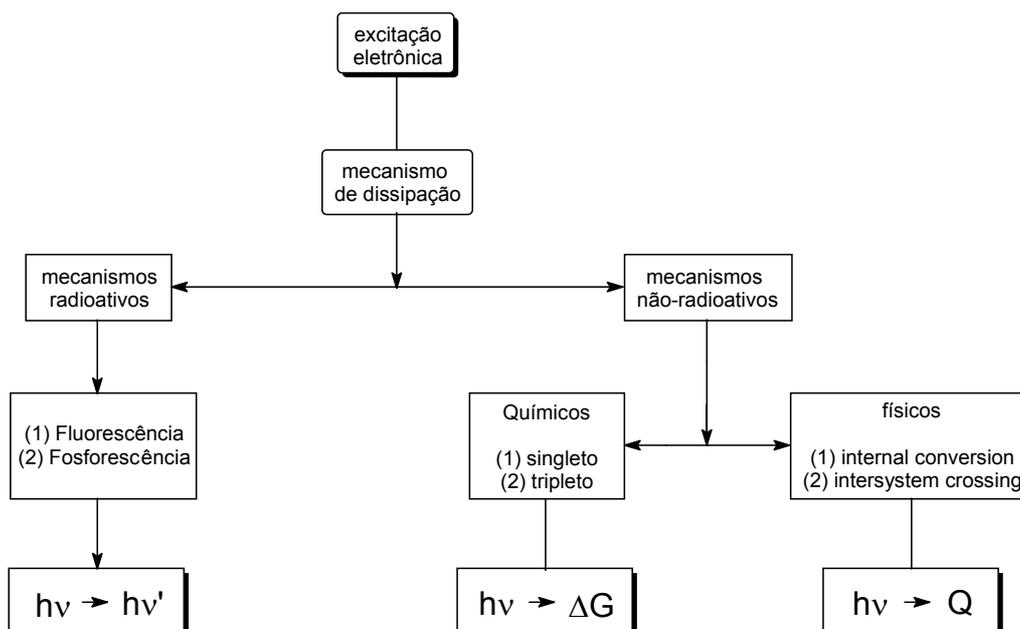
O estudo da luminescência evoluiu desde instrumentos simples, como o espectrômetro de Fraunhofer (1814), para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950, com a realização prática de dispositivos de luminescência estimulada (lasers). Estes produzem feixes de ondas eletromagnéticas coerentes e altamente monocromáticas, com amplas aplicações tecnológicas.

Apesar de que a fluorescência é observada a milhares de anos, somente há poucas décadas tem sido estudada, controlada e colocada em uso. Muitos consideram Athanasius Kircher (Figura 1) como o fundador da ciência que envolve a fluorescência.



**Figura 1.** Retrato do padre jesuíta Athanasius Kircher (1602-1680).

Alexander Jablonski (1898-1990) foi um dos cientistas que trouxe uma das maiores contribuições à ciência da luminescência, desenvolvendo uma teoria fundamental para compreensão da mesma: - “A emissão de luz é devida à absorção de radiação eletromagnética”. Jablonski desenvolveu um diagrama (Figura 2), que hoje leva o seu nome, o qual ajuda-nos na compreensão dos processos de relaxação na luminescência a partir do estado excitado.<sup>8</sup>



**Figura 2.** Diagrama de Jablonski e seus processos. (Adaptado da ref. 8).

O diagrama apresenta os processos que podem ocorrer após a excitação de uma estrutura para o seu estado excitado. A partir desse estado existem mecanismos de dissipação que são de dois tipos diferentes: os mecanismos radioativos e os não-radioativos. No mecanismo radioativo a energia luminosa é convertida também em luz, mas com frequência diferente. Nos mecanismos não-radioativos, a energia da luz incidente é transformada em calor ou convertida em reação química.

Dentre os mecanismos não-radioativos, ainda há uma subdivisão em processos físicos e processos químicos. A diferença entre eles é que nos processos físicos a energia incidente luminosa é convertida em calor ( $h\nu \rightarrow Q$ ), ao passo que nos processos químicos, a mesma energia incidente é transformada em reação química ( $h\nu \rightarrow \Delta G$ ).

Nos processos físicos temos a conversão interna (internal conversion) e o cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*). A conversão interna acontece nas transições entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, a relaxação ocorre entre um estado singlete  $S^1$  para um outro estado singlete  $S^1$  (ou para o GS – *ground state* – o qual normalmente é singlete) e de menor energia que o primeiro. As transições que ocorrem entre estados de multiplicidades diferentes recebem o nome de cruzamentos intersistemas, onde a relaxação ocorre a partir de um estado excitado singlete  $S^1$  para um outro estado excitado tripleto  $T^3$  de menor energia. Também se caracterizam por cruzamentos intersistemas as relaxações de um estado excitado tripleto  $T^3$  para um outro estado excitado singlete  $S^1$  ou a relaxação de um estado excitado tripleto  $T^3$  para o estado fundamental GS, o qual normalmente é singlete.

O mecanismo radioativo transforma a energia luminosa também em luz, mas com uma frequência de emissão diferente da incidente ( $h\nu \rightarrow h\nu'$ , onde  $\nu < \nu'$ ) e são de dois tipos: a fluorescência e a fosforescência. Esta acontece na emissão de luz pela relaxação de um estado excitado tripleto  $T^3$  para o estado singlete do GS. Aquela ocorre na emissão de luz durante a relaxação de um estado excitado singlete  $S^1$  para o estado fundamental GS. Quanto mais eficiente for o mecanismo de dissipação pela via radioativa, a partir de um estado excitado, maior poderá ser o rendimento quântico de fluorescência de uma molécula.

## Compostos Fotoluminescentes de Conjugações $\pi$ -Estendidas

Compostos fotoluminescentes de conjugação  $\pi$ -estendida têm uma larga utilização nas áreas científicas e tecnológicas, especialmente como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – “*Organic Light-Emitting Diodes*”).<sup>9</sup> Esses tipos de moléculas normalmente apresentam propriedades de luminescência e funções eletrônicas e optoeletrônicas atrativas para a sua utilização em tecnologia de OLEDs.<sup>10</sup> Apenas alguns núcleos orgânicos foram investigados com maior profundidade científica e aplicados na área orgânico-eletrônica<sup>11a</sup> e, dentre eles, podem-se destacar as quinoxalinas,<sup>11b</sup> as benzimidazolas<sup>11c</sup> e alguns tipos de polímeros.<sup>11d</sup>

Vários fatores influenciam diretamente na escolha prévia de um núcleo orgânico para a síntese de novas moléculas fotoluminescentes que possam vir a apresentar potencial para aplicação em tecnologia de luz. Dentre esses fatores destacam-se principalmente três:

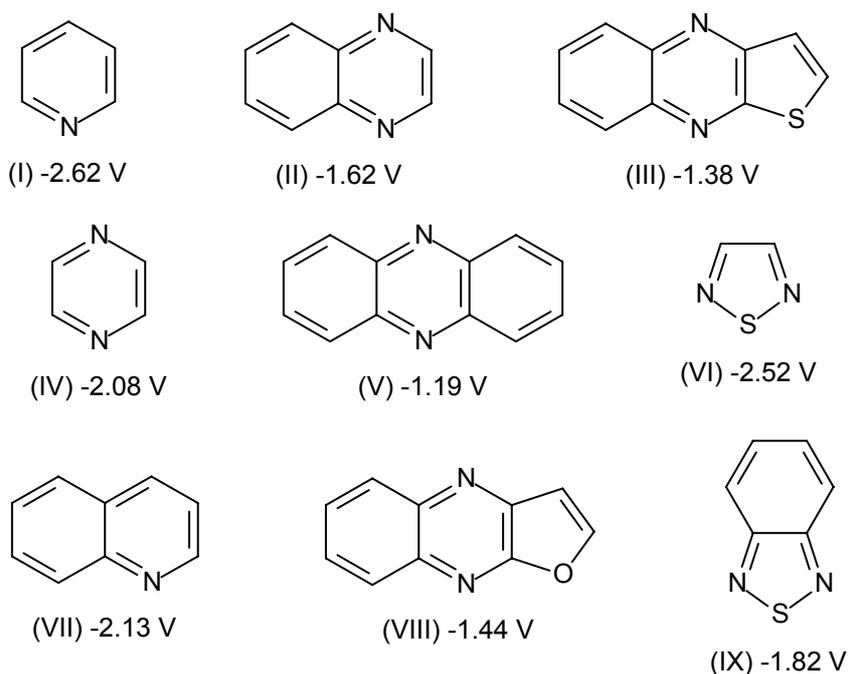
- 1- Estabilidade térmica adequada (o composto não deve decompor mesmo em temperaturas mais elevadas) devido a necessidade de variações de temperatura nos dispositivos optoeletrônicos;
- 2- Boa estabilidade eletroquímica em processos de transferência de carga (processos de transferência de elétrons reversíveis e quasi-reversíveis) a fim de se poder oxidar e reduzir a espécie sem que a mesma se altere ao retornar para o seu estado normal;
- 3- Propriedades fotofísicas atrativas (deslocamentos de Stokes elevados e altos rendimentos quânticos) tanto em solução como em estado sólido, as quais são essenciais para aplicações tecnológicas de luz.

Devido ao fato de que a afinidade de elétron (EA) e o potencial de ionização (IP), os quais definem as energias dos orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de moléculas com conjugações  $\pi$ -estendidas são bem correlacionadas com os

potenciais de redução e oxidação desses sistemas,<sup>12</sup> a análise da relação estrutura/potencial de redução provê uma primeira base para seleção de algum núcleo orgânico que possa vir a ser utilizado na síntese de sistemas fotoluminescentes.

Algumas estruturas moleculares comumente usadas e seus potenciais de redução à meia onda vs. Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) podem ser vistos na Figura 3.

Anéis heteroaromáticos contendo apenas nitrogênios do tipo imina (ligações C=N), comumente apresentam potenciais de redução deslocados para valores mais catódicos no voltamograma do que os seus correspondentes orgânicos hidrocarbonetos ou que contenham os átomos de oxigênio ou enxofre, o que implica necessariamente em um valor diferente de EA. Dessa maneira tenta-se modular algumas outras propriedades relacionadas com a EA.



**Figura 3.** Estruturas e potenciais de redução à meia onda (vs. ECS) de alguns heterocíclicos aromáticos utilizados em tecnologia de luz. (Adaptada da ref. 11a).

O núcleo piridina (I), dos heterocíclicos nitrogenados apresentados, é o que tem o potencial de redução à meia onda em valor mais catódico (-2.62 V),

enquanto a estrutura da fenazina (V) mostrou o valor menos catódico de todos (- 1.19 V).

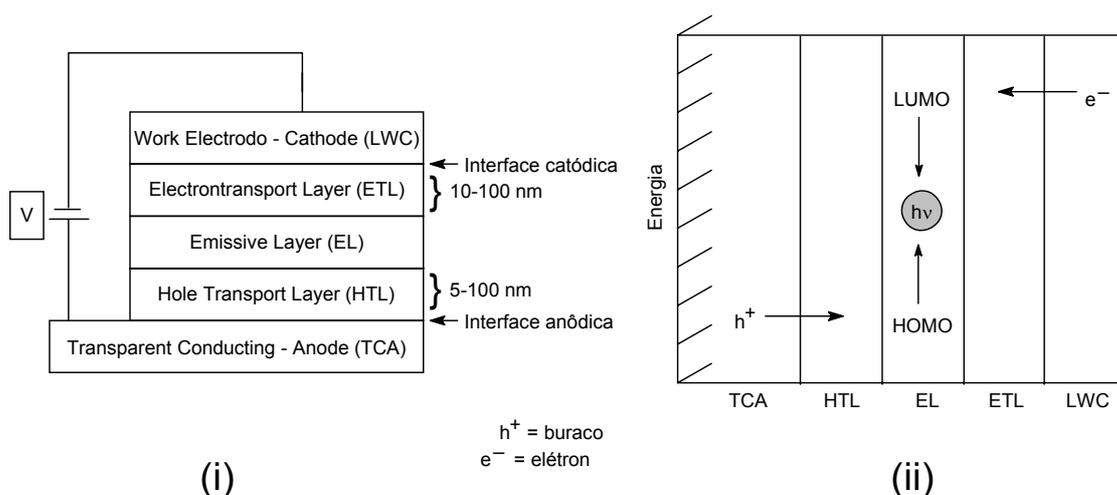
Entretanto, faz-se necessário um destaque de que essa relação de estrutura/potencial é apenas um primeiro indicativo das possibilidades para a síntese de novos materiais orgânicos de conjugações  $\pi$ -estendidas que possam vir a apresentar características necessárias à aplicação em tecnologia de luz, em especial como OLEDs (*organic light-emitting diodes*), os quais serão abordados no item seguinte.

## OLEDs: Características, Funcionamento e Desafios

Os OLEDs (*organic light-emitting diodes* – diodos orgânicos emissores de luz) são, na atualidade, investimentos com retorno de bilhões de dólares.<sup>13</sup> Essa tecnologia foi desenvolvida pela Kodak em 1980<sup>14</sup> e o seu avanço tecnológico pode ser considerado excelente desde as primeiras publicações em 1987 e 1989.<sup>15</sup> Alguns artigos de revisão sobre o assunto de OLEDs, com os mais diferentes enfoques sobre o tópico, podem ser encontrados na literatura científica.<sup>16</sup>

Muito ainda precisa ser investigado e desenvolvido na tecnologia destes optoeletrônicos, especialmente sua durabilidade e intensidade luminosa relativa. Questões relacionadas com o design, engenharia e fabricação desses componentes com emissão de luz branca continuam a ser um grande desafio tecnológico. Atualmente, OLEDs comerciais utilizam tanto sistemas orgânicos moleculares como poliméricos os quais agem sendo transportadores de carga e camadas emissivas.<sup>17</sup> Entretanto, OLEDs baseados em sistemas moleculares têm um custo mais elevado, assim como OLEDs que utilizam sistemas poliméricos conjugados apresentam uma baixa capacidade para sistemas multicamadas.

A estrutura multicamadas de um OLED típico na atualidade pode ser visualizada na Figura 4.



**Figura 4.** Estrutura de um OLED comercial típico (i) e como ele funciona (ii).

Cada camada desempenha um papel fundamental na produção de luz eletrogerada nesse tipo de sistema. Sua constituição inclui um ânodo transparente condutor (*transparent conducting anode* – TCA), uma camada transportadora de buracos (*hole-transport layer* – HTL), uma camada emissiva (*emissive layer* – EL), uma camada transportadora de elétrons (*electrontransport layer* – ETL) e um eletrodo como cátodo (*low work function electrode* – LWC).

O mecanismo básico de eletrogeração de luz em um sistema OLED é relativamente bem estabelecido na atualidade.<sup>18</sup> De modo simplificado, pode-se explicar que a HTL é oxidada e os buracos são então injetados, ou seja, elétrons são retirados do orbital HOMO. A ETL é reduzida no cátodo através da injeção de elétrons no orbital LUMO. Com o campo elétrico aplicado no sistema, ocorre a migração das cargas (buracos e elétrons gerados no processo) as quais são recombinadas formando estados singletos e tripletos na EL, emitindo assim a luz no dispositivo, especificamente na camada emissiva (EL).

Muitas pesquisas são direcionadas e necessárias para um melhoramento na compreensão do funcionamento e performance, solução de problemas e desenvolvimento de novos tipos de OLEDs. Dentre as necessidades de pesquisa e desenvolvimento nesta área podem-se destacar as seguintes:

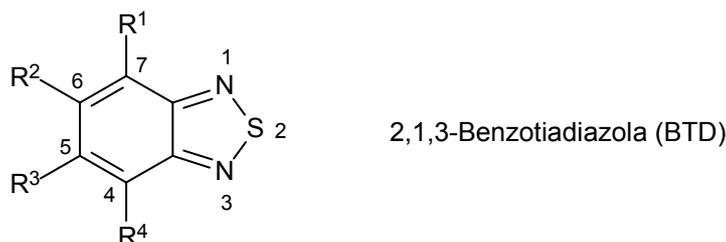
- 1- Injeção de cargas – relacionados com contatos Ôhmicos e não-Ôhmicos.
- 2- Efeitos de spin – singletos vs. tripletos e a formação de sua sessão cruzada (*cross-section*).
- 3- Interfaces – estudos com sistemas de contato como orgânicos/metais e orgânicos/orgânicos.
- 4- Estudos teóricos de modelagem – estudos teóricos para a construção e aperfeiçoamento dos OLEDs.
- 5- Estudos morfológicos – de que maneira a morfologia interfere no funcionamento de um OLED ainda não foi determinada de forma precisa, apesar de se saber que esse fator é drástico em seu desempenho.

- 6- Extração de luz – a obtenção de luz mais intensa em OLEDs continua sendo um grande desafio.
- 7- A relação pureza de material e desempenho – essa relação ainda não foi estudada.

A tecnologia de OLEDs vem sendo utilizada por aproximadamente duas décadas,<sup>19</sup> sendo que muito já se fez no sentido da produção de um OLED ideal. Entretanto, muito ainda pode e deve ser feito.

## O Núcleo 2,1,3-Benzotiadiazola (BTD)

Estruturas que contêm a unidade 2,1,3-benzotiadiazola (BTD; Figura 5) situam-se entre os compostos mais importantes na química de sistemas fotoluminescentes que vem sendo estudados recentemente com potencial para aplicações em tecnologia de luz.<sup>20</sup>



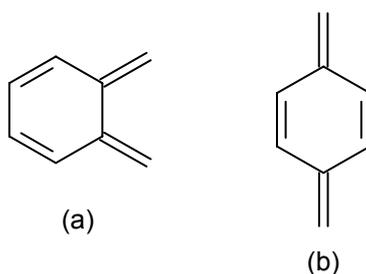
**Figura 5.** O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD).

O núcleo BTD normalmente é utilizado para aumentar o valor do potencial de redução e também a EA de candidatos à tecnologia de sistemas OLEDs.<sup>21</sup> O sistema 2,1,3-benzotiadiazola, assim como os seus derivados de conjugação  $\pi$ -estendida, possui inúmeras características desejáveis e importantes para a construção de novas moléculas luminescentes com potencial para aplicação tecnológica:

- 1- Esse heterocíclico é um forte elétron retirador e seus derivados geralmente são bons candidatos para aplicações tecnológicas com carreamentos eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas com conjugações  $\pi$ -estendidas.<sup>22a</sup>
- 2- Seus derivados de conjugação  $\pi$ -estendida quase sempre são fluoróforos eficientes.<sup>22b</sup>
- 3- Devido a sua grande polarização (no sentido do anel tiadiazola), o núcleo BTD usualmente auxilia na formação de estruturas cristalinas bem ordenadas, onde se destacam nas moléculas, principalmente, as interações intermoleculares do tipo  $\pi$ - $\pi$ .<sup>22c</sup>

- 4- O núcleo BTB é comumente incorporado em moléculasceptoras de elétrons que são utilizadas ou testadas em materiais condutores.<sup>22d</sup>

A sua preferência por uma configuração quinoidal<sup>23</sup> confere a unidade BTB características únicas. O anel quinoidal (Figura 6) pode ser encontrado em inúmeros corantes, tanto o *orto*-quinóide como o *para*-quinóide. Sua estrutura apresenta dois locais onde podem-se unir outros grupos cromóforos. Pode-se pensar em um quinóide como uma estrutura cíclica de ligações duplas conjugadas. Essa configuração eletrônica em que se tem a deslocalização de conjugação causa drásticos deslocamentos em seus comprimentos de onda de absorção. Por essa razão, a configuração quinoidal de anéis, representa uma poderosa opção para a construção de cromóforos com cores intensas, que é uma característica desejável e que ainda necessita de aprimoramento na tecnologia de OLEDs.

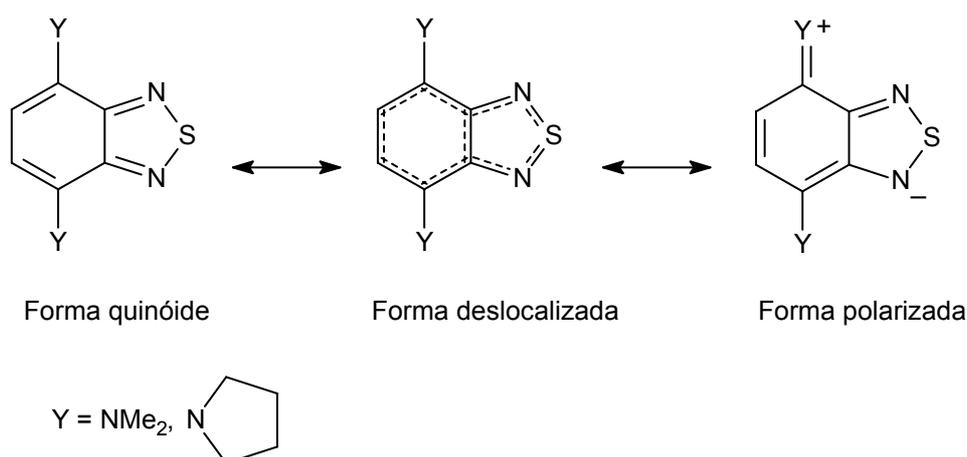


**Figura 6.** Anéis quinóides com configuração *orto* (a) e com configuração *para* (b)

As formas mesoméricas aromática vs. quinóide não são energeticamente equivalentes, apesar de serem próximas.<sup>24</sup> Na maior parte dos casos, a configuração quinóide apresenta uma energia de *band gap* (diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO) menor do que a sua forma aromática correspondente.<sup>25</sup> Estudos de <sup>13</sup>C RMN já indicaram para diversos casos que a configuração quinóide é levemente mais estável que a sua contraparte aromática.<sup>26</sup> Essa conclusão também foi averiguada pela análise de espectros vibracionais desse tipo de estruturas, apesar de que esse estudo também destacou o fato de que ambas formas mesoméricas são quase

isoenergéticas e que, de fato, podem coexistir na mesma molécula.<sup>27</sup> Contudo, quando é possível se estabelecer a forma geométrica de quinóide na molécula em um sistema conjugado  $\pi$ , bem como o seu correspondente aromático, pode-se observar um valor de energia de *band gap* o qual normalmente é intermediário às duas configurações limitantes: a quinóide (*orto e/ou para*) e a aromática.<sup>28</sup>

Derivados conjugados do núcleo benzotiadiazola, com grupos amínicos doadores de elétrons que apresentaram as substituições nas posições 4 e 7 do anel BTB, foram sintetizados, cristalizados e analisados por técnica de raio-X, indicando que a configuração quinoidal dessas moléculas era preferencial à sua forma polarizada e à sua forma deslocalizada, conforme é mostrado no Esquema 1.<sup>29</sup>



**Esquema 1.** Contribuições dos derivados amínicos 4,7-dissubstituídos do núcleo BTB.

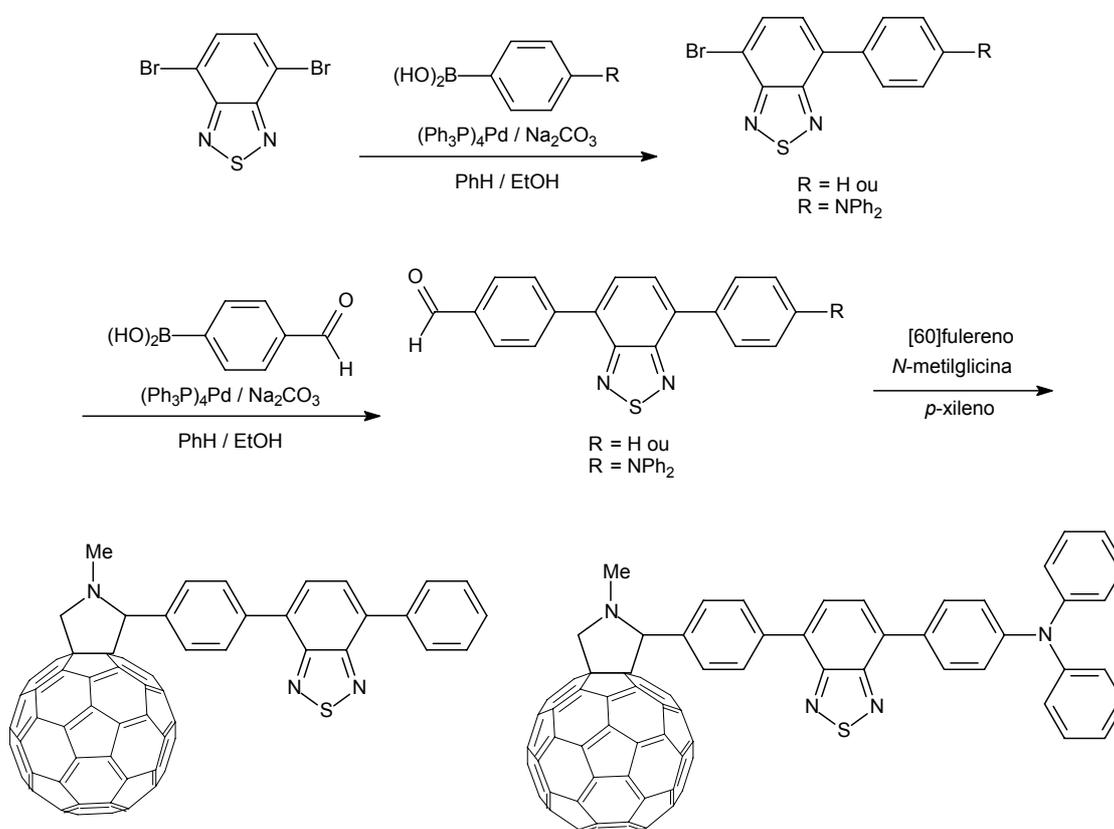
A unidade BTB vem sendo utilizada com sucesso na síntese e análise de novos materiais orgânicos moleculares com potencial para utilização em tecnologia de luz.<sup>30</sup>

Polímeros luminescentes contendo a unidade BTB também foram sintetizados e aplicados com sucesso em tecnologia de luz tais como OLEDs, células solares, cristais líquidos, corantes, células fotovoltaicas, transporte de cargas, fios moleculares e outros. As propriedades moleculares são diretamente afetadas pelas propriedades moleculares da BTB, sendo que apenas recentemente tem-se observado e estudado essa relação entre

monômeros fotoluminescentes e seus respectivos polímeros com maior propriedade.<sup>31, 32, 33</sup>

Recentemente, para se estudar a separação e recombinação de cargas (CS e CR) em fulerenos, introduziu-se o núcleo BTD (Esquema 2), a fim de o mesmo também atuar como acceptor de cargas.<sup>34</sup>

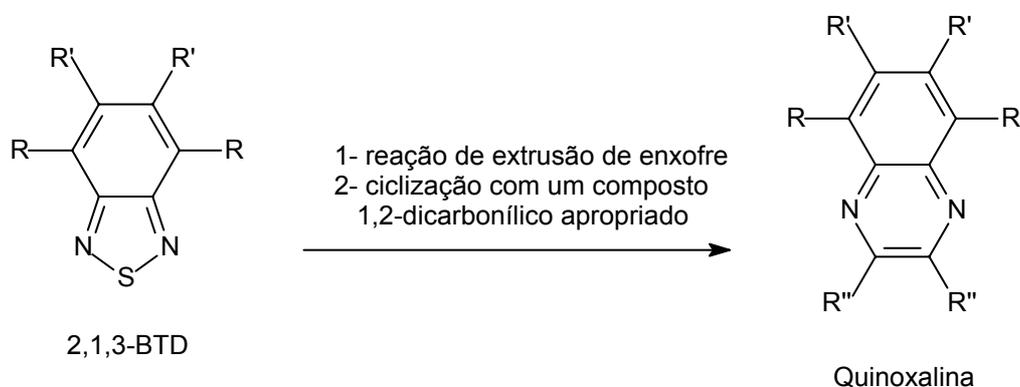
Os novos compostos, covalentemente unidos a grupos doadores de elétrons, na presença de grupos aceptores de cargas (a BTD e o fulereno), apresentaram propriedades fotoquímicas e fotofísicas únicas, e dentre elas, elevados tempos de decaimento biexponencial singleto-singleto (relacionados à fluorescência).



**Esquema 2.** Síntese de novos derivados fulerenos com o núcleo BTB.

Compostos que contêm a unidade BTB também são utilizados para a síntese de estruturas com o núcleo quinoxalina e de seus derivados (Esquema 3), as quais também desempenham um papel importante dentre os núcleos utilizados em recentemente em estudos focados de fotoluminescência para

aplicações tecnológicas. As quinoxalinas serão discutidas mais apropriadamente no item seguinte.

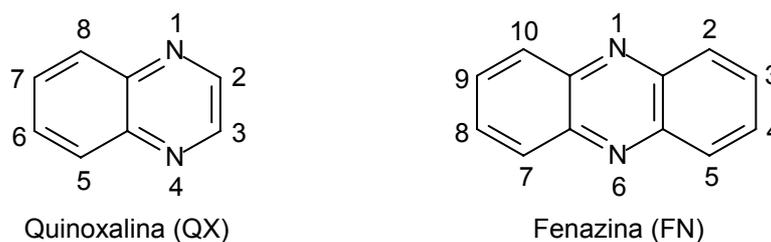


**Esquema 3.** Síntese de quinoxalinas a partir de 2,1,3-BTDs.

O Esquema 3 permite a visualização da formação de novos sistemas orgânicos  $\pi$ -estendidos contendo o núcleo quinoxalina a partir de sistemas conjugados contendo a unidade BTD.

## Os Núcleos Quinoxalinas (QX) e Fenazina (FN)

Assim como as BTDs, as unidades quinoxalinas (QXs) e fenazinas (FNs) também desempenham um papel importante em tecnologia de luz (Figura 7). Apesar de que o núcleo FN ser muito menos utilizado do que os núcleos BTDs e QXs, seus derivados têm sido relativamente bem estudados para essa área de interesse tecnológico.



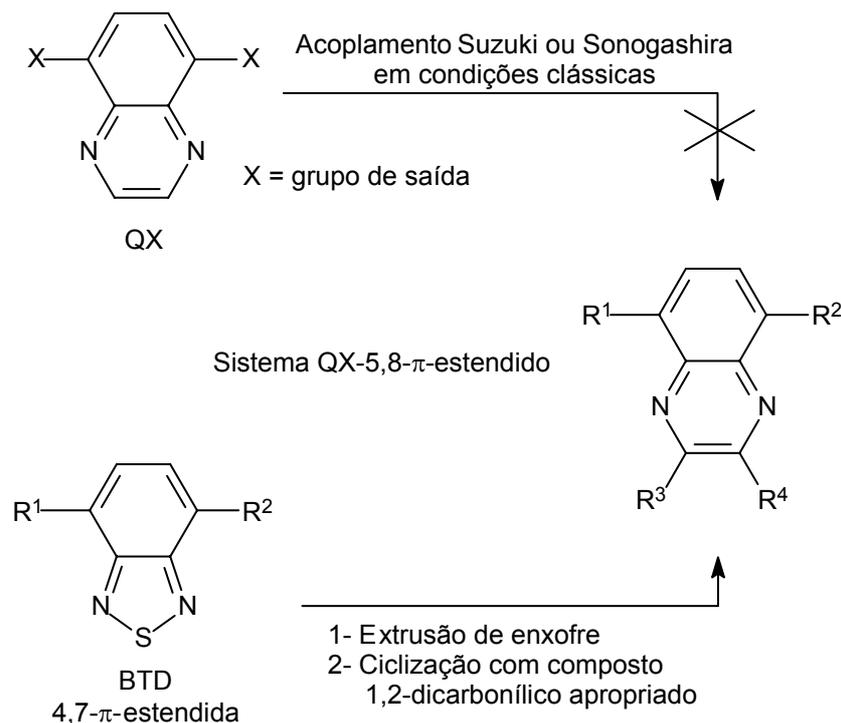
**Figura 7.** Os núcleos quinoxalina (QX) e fenazina (FN).

As QXs constituem uma classe bastante importante em utilização para aplicações em tecnologia de luz.<sup>35</sup> Na literatura é possível encontrar inúmeros protocolos sintéticos para a sua obtenção,<sup>36</sup> entretanto, uma das melhores maneiras de se realizar a síntese é a partir de BTDs, onde a reação de extrusão de enxofre nesses sistemas seguida de uma reação de ciclização com um composto dicarbonílico apropriado, constitui-se em uma metodologia direta e consistente em muitos casos.<sup>37</sup>

Fotoluminescentes com o grupo QX quase sempre apresentam elevada EA, boa estabilidade térmica<sup>38</sup> e podem atuar como materiais transportadores de elétrons.<sup>39</sup> Alguns polímeros contendo o núcleo QX já foram testados com sucesso para utilização em tecnologia de sistemas OLEDs.<sup>40</sup> A extensão da conjugação  $\pi$  desses sistemas normalmente acontece nas posições 2 e 3, por serem as mais ativadas frente a reações de acoplamento.<sup>41</sup> A extensão da conjugação  $\pi$  nas posições 5 e 8 desse núcleo são difíceis de serem realizadas e seus exemplos são limitados na literatura<sup>42</sup> e, além disso, requer a utilização do derivado iodado. Como explicado anteriormente, a obtenção desse tipo de sistemas QXs  $\pi$ -estendidas normalmente ocorre por uma reação de extrusão

de enxofre em compostos 4,7  $\pi$ -estendidos de sistemas BTDs seguidos de uma reação de ciclização um sistema 1,2-dicarbonílico apropriado (Esquema 4).

A reação de extrusão de enxofre em sistemas BTDs e suas metodologias serão abordadas com maior profundidade em um capítulo específico da presente tese.

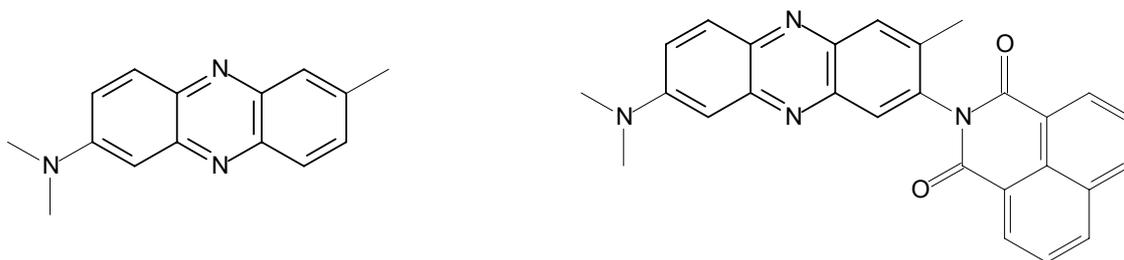


**Esquema 4.** Extensão da conjugação  $\pi$  nas posições 5 e 8 de sistemas QX.

O núcleo FN, apesar de não ser tão utilizado na síntese de novos materiais testados em tecnologia de luz para sistemas OLEDs, recentemente têm recebido uma atenção maior de inúmeros grupos de pesquisa ligados a essa área de tecnologia.<sup>43</sup>

O grupo FN é conhecido por comumente apresentar um cruzamento intersistemas com grande eficiência,<sup>44</sup> sendo normalmente utilizado em estudos de interesse focados nos estados excitados do tipo tripleto ( $T^3$ ).<sup>45</sup> Derivados com conjugações  $\pi$ -estendidas contendo o núcleo FN apresentam, normalmente, um aumento significativo na intensidade de emissão quando estão blindados a sistemas DNA.<sup>46</sup> Seus derivados também são bem utilizados

em estudos de fotoluminescência e eletroluminescência, como os exemplos das estruturas que são mostrados na Figura 8.<sup>47</sup>



**Figura 8.** Derivados fotoluminescentes com a unidade FN utilizados em fotoluminescência.

## Controle do *Band Gap*

A compreensão e modulação da energia de *band gap* em moléculas de conjugação  $\pi$ -estendidas têm uma importância elevada para sistemas moleculares e poliméricos com aplicações em áreas eletrônicas e optoeletrônicas.<sup>48</sup> A energia do *band gap* tem uma influência direta nas propriedades químicas, físicas e mecânicas de inúmeros sistemas utilizados nessa área tecnológica emergente.<sup>49</sup>

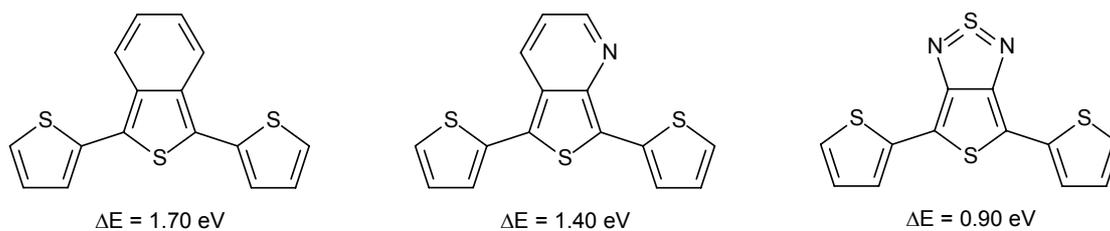
A extensão da conjugação  $\pi$  tem normalmente por efeitos a diminuição da energia do *band gap* e o deslocamento das bandas de absorção e emissão para a região do vermelho<sup>48</sup> e, por essa razão, realizam-se sínteses de moléculas altamente conjugadas. Por conseqüência, pode-se pensar na utilização de tais materiais para em OLEDs que trabalhem na região do infravermelho.<sup>50</sup> Além disso, quando a diminuição da energia do *band gap* ocorre pelo aumento da elétron afinidade, existe a possibilidade da fabricação de OLEDs com a presença de eletrodos metálicos estáveis.<sup>51</sup>

É importante ressaltar que não existem regras precisas e concisas que nos permitam a teorização, modelagem e posterior construção de sistemas fotoluminescentes com *band gaps* em valores apropriados para testes em OLEDs. Apesar da evolução imensa que a química teórica (com suas variáveis), em especial a modelagem molecular, experimentaram nos últimos anos, a prática tem mostrado que inúmeros fatores interferem diretamente no valor de energia do *band gap*, sendo o mesmo um balanço desses fatores. Naturalmente a literatura dessa área, que apesar de recente já é bem extensa, fornece um respaldo adequado para que novas moléculas sejam planejadas e sintetizadas apresentando diferenças de HOMO e LUMO próximos ao estimado. Entretanto, muitas vezes, os dados obtidos experimentalmente deixam bastante evidente o quanto ainda é necessário o aprofundamento nessa área nova e promissora de pesquisa.

Compostos aromáticos nitrogenados ou sulfurados são bastante utilizados quando se espera valores baixos de energia de *band gap* em sistemas conjugados  $\pi$ .<sup>52</sup> Também é bastante comum a utilização de moléculas que contenham nos anéis aromáticos tanto átomos de nitrogênio como de

enxofre, não necessariamente no mesmo anel, mas ambos heteroátomos fazendo parte da estrutura dos mesmos.<sup>53</sup> A Figura 9 mostra exemplos de estruturas sintetizadas com as características descritas as quais apresentaram diferenças entre os orbitais HOMO e LUMO pequenas.

$\Delta E$  = energia do *band gap* (diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO)



**Figura 9.** Monômeros com valores baixos de energia de *band gap*.<sup>52, 53</sup>

## Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são a síntese e caracterização de novos derivados fotoluminescentes de conjugação  $\pi$ -estendida com potencial para aplicação tecnológica de luz em dispositivos de OLEDs.

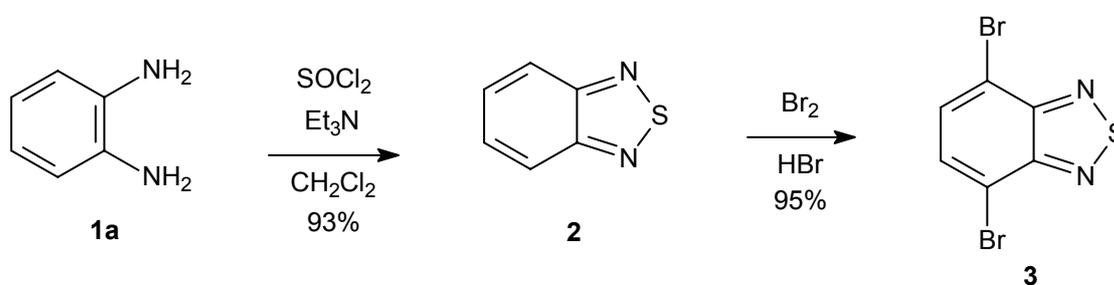
A estratégia para se alcançar o objetivo do trabalho visa a síntese de novas BTDs que apresentem processos eletroquímicos reversíveis e/ou quasi-reversíveis, altos rendimentos quânticos, elétron afinidade elevada e com boa emissão em estado sólido além de valores baixos de energia da diferença entre os orbitais HOMO e LUMO (*band gap*). Também pretende-se utilizar as novas BTDs sintetizadas para o desenvolvimento de uma nova metodologia de extrusão de enxofre para a formação de *o*-fenilenodiaminas, com a possibilidade de formação de núcleos QXs fotoluminescentes.

A síntese e a caracterização de um ligante fotoluminescente contendo o grupo QX, o qual possa ser utilizado na tentativa síntese de um novo ciclopaladato, e que apresente propriedades de fotoluminescência é visada para se alcançar os objetivos do trabalho. O mesmo planejamento deve ser feito para um novo ligante fotoluminescente bidentado com o núcleo FN que permita a formação de novos complexos fotoluminescente de rutênio e cobre, e que possam ser estudados para potencial aplicação em OLEDs.

# Capítulo 2

## Resultados e Discussão: Novos Sistemas BTDs Fotoluminescentes

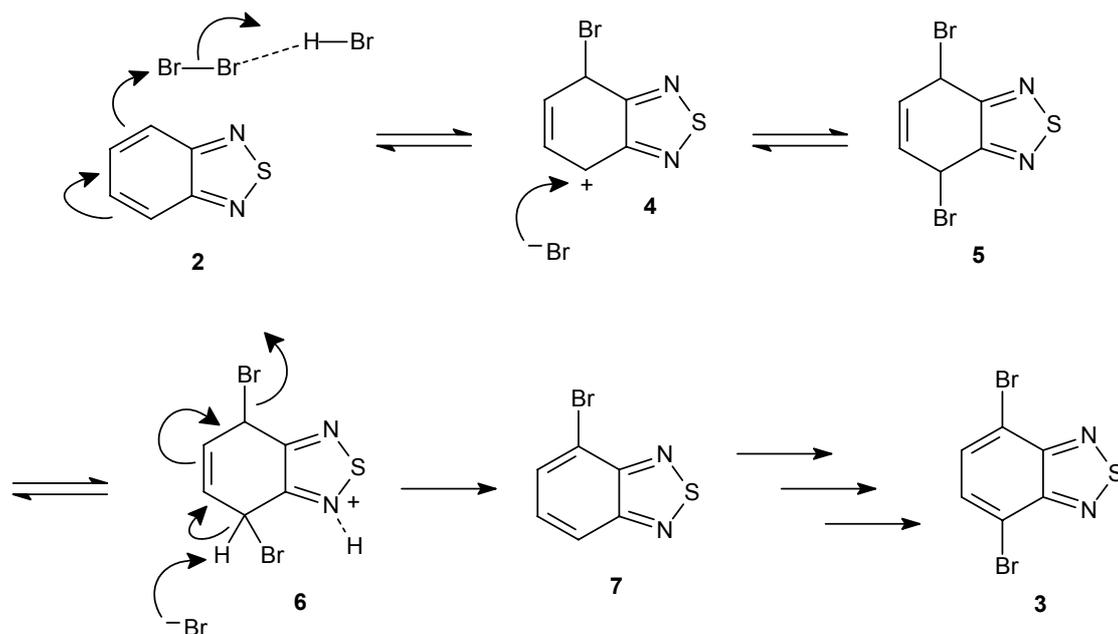
Para a síntese dos novos compostos fotoluminescentes com conjugação  $\pi$ -estendida contendo a unidade BTD, primeiramente era necessário a síntese do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola **3** (Esquema 5). Esse intermediário é normalmente utilizado em reações de acoplamento de formação C-C, como Heck,<sup>54</sup> Suzuki,<sup>55</sup> Stille,<sup>56</sup> Sonogashira<sup>57</sup> e para a extensão da conjugação  $\pi$  nas posições 4 e 7 do anel em sistemas com o núcleo BTD. Reações de acoplamento para formação de novas ligações C-N também utilizam o intermediário **3**.<sup>58</sup> A sua síntese pode ser realizada conforme indicado no Esquema 5.



**Esquema 5.** Síntese da BTD dibromada **3**.

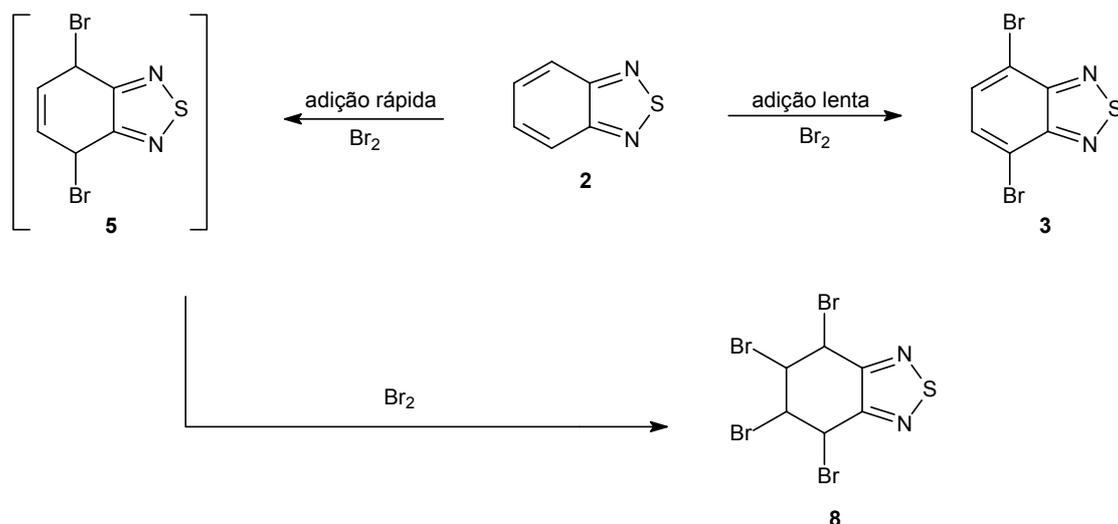
Em raros exemplos descritos,<sup>59</sup> se utiliza a 4,7-diiodo-2,1,3-benzotiadiazola, que é obtida em rendimentos muito inferiores a BTD **3** e em várias etapas, conforme descrito anteriormente por Suzuki e colaboradores.<sup>60</sup>

A *o*-fenilendiamina comercial **1a** foi reagida com cloreto de tionila em presença de uma base (triethylamina) em cloreto de metileno (solvente), resultando na 2,1,3-benzotiadiazola **2** em um rendimento de 93% após purificação do composto por arraste à vapor.<sup>61</sup> Em seguida reagiu-se a o composto **2** com bromo molecular em presença de ácido bromídrico concentrado (48%) e em excesso, levando à formação exclusiva do regioisômero 4,7-dibromado da BTD desejada, o qual precipitava no meio reacional, em um rendimento de 95% após purificação por lavagem com água.<sup>62</sup> Com a finalidade de se explicar a formação exclusiva do regioisômero **3**, com bromos nas posições 4 e 7 do anel, um mecanismo foi proposto baseado-se em estudos previamente descritos na literatura<sup>63</sup> (Esquema 6).



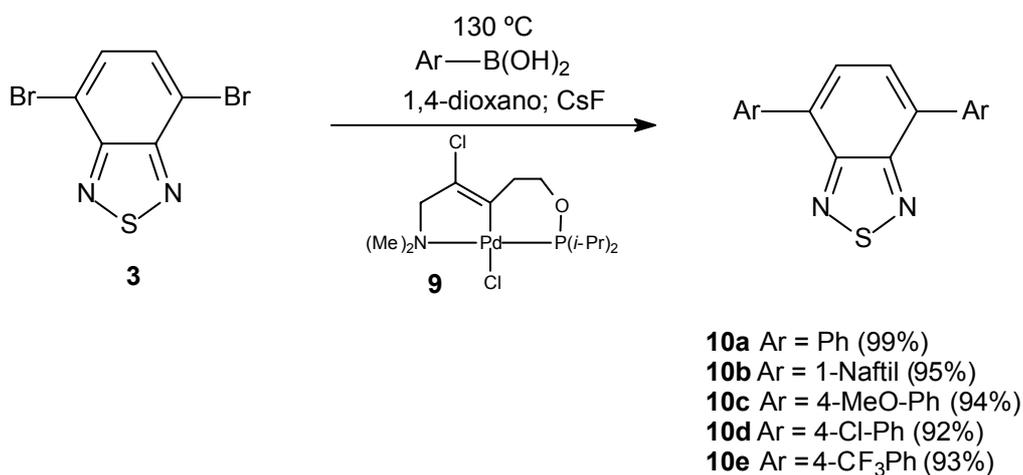
**Esquema 6.** Proposta mecanística para a formação controlada do regioisômero **3**.

Na primeira etapa ocorre uma adição eletrofílica na posição 4 (ou 7) do núcleo benzotiadiazola **3**, com a entrada de um átomo de bromo. O íon brometo liberado, ou o do ácido bromídrico, efetua o ataque nucleofílico na posição 7 (ou 4) do anel, levando à formação do intermediário **5** com dois bromos, o qual é proposto por Pessin e colaboradores.<sup>64</sup> O bromo molecular precisa ser adicionado lentamente ao meio reacional, pois nesse momento o excesso do mesmo levaria à formação de um composto tetrabromado estável, a partir de uma segunda reação de adição eletrofílica a ligação dupla no sistema **5**. Esse derivado tetrabromado já foi isolado e caracterizado anteriormente por Pilgram e colaboradores.<sup>62</sup> Após a primeira adição eletrofílica controlada, ocorre a eliminação de ácido bromídrico no meio reacional, o que devolve a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado **7**, o qual pode ser isolado e caracterizado.<sup>62</sup> Com o aumento da concentração do sistema monobromado 2,1,3-benzotiadiazola **7** inicia-se o processo de entrada de um segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo descrito para o primeiro. Com a finalidade de obter-se exclusivamente o sistema dibromado **3**, a reação é efetuada em um período maior de tempo (6 horas). O Esquema 7 mostra como ocorre o controle pela velocidade de adição do bromo molecular.



**Esquema 7.** Formação controlada do regioisômero **3** ou do derivado tetrabromado **8**.

A BTD **3** foi utilizada para a extensão da conjugação  $\pi$  na síntese de novos sistemas fotoluminescentes utilizando-se o Acoplamento de Suzuki para a promoção da formação das novas ligações C-C (Esquema 8). Neste acoplamento utilizou-se como catalisador um paladaciclo específico tipo pinça NCP **9** previamente descrito na literatura.<sup>65</sup>



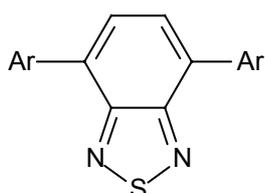
**Esquema 8.** Síntese das BTDs fotoluminescentes  $\pi$ -estendidas **10a-e**.

Todos os compostos **10a-e** foram sintetizados em excelentes rendimentos após purificação por coluna cromatográfica. Os compostos **10a** e **10c** haviam sido sintetizados, de forma independente, por outros grupos de

pesquisa,<sup>66</sup> porém, utilizaram-se as condições usuais para a reação de Acoplamento Suzuki ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M e  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ) e os rendimentos foram de apenas 50% para esses compostos, o que indica a importância da utilização desse ciclopalladato específico.

As propriedades eletroquímicas dos novos sistemas fotoluminescentes **10a-e** foram investigados por análise de voltametria cíclica (VC) em filmes finos depositados em eletrodos de platina, e em soluções de concentração  $10^{-3}$  molar em relação às moléculas BTDS utilizadas. Seus dados eletroquímicos obtidos em filmes, para determinação de valores de energia de seus orbitais HOMO (relacionado ao IP) e LUMO (relacionado a EA), podem ser vistos sumarizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades eletroquímicas para as BTDS fotoluminescentes **10a-e**.



- 10a** Ar = Ph  
**10b** Ar = 1-Naftil  
**10c** Ar = 4-MeO-Ph  
**10d** Ar = 4-Cl-Ph  
**10e** Ar = 4-CF<sub>3</sub>Ph

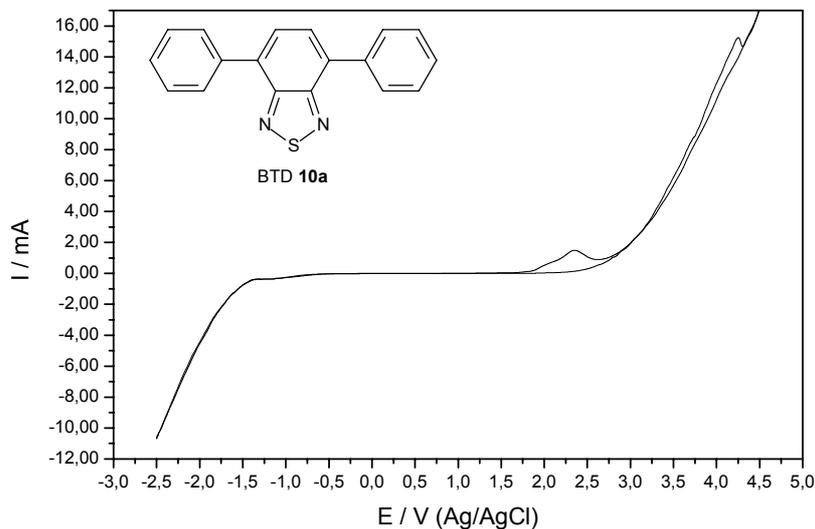
BTD	$E_{red}^{onset}$ (V) <sup>a</sup>	EA <sup>b</sup> (eV)	$E_{oxi}^{onset}$ (V) <sup>c</sup>	IP <sup>d</sup> (eV)	$E_{gap}^{el}$ (eV) <sup>e</sup>
<b>10a</b>	-1.05	3.35	1.65	6.05	2.70
<b>10b</b>	-1.18	3.22	1.44	5.84	2.62
<b>10c</b>	-1.23	3.17	1.32	5.72	2.55
<b>10d</b>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>
<b>10e</b>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>

<sup>a</sup> potencial catódico onset. <sup>b</sup> elétron afinidade. <sup>c</sup> potencial anódico onset. <sup>d</sup> potencial de ionização. <sup>e</sup> energia do *band gap* (eletroquímico vs. ferroceno). <sup>f</sup> a molécula não formou uma camada fina sobre o eletrodo para a análise de voltametria cíclica (apenas em solução).

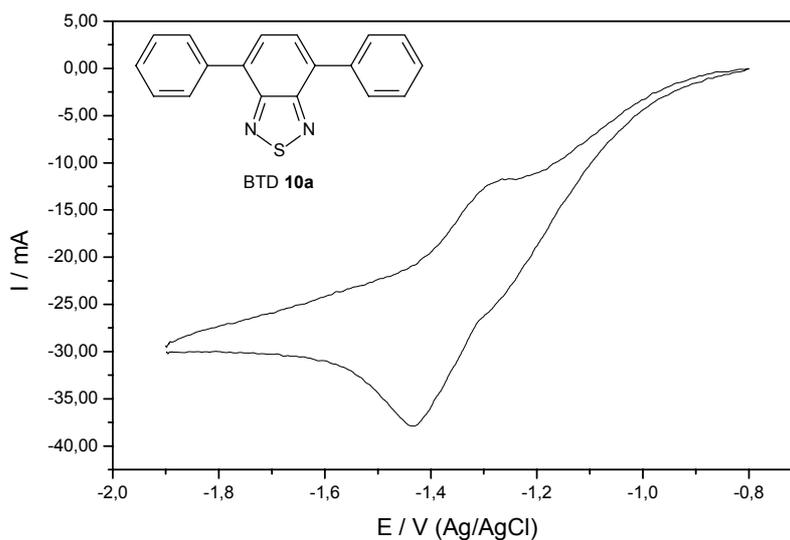
As BTDS **10d** e **10e** não formaram filmes sobre o eletrodo de platina, o que inviabilizou a determinação, por voltametria cíclica, de seus valores de potencial *onset* de redução e de oxidação, bem como seus valores de elétron afinidade (EA) e de seus potenciais de ionização (IP) e, por conseqüência, a determinação dos seus valores de energia de *band gap* não foi realizada pelo método eletroquímico.

Para a BTDS fotoluminescente **10a** (Figura 10), entretanto, observa-se um valor de potencial *onset* de redução de -1.05 V e de potencial *onset* de

oxidação de 1.65 V. A Figura 11 mostra que o comportamento desse sistema fotoluminescente em solução é bastante diferente quando comparado com seus processos eletroquímicos feitos em filme.



**Figura 10.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de  $\text{TBAF}\cdot\text{PF}_6$  0.1 M para a BTDS fotoluminescente **10a**.



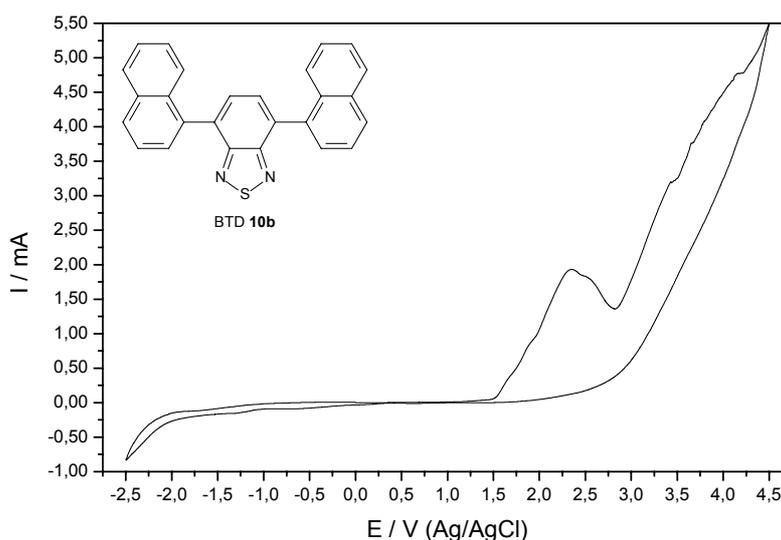
**Figura 11.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de  $\text{TBAF}\cdot\text{PF}_6$  0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTDS fotoluminescente **10a**.

Os valores de EA e IP foram calculados utilizando-se uma metodologia usual previamente descrita Jenekhe e colaboradores,<sup>11a</sup> sendo que obtém-se  $EA = E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.4 \text{ eV}$  e  $IP = E_{\text{oxi}}^{\text{onset}} + 4.4 \text{ eV}$ .

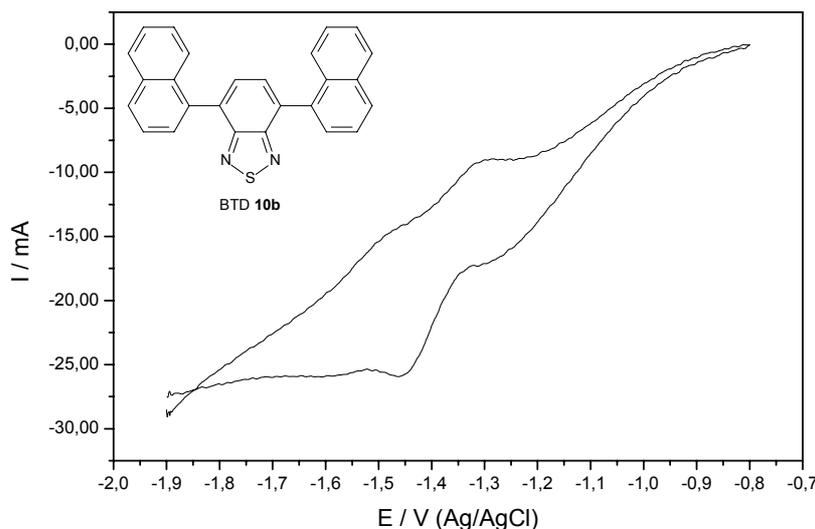
Para a BTd **10a** se observam os valores de  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  de -1.05 V e, portanto, EA = 3.35 eV. Seu valor de  $E_{\text{oxi}}^{\text{onset}}$  medido foi de 1.65 V, logo o IP foi de 6.05 eV. A diferença entre esse dois valores (de IP e EA) é a energia do *band gap* calculada pelo método eletroquímico através de experimentos de voltametria cíclica. O valor de  $E_{\text{gap}}^{\text{el}}$  obtido para **10a** foi de 2.70 eV.

A molécula **10b**, onde substituiu-se os grupos fenilas por naftilas, apresentou um comportamento eletroquímico similar a **10a** (ver Tabela 2), apesar de possuir uma extensão maior da conjugação  $\pi$ . Com essa extensão da conjugação no sistema BTd, poderia se avaliar o quanto a adição de mais um anel aromático, sem grupos doadores ou retiradores de elétrons, influenciaria no comportamento eletroquímico das moléculas luminescentes sintetizadas.

As Figuras 12 e 13 mostram as análises eletroquímicas realizadas em filme fino e em solução, respectivamente, para a molécula fotoluminescente **10b**.



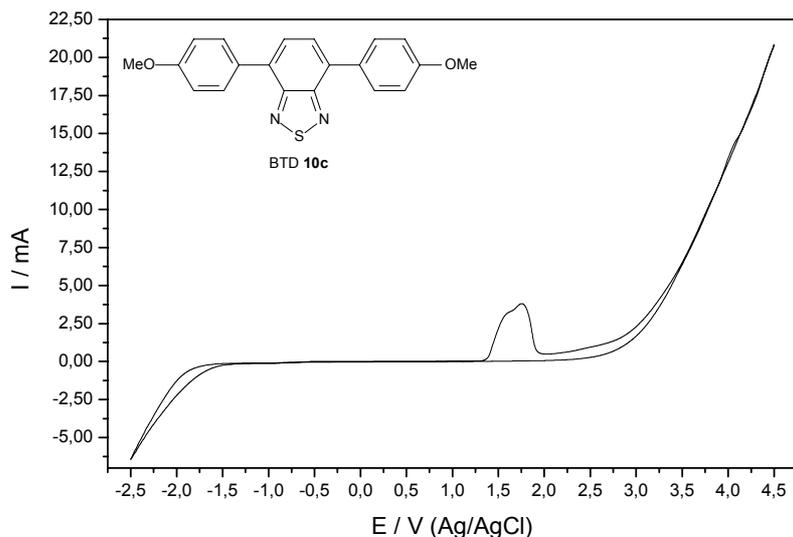
**Figura 12.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar para a BTd fotoluminescente **10b**.



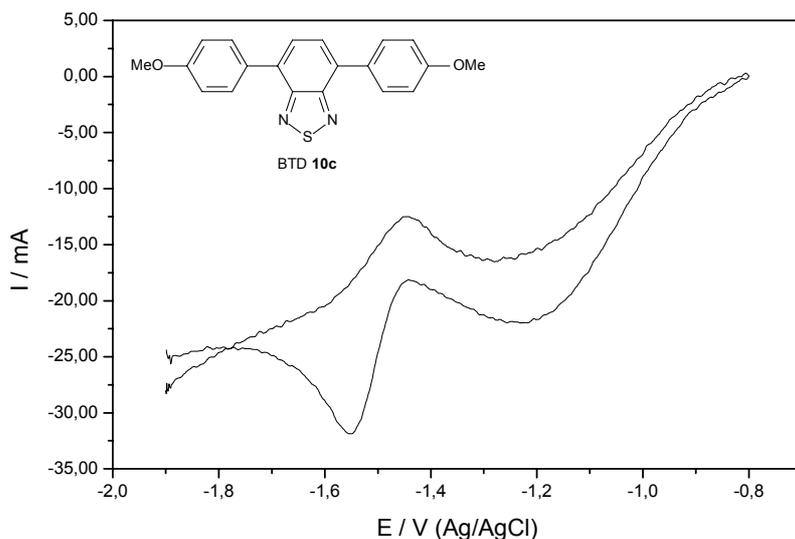
**Figura 13.** VC ( $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTDS fotoluminescente **10b**.

Para a BTDS fotoluminescente **10b** temos os respectivos valores de  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  de  $-1.18 \text{ V}$  e de  $E_{\text{oxi}}^{\text{onset}}$  de  $1.44 \text{ V}$ . Comparado com a BTDS **10a** vemos um deslocamento global para valores mais catódicos. Por conta desse fato temos uma EA e um IP com valores ligeiramente menor, sendo os mesmos de  $3.22 \text{ eV}$  e  $5.84 \text{ eV}$ , respectivamente. Dessa maneira podemos ver que o aumento da extensão da conjugação com grupos neutros (sem a presença de elétrons doadores ou retiradores) causa uma diminuição tanto no IP quanto na EA. Entretanto, o valor de  $E_{\text{gap}}^{\text{el}}$  obtido foi de  $2.62 \text{ eV}$ , sendo bastante próximo ao encontrado para a BTDS **10a** ( $2.70 \text{ eV}$ ). Com isso podemos ver que apesar do deslocamento catódico que uma extensão maior de conjugação causa ao sistema fotoluminescente, os seus valores de *band gap* não são afetados de maneira significativa.

A inserção de dois grupos metóxi (elétrons doadores) ao sistema fotoluminescente BTDS **10c** resultou em um deslocamento catódico ainda maior no conjunto (Figuras 14 e 15). Esse resultado é de certa forma previsível e esperado, uma vez que a adição de grupos doadores de elétrons deveria dificultar a redução (transferência de elétrons do eletrodo) do grupo BTDS presente na molécula, pois a porção que deve ser reduzida torna-se menos eletrofílica e, portanto, menos suscetível à redução.



**Figura 14.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de  $\text{TBAF}\cdot\text{PF}_6$  0.1 M para a BTD fotoluminescente **10c**.

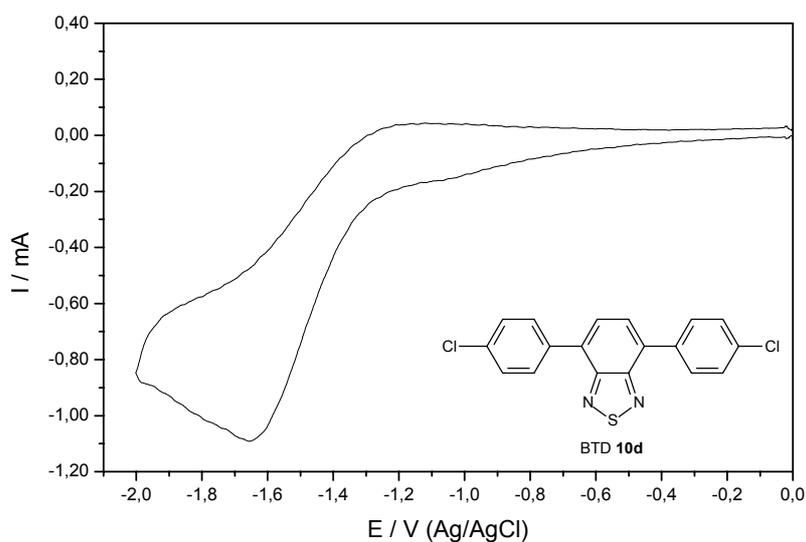


**Figura 15.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de  $\text{TBAF}\cdot\text{PF}_6$  0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10c**.

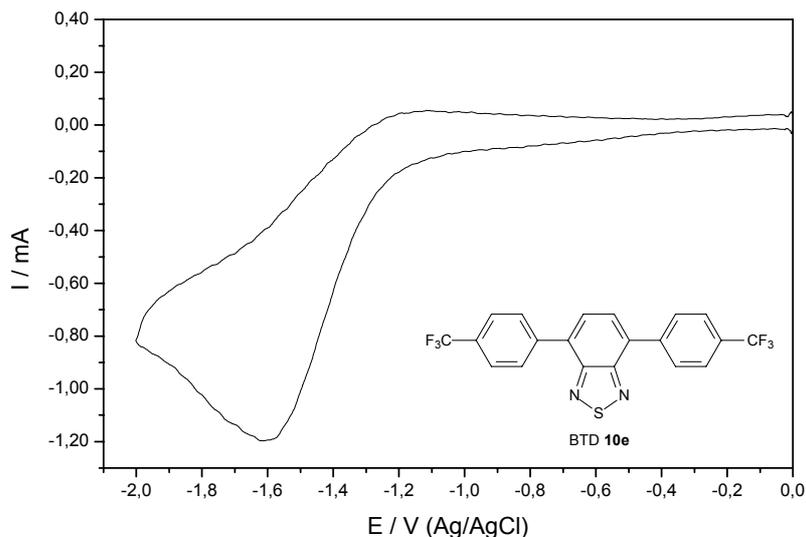
Através das análises realizadas, obtiveram-se  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  de  $-1.23 \text{ V}$  e de  $E_{\text{oxi}}^{\text{onset}}$  de  $1.32 \text{ V}$ . Comparando-se com a molécula **10a** observa-se um deslocamento catódico de aproximadamente  $0.3 \text{ V}$ . Uma vez que o grupo

metóxi afetou tanto a redução como a oxidação de forma similar, esperava-se que EA e IP fossem menores que os encontrados para **10a**. E de fato foram. A EA encontrada foi de 3.17 eV e o IP de 5.72 eV. Apesar de encontrar-se valores menores de EA e IP para o sistema **10c**, seu valor de *band gap* não foi tão diferente do encontrado para as BTDs **10a** (2.70 eV) e **10b** (2.62 eV) sendo que seu  $E_{\text{gap}}^{\text{el}}$  obtido foi de 2.55 eV, permanecendo semelhante aos demais encontrados.

Os sistemas fotoluminescentes  $\pi$ -estendidos **10d** e **10e** não formaram filmes que permitisse a sua análise eletroquímica em estado sólido. Entretanto, em solução, foi possível se obter os seus potenciais padrão de redução (Figuras 16 e 17). Esses potenciais serão discutidos conjuntamente com as demais BTDs. Esperava-se que a inserção de grupos elétrons retiradores (Cl para a BTD **10d** e  $\text{CF}_3$  para a BTD **10e**) facilitasse a redução nesses dois sistemas, deslocando o conjunto para valores menos catódicos e, por conseqüência, tivéssemos maiores valores para a EA e para o IP. Também esperava-se encontrar energias de *band gap* com valores similares aos obtidos para as BTDs **10a-c**.



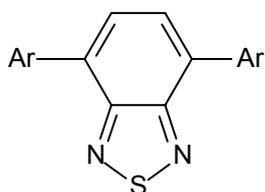
**Figura 16.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10d**.



**Figura 17.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10e**.

A análise das voltametrias cíclicas das moléculas BTDs **10a-e** indica claramente a existência, em alguns casos, de mais de um potencial padrão de oxidação dos sistemas. Os valores desses potenciais padrões podem ser vistos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Potenciais padrões de redução e oxidação para as BTDs **10a-e**.



- 10a** Ar = Ph
- 10b** Ar = 1-Naftil
- 10c** Ar = 4-MeO-Ph
- 10d** Ar = 4-Cl-Ph
- 10e** Ar = 4-CF<sub>3</sub>Ph

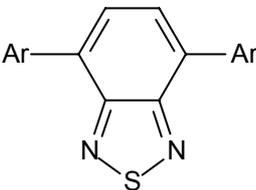
BTD	$E^{\circ}_{\text{red}}$ (V)		$E^{\circ}_{\text{oxi}}$ (V)	
	1 <sup>o</sup> processo	2 <sup>o</sup> processo	1 <sup>o</sup> processo	2 <sup>o</sup> processo
<b>10a</b>	-1.43	- <sup>a</sup>	1.48	4.25
<b>10b</b>	-1.45	- <sup>a</sup>	1.91	4.77
<b>10c</b>	-1.55	- <sup>a</sup>	1.74	- <sup>a</sup>
<b>10d</b>	-1.66	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
<b>10e</b>	-1.62	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> A molécula apresentou apenas um processo de transferência de carga. <sup>b</sup> A molécula não formou uma camada fina sobre o eletrodo para a análise de voltametria cíclica em filme fino (apenas em solução).

Todos os processos de transferência de carga (oxidações e reduções) que ocorreram nas moléculas fotoluminescentes **10a-e** foram reversíveis ou quasi-reversíveis, conforme indicam as Figuras 10-17. As BTDS **10a-c** apresentaram processos definidos de oxidação e redução (Tabela 3) o que permite a possibilidade de utilização, pelos parâmetros eletroquímicos, para testes em OLEDs de camada única,<sup>67</sup> onde a camada transportadora de elétrons e a camada transportadora de buracos podem ser substituídas por uma só, na qual a substância orgânica se oxida e se reduz reversivelmente (ou quasi-reversivelmente). Todas as reduções ocorreram entre os valores de -1.43 V até -1.62 V. Essa pequena variação de potencial indica que a redução nesses sistemas ocorre com relativa facilidade mesmo na presença de grupos doadores de elétrons, como no caso da BTD **10c**.

As propriedades fotofísicas das BTDS **10a-e** também foram investigadas e podem ser vistas sumarizadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDS **10a-e**.



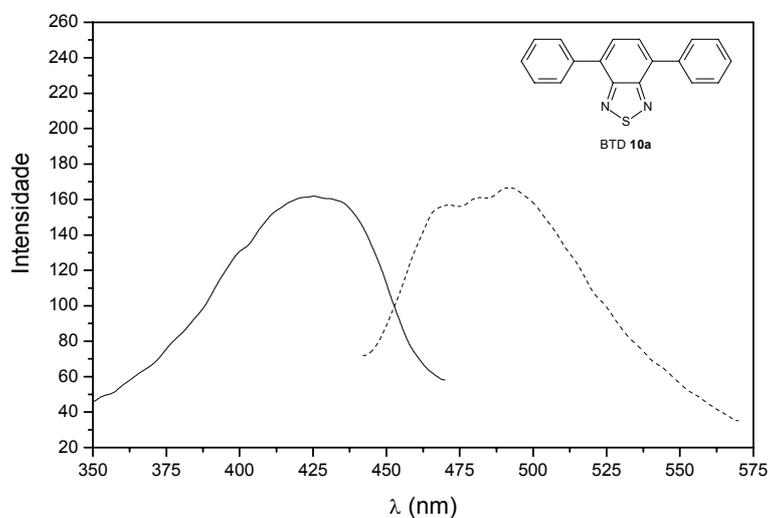
**10a** Ar = Ph  
**10b** Ar = 1-Naftil  
**10c** Ar = 4-MeO-Ph  
**10d** Ar = 4-Cl-Ph  
**10e** Ar = 4-CF<sub>3</sub>Ph

BTD	$\lambda_{abs}^{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{abs}^{max}$ (nm) <sup>b</sup>	$\lambda_{em}^{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{em}^{max}$ (nm) <sup>b</sup>	Stokes Shift (nm) <sup>a,g</sup>	Stokes Shift (nm) <sup>b,g</sup>	log $\epsilon$	$\Phi_f^c$	$\tau_f$ (sing) (ns) <sup>d</sup>	$\tau_T$ (trip) ( $\mu$ s) <sup>e</sup>	$E_{gap}^{op}$ (eV) <sup>f</sup>
<b>10a</b>	402	426	487	493	85	67	4.04	0.80	12.2 4.96	5.07	2.73
<b>10b</b>	360	427	517	495	157	68	4.08	0.17	e 2.38	14.4	2.68
<b>10c</b>	362	418	547	526	185	108	3.52	0.51	12.70	4.87	2.54
<b>10d</b>	368	495	479	544	111	49	5.30	0.50	10.40	4.18	2.75
<b>10e</b>	355	430	453	501	98	71	3.86	0.22	6.31	6.04	2.74

<sup>a</sup> Valores para soluções (10<sup>-5</sup> ou 10<sup>-6</sup> M). <sup>b</sup> estado sólido. <sup>c</sup> rendimento quântico de fluorescência (sulfato de quinina (Riedel) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M,  $\Phi_f = 0.55$ , como padrão). <sup>d</sup> tempo de vida singleto. <sup>e</sup> tempo de vida tripleto. <sup>f</sup> energia do *band gap* óptico. <sup>g</sup> Deslocamentos de Stokes.

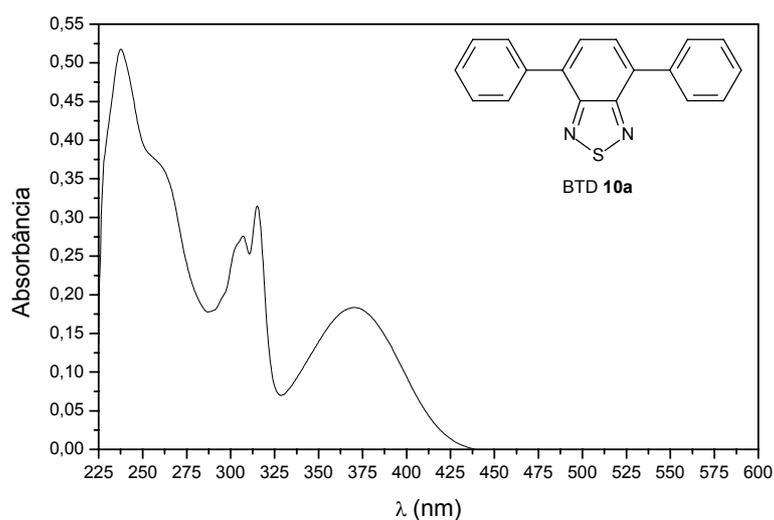
A BTD fotoluminescente **10a** apresentou um deslocamento de Stokes de 85 nm em solução e de 67 nm no estado sólido (Figura 18). Apesar de ser menor no estado sólido, o valor é alto e indica uma estabilização eficiente por

transferência intramolecular de cargas (ICT – *intramolecular charge transfer*), assim como ocorre em solução.



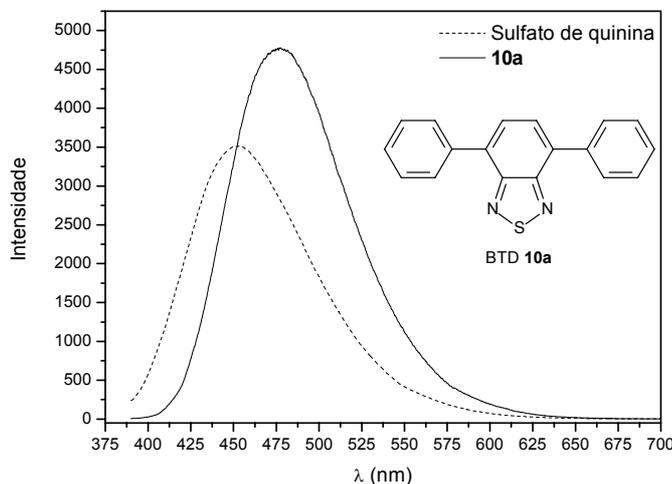
**Figura 18.** Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTDS 10a.

Observam-se deslocamentos batocrômicos de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção e emissão quando compara-se os dados obtidos em solução (Figura 19) e os obtidos em estado sólido.



**Figura 19.** UV-vis para a BTDS 10a em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-5}$  em MeCN.

O rendimento quântico de fluorescência encontrado (Figura 20) para a BTD **10a** foi de 0.80, indicando uma emissão de luz bastante eficiente para o sistema.



**Figura 20.** Emissão da BTD **10a** irradiada em 402 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

Encontrou-se um tempo de decaimento  $S^1$  (singleto) de 12.2 ns e um tempo de decaimento  $T^3$  (tripleto) de 5.07  $\mu$ s. Em presença de oxigênio não é possível a medida de decaimento  $T^3$ , fato o qual indica a reação entre  $O_2^3$  e o estado excitado tripleto da molécula para a formação de  $O_2^1$ . A fosforescência só pode ser observada na ausência de oxigênio molecular. Porém o seu valor de 5.07  $\mu$ s mostra que a formação do estado  $T^3$  é eficiente e que a molécula é estável no estado excitado.

O valor do *band gap* óptico encontrado será discutido com as demais BTDs **10b-e**.

A BTD **10b** apresentou em solução um deslocamento de Stokes bastante elevado (157 nm em solução) e de 68 nm no estado sólido. Apesar de o seu deslocamento ser bem menor no estado sólido, o seu valor é alto e indica uma ICT também eficiente. Em solução, a introdução de um anel aromático a mais, quando comparado com a BTD **10a**, mostra que a sua dispersão de carga é muito mais eficiente. Na emissão em estado sólido os valores mostraram que apenas um anel aromático não produz uma mudança no comportamento, sendo 68 nm pra a BTD **10b** e 67 nm para a BTD **10a**.

Em solução temos um  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção de 360 nm contra um de 427 nm no estado sólido, mostrando um deslocamento batocrômico de 67 unidades. Mas o  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão, o qual em solução é de 517 nm, é de 495 nm no estado sólido, apresentando 22 nm de deslocamento ipsocrômico. A Figura 21 mostra a absorção e emissão em estado sólido e a Figura 22 mostra seu UV-vis.

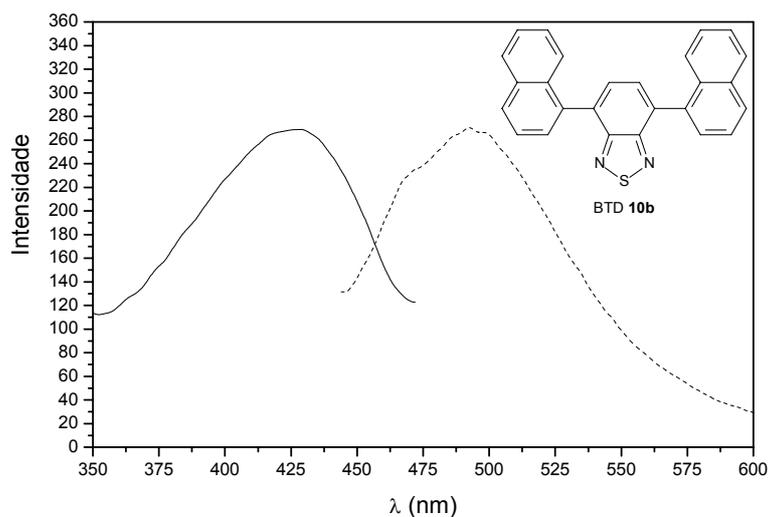


Figura 21. Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTDT 10b.

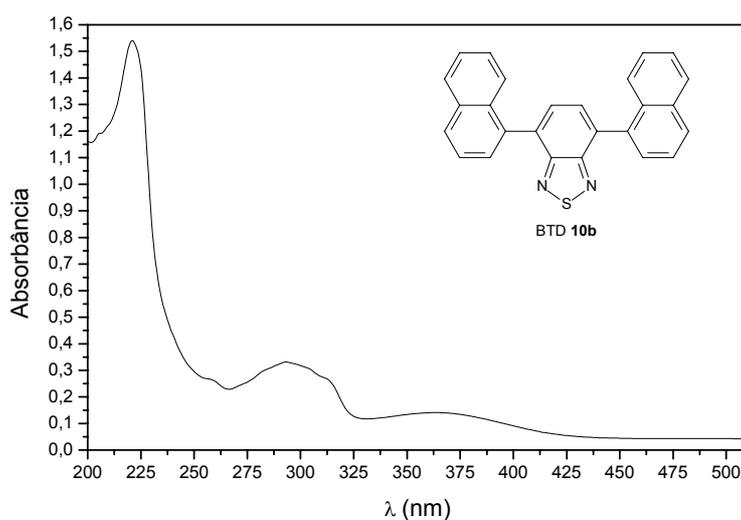
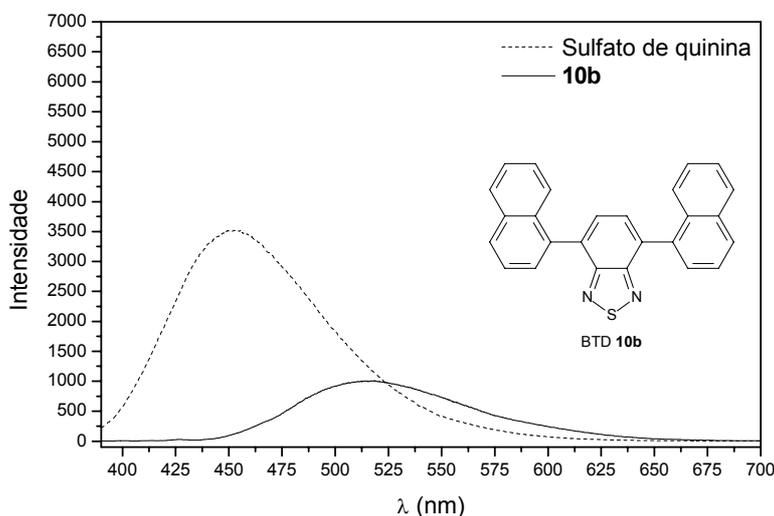


Figura 22. UV-vis para a BTDT 10b em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-4}$  em MeCN.

O rendimento quântico determinado para a BTD fotoluminescente **10b** foi de apenas 0.17 (Figura 23), mostrando que essa molécula não possui uma emissão eficiente e, por conseqüência, sua utilização como OLED seria inviável.



**Figura 23.** Emissão da BTD **10b** irradiada em 360 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

Assim como a BTD **10a**, a molécula fotoluminescente **10b** apresentou emissão do estado  $T^3$  na ausência de oxigênio devido à mesma razão já discutida para a BTD **10a**. O seu valor maior de tempo de decaimento tripleto (14.4  $\mu$ s) indica um cruzamento intersistemas muito mais eficiente indicando que a extensão da conjugação  $\pi$  com outro anel aromático tem um efeito significativo para emissão de fosforescência nesses sistemas. Esse fato já era esperado, pois a molécula **10b** já havia apresentado deslocamentos de Stokes bastante elevado. Também é importante considerar que dos estados tripletos formados entre todas as novas BTDs sintetizadas, a única que não retorna a sua linha de base quando excitada ao estado tripleto é a do novo composto **10b**, que provavelmente está sofrendo algum tipo de reação química quando encontra-se no seu estado excitado  $T^3$  e, por esta reação, modifica a sua estrutura molecular, tendo por conseqüência o decaimento a um novo estado fundamental.

Entretanto, essa foi a única molécula da série sintetizada que mostrou dois tempos diferentes de decaimento  $S^1$  (4.96 ns e 2.38 ns). Esse fato indicou a presença de dois isômeros distintos. Além disso, seus espectros de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN apresentaram dois conjuntos de sinais, confirmando a presença dos dois isômeros: o atropoisômero **10b-syn** e o **10b-anti** (Figura 24). A coalescência desses dois sinais no  $^1\text{H}$  RMN pode ser observada com o aquecimento da temperatura entre 90-100 °C, o que confirma a coexistência desses isômeros na temperatura ambiente.

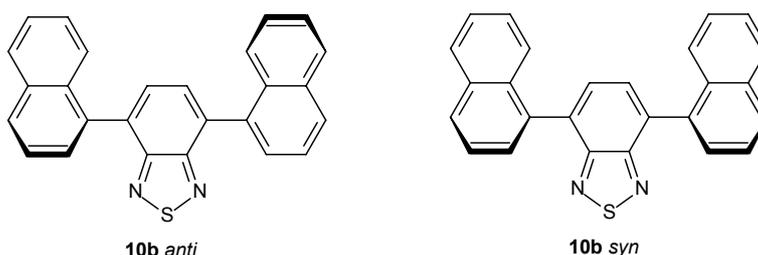


Figura 24. Atropoisômeros **10b-anti** e **10b-syn**.

O seu processo de excitação e decaimento podem ser racionalizados de uma forma generalizada como mostra a Figura 25.

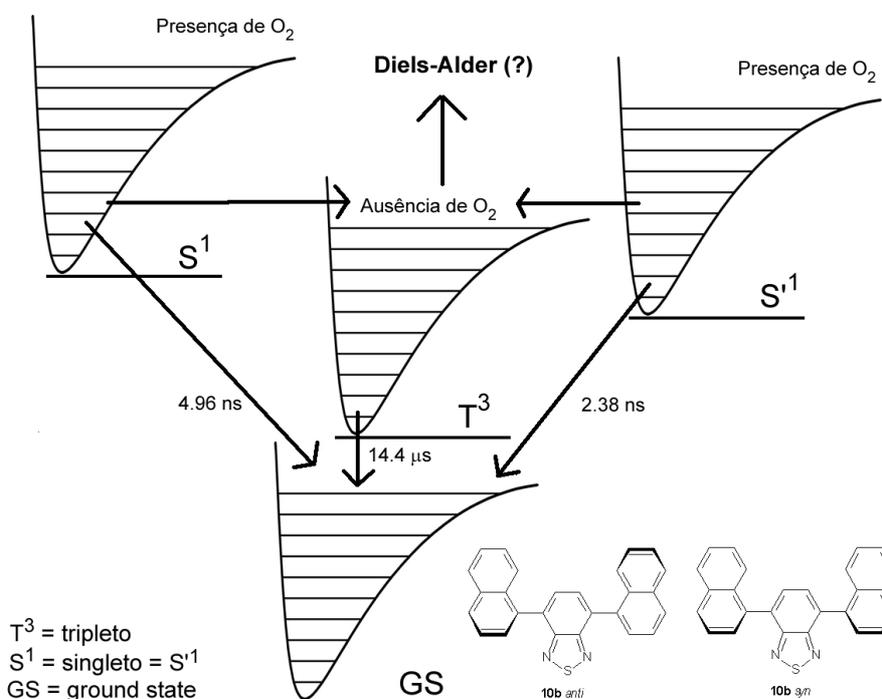
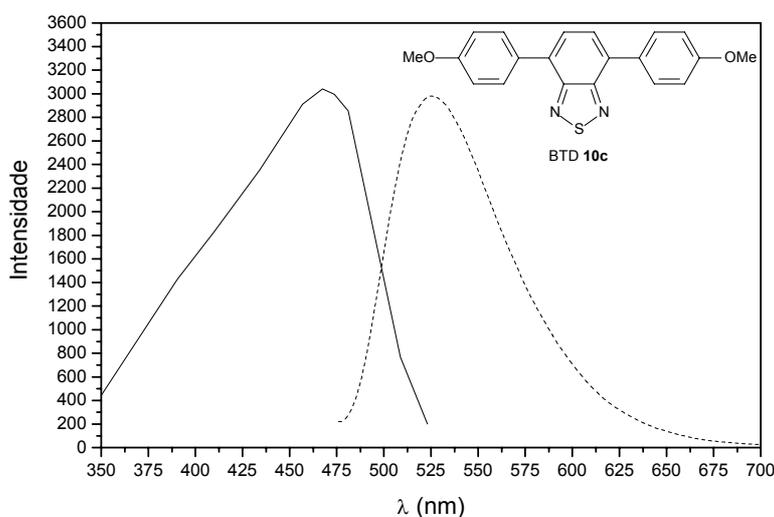


Figura 25. Excitação e decaimento dos atropoisômeros **10b-anti** e **10b-syn**.

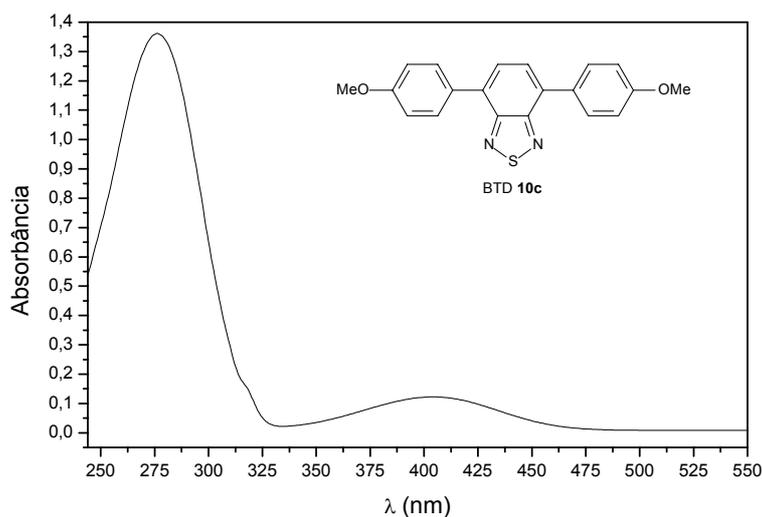
A Figura 25 representa graficamente que na presença de O<sub>2</sub> ocorre a excitação dos atropoisômeros **10b-anti** e **10b-syn** para os estados excitados S<sup>1</sup> e S<sup>1</sup> e o decaimento para o estado fundamental (GS – *ground state*) sem a passagem pelo estado excitado T<sup>3</sup>, apenas não foi possível diferenciar qual dos isômeros teve um tempo de decaimento 4.96 ns e qual de 2.38 ns. Com oxigênio no meio, o estado T<sup>3</sup> formado estaria reagindo com o oxigênio tripleto e resultando em oxigênio singleto. Na ausência de O<sub>2</sub>, entretanto, temos que o decaimento acontece com a passagem pelo estado excitado T<sup>3</sup> com posterior retorno para o estado GS. Na fosforescência, a observação de apenas um tempo de decaimento tripleto de 14.4 μs, deixa claro que não há formação de um outro estado excitado T<sup>3</sup> além do estado T<sup>3</sup>, o que é diferente na fluorescência onde se observaram dois estados excitados S<sup>1</sup> de (4.96 ns) e S<sup>1</sup> (de 2.38 ns).

A BTD **10c**, com grupos metóxi doadores de elétrons, apresentou propriedades de fotoluminescência diferente das BTDs **10a-c**. A molécula apresentou λ<sub>max</sub> de absorção em solução de 362 nm e um deslocamento para o vermelho no estado sólido, sendo o seu valor de 418 nm. O λ<sub>max</sub> de emissão, porém, apresentou um valor de 547 nm em solução e no estado sólido um deslocamento para o azul mostrando um valor de 526 nm. As Figuras 26 e 27 mostram seu comportamento no estado sólido e o seu UV-vis em solução.



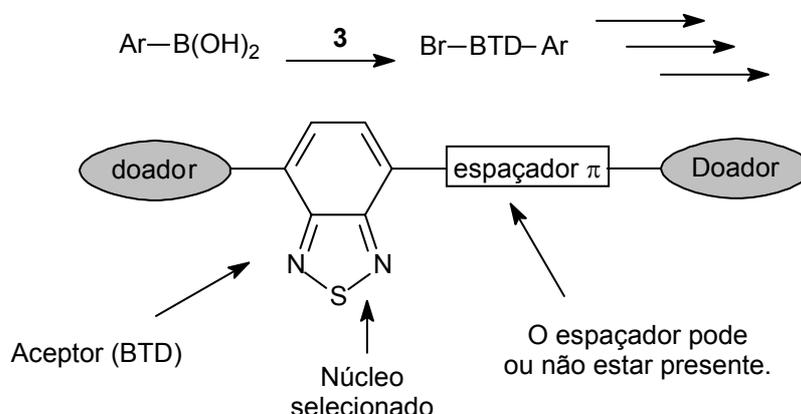
**Figura 26.** Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10c**.

O deslocamento de Stokes em solução foi de 185 nm, sendo este o maior da série sintetizada. No estado sólido o deslocamento de Stokes também foi bem elevado, 108 nm, e igualmente foi o maior da série sintetizada. Portanto, a inserção do grupo metóxi foi responsável por uma ICT mais eficiente.



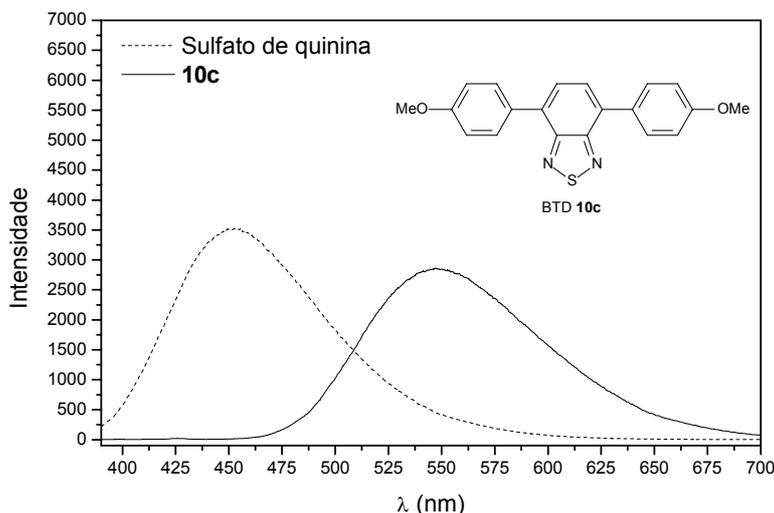
**Figura 27.** UV-vis para a BTD **10c** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-5}$  em MeCN.

É bastante comum se observar na literatura a estratégia de construção de novos materiais fotoluminescentes com grupos doadores na(s) extremidade(s) da molécula e grupo(s) aceitador(es) na parte central da estrutura molecular.<sup>68</sup> A Figura 28 mostra um exemplo dessa estratégia.



**Figura 28.** Arquitetura molecular comumente usada na síntese de materiais fotoluminescentes.

O rendimento quântico (Figura 29) da BTD **10c** foi de 0.51, o que possibilita a sua utilização como OLED, pois se sugerem testes com moléculas cujo rendimento quântico seja maior que 0.50.<sup>18a</sup>



**Figura 29.** Emissão da BTD **10c** irradiada em 362 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

O tempo de vida singleto encontrado para a BTD **10c** foi de 12.70 ns, sendo um pouco maior que a da molécula **10a** (12.20 ns) sem a presença de grupos doadores no sistema. Seu tempo de vida  $T^3$  foi menor (4.87  $\mu$ s) quando comparado com a BTD **10a** (5.07  $\mu$ s). Igualmente aos demais sistemas sintetizados, na presença de oxigênio molecular, não é possível observar a formação do estado tripleto e, por conseqüência, qualquer processo de fosforescência.

A presença de dois átomos de cloro, retiradores de elétrons, na estrutura da BTD **10d** alterou as propriedades fotofísicas da molécula fotoluminescente diferentemente em solução e no estado sólido. Seu valor de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção em solução foi de 368 nm (Figura 31). No estado sólido (Figura 30) observou-se um deslocamento batocrômico significativo para 495 nm, uma variação de 127 nm. Em relação a BTD **10a** (402 nm), que não contém grupos doadores ou retiradores de elétrons, observa-se um deslocamento ipsocrômico em solução de 34 nm. Como na BTD **10c** tem-se a presença de um grupo doador de elétrons (OMe), e o deslocamento do  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção também é ipsocrômico,

pode-se concluir que o fator eletrônico não é determinante para a absorção no ultravioleta medido em solução.

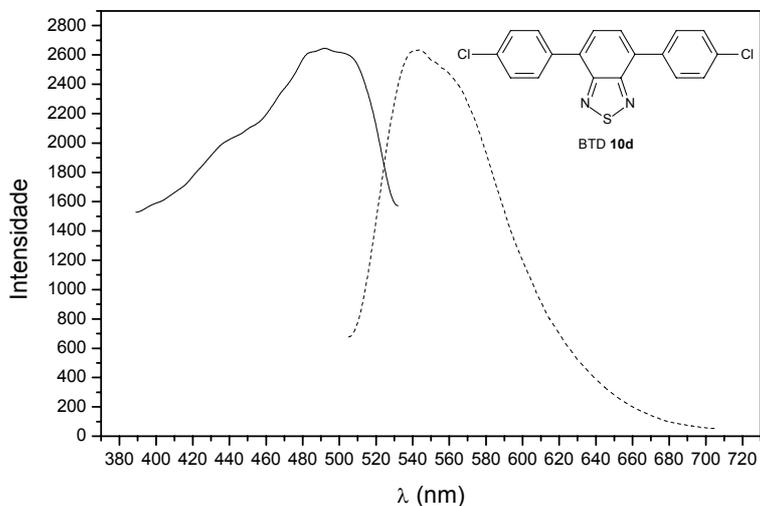


Figura 30. Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTd 10d.

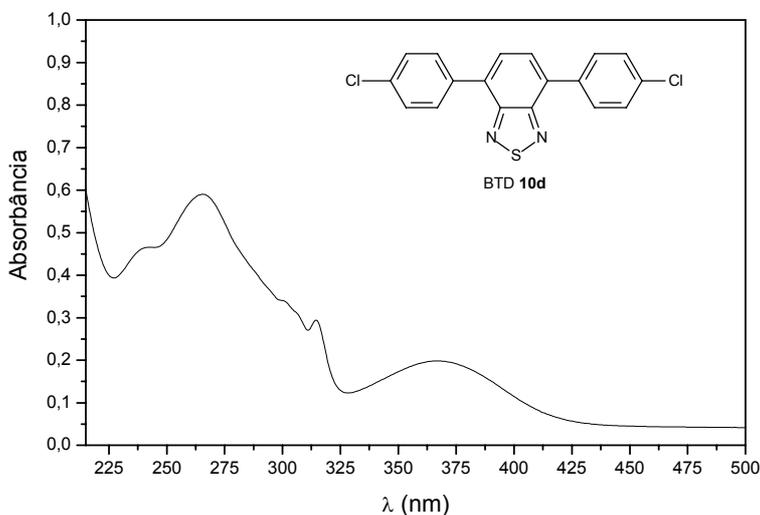


Figura 31. UV-vis para a BTd 10d em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-6}$  em MeCN.

No estado sólido, entretanto, o valor do  $\lambda_{\max}$  de absorção modifica-se significativamente quando comparado com o comportamento das demais BTds com grupos doadores de elétrons (10c) e neutra (10a). Observa-se um  $\lambda_{\max}$  de

absorção no estado sólido para a BTDS **10d** no valor de 495 nm, um deslocamento batocrômico de 69 nm em relação a BTDS **10a**. A BTDS **10c** (com o grupo doador metóxi), apresentou um comportamento oposto, mostrando um deslocamento ipsocrômico de 8 unidades quando comparado com o sistema **10a**. Logo, pode-se concluir que, na absorção medida no estado sólido, o fator eletrônico é determinante e prediz se o deslocamento que ocorrerá no sistema será batocrômico (para grupos elétron-retiradores) ou ipsocrômico (para grupos elétron-doadores).

O  $\lambda_{\max}$  de emissão medido, em solução, para a BTDS **10d** foi de 479 nm, com um deslocamento ipsocrômico de 8 nm quando comparado com a BTDS **10a**. A BTDS **10c** (com grupos metóxi) também apresentou um deslocamento para o azul de 40 nm. A emissão no estado sólido da molécula **10d** (Figura 32), contudo, mostrou um comportamento oposto ao apresentado em solução. Observaram-se deslocamentos batocrômicos quando haviam presentes grupos retiradores ou doadores de elétrons na estrutura da BTDS. A BTDS **10d** (com cloreto) teve um valor de  $\lambda_{\max}$  de emissão de 544 nm, sendo deslocado para o vermelho em 51 unidades em relação a BTDS **10a**. A BTDS **10c**, com grupos metóxi doadores de elétrons, também apresentou um deslocamento para o vermelho de 33 unidades quando comparada com o sistema fotoluminescente **10a**.

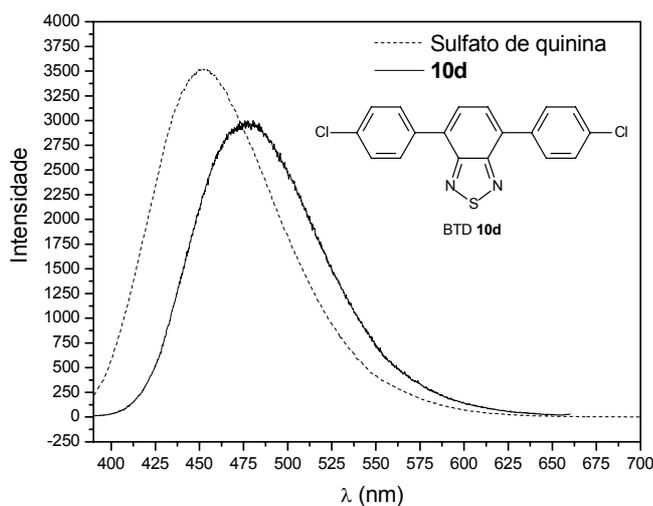


Figura 32. Emissão da BTDS **10d** irradiada em 368 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

Os valores de deslocamentos de Stokes para a BTd **10d** também foram significativos, 111 nm em solução e 49 nm no estado sólido, o que indica uma transferência de carga intramolecular (ICT) eficiente nos dois estados. Essa eficiência é refletida nos altos valores medidos de deslocamentos de Stokes e também indicam que a molécula apresentou uma boa estabilidade no estado excitado.

O rendimento quântico medido para a BTd **10d** foi de 0.50. E também encontra-se em um valor apropriado para se testar como OLED. A inserção de dois átomos eletronegativos de cloro na estrutura molecular do sistema **10d** causou uma diminuição do seu rendimento quântico de fluorescência de 0.30 comparando-se com a BTd **10a**.

O sistema fotoluminescente **10c** mostrou valores de decaimentos radioativos altos: 10.40 ns de decaimento singleto e 4.18  $\mu$ s de decaimento tripleto. O valor elevado de tempo para o estado excitado T<sup>3</sup> evidencia dois aspectos importantes: boa estabilidade da molécula no estado excitado e um cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*) eficiente.

Para a estrutura BTd fotoluminescente **10e**, com dois grupos retiradores de elétrons CF<sub>3</sub> presentes na estrutura da molécula, pode-se observar um comportamento bastante similar a da BTd com grupos cloretos retiradores de elétrons **10d**.

Seu valor medido do  $\lambda_{\max}$  de absorção em solução (Figura 34) foi de 355 nm e apresentou um deslocamento batocrômico de 75 unidades quando medido no estado sólido (430 nm, Figura 33). O  $\lambda_{\max}$  de emissão em solução (453 nm) também foi menor que no estado sólido (501 nm), onde se observou o deslocamento para o vermelho de 48 unidades.

Em solução, percebe-se que a presença do grupo retirador de elétrons CF<sub>3</sub> na BTd **10e**, tem um efeito similar ao do grupo cloreto presente na BTd **10d**, sendo que pode-se fazer a mesma análise comparativa realizada entre as BTds **10a** e **10d** (discutido acima), que é igualmente válida quando se comparam as BTds **10e** e **10a**. Em relação a absorção em estado sólido, a análise feita para a BTd **10d** é válida para BTd **10e**. A comparação dos valores de  $\lambda_{\max}$  de emissão, tanto em solução quanto no estado sólido, para o sistema fotoluminescente **10e** e a BTd **10a**, deve ser feita à semelhança da análise

comparativa realizada com a BTD **10d**, sendo igualmente válida para a molécula **10e**.

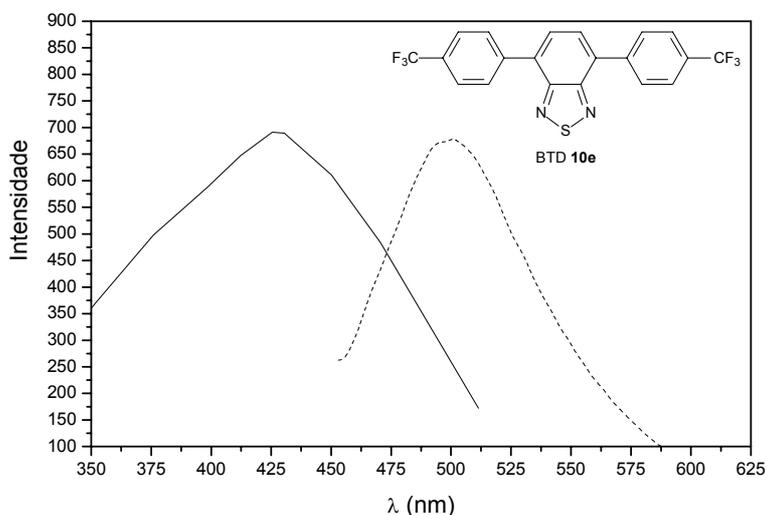


Figura 33. Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10e**.

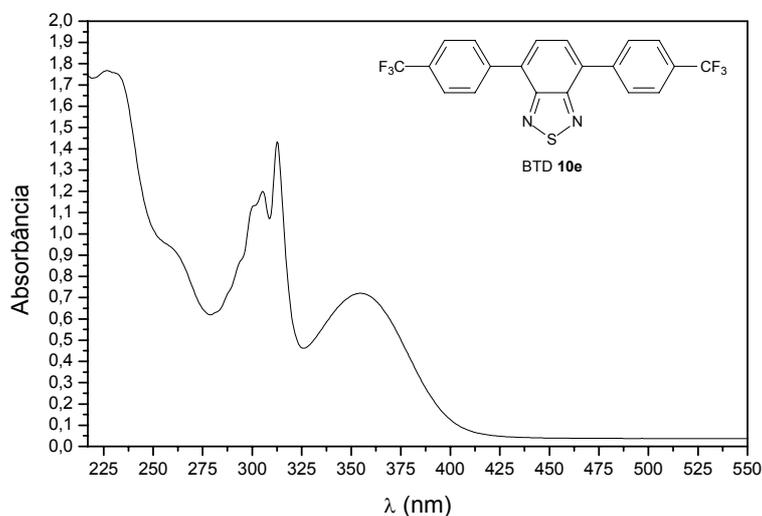
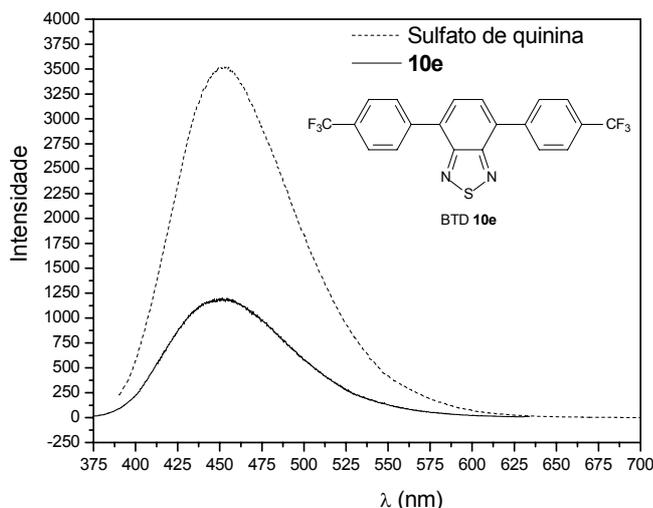


Figura 34. UV-vis para a BTD **10e** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-4}$  em MeCN.

Os deslocamentos de Stokes elevados determinados em solução (98 nm) e no estado sólido (71 nm) para a BTD fotoluminescente **10e**, indicaram uma ICT eficiente e boa estabilidade da molécula no estado excitado.

O rendimento quântico de fluorescência medido (Figura 35) para o sistema **10e** foi de apenas 0.22, o que inviabilizaria testes para OLED com essa estrutura. Esse fato também indica que a presença de grupos retiradores de elétrons, como fluoretos (presentes na estrutura como  $\text{CF}_3$ ), devem estar ligados diretamente no anel aromático que estende a conjugação  $\pi$  do núcleo BTd e não a um carbono que então se liga ao anel aromático, como no caso do  $\text{CF}_3$ .



**Figura 35.** Emissão da BTd **10e** irradiada em 355 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

A molécula **10e** apresentou um tempo de vida de decaimento singleto no valor de 6.31 ns e de decaimento tripleto de 6.04  $\mu\text{s}$ . O tempo de vida elevado do decaimento tripleto  $T^3$  evidencia uma boa estabilidade da molécula no estado seu excitado e, também, que ocorre um cruzamento intersistemas eficiente.

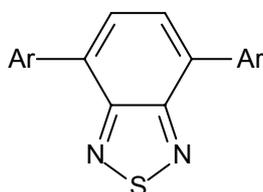
Os valores de *band gaps* encontrados para as BTds **10a-e** também são um fator importante e que devem ser modulado entre 1.5-5.5 eV para um melhor aproveitamento na tecnologia de OLEDs.<sup>69</sup> Cao e colaboradores sintetizaram copolímeros que continha a unidade BTd e seus valores de *band gaps* variaram entre 2.03-8.61 eV.<sup>10c</sup> Um complexo de zinco porfirínico com o núcleo BTd foi sintetizado e estudado, apresentando para a energia de *band gap* um valor igual a 1.88 eV.<sup>70</sup> É possível se encontrarem outros exemplos na literatura com o núcleo BTd onde as energias de diferença entre os orbitais

moleculares HOMO e LUMO (*band gap*) encontram-se nessa faixa de intervalo.<sup>71</sup>

As energias do *band gap* das moléculas sintetizadas foram medidas de duas formas distintas descritas na literatura<sup>11a</sup> e já discutidas: uma pelo método eletroquímico ( $E_{gap}^{el}$ ) e outra pelo método óptico ( $E_{gap}^{op}$ ).

A Tabela 5 mostra a comparação dos valores obtidos utilizando-se os dois métodos.

**Tabela 5.** UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDS **10a-e**.



- 10a** Ar = Ph
- 10b** Ar = 1-Naftil
- 10c** Ar = 4-MeO-Ph
- 10d** Ar = 4-Cl-Ph
- 10e** Ar = 4-CF<sub>3</sub>Ph

BTD	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>10c</b>	<b>10d</b>	<b>10e</b>
$E_{gap}^{el}$ (eV) <sup>a</sup>	2.70	2.62	2.55	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
$E_{gap}^{op}$ (eV) <sup>b</sup>	2.73	2.68	2.54	2.75	2.74

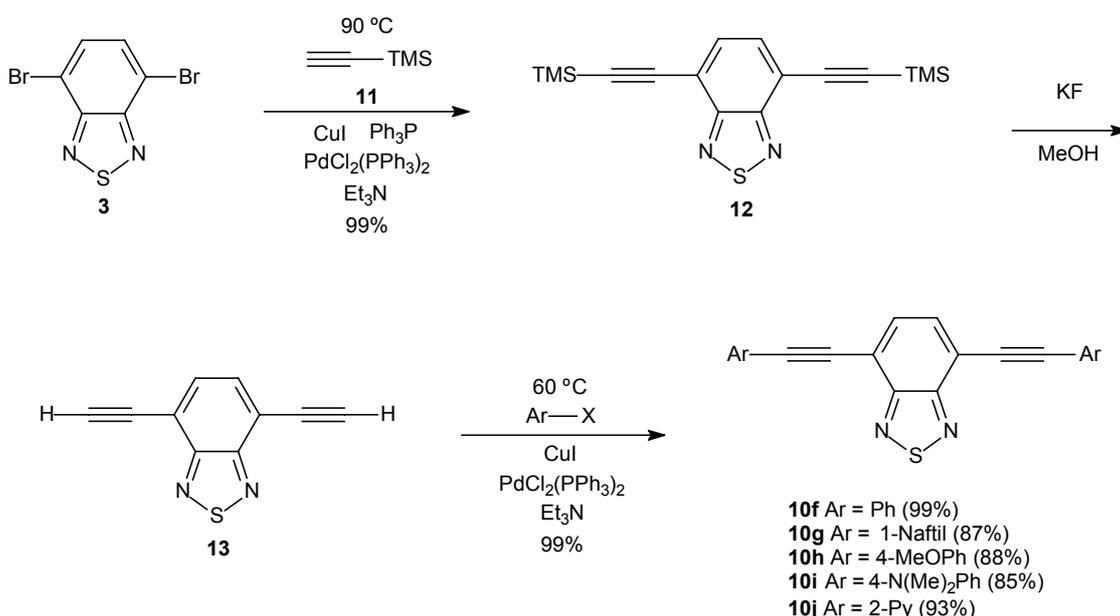
<sup>a</sup> energia do *band gap* eletroquímico (vs. ferroceno). <sup>b</sup> energia do *band gap* óptico. <sup>c</sup> a molécula não formou uma camada fina sobre o eletrodo para a análise de voltametria cíclica (apenas em solução).

Em todos os casos em que uma comparação foi possível, notou-se claramente uma correlação bastante precisa entre os dois métodos utilizados. Todas as BTDS fotoluminescentes **10a-e** apresentaram valores de energia de *band gap* que variaram entre 2.54-2.75 eV, estando todas na faixa apropriada para testes com OLEDs.

A extensão da conjugação  $\pi$  com a adição de um anel aromático na BTD **10b** (2.68 eV – método óptico) em relação a BTD **10a** (2.73 eV – método óptico) causou a diminuição, teoricamente esperada, na energia do *band gap*. A presença de grupos doadores de elétrons no caso da BTD **10c** resultou em uma diminuição da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO para 2.54 eV (método óptico), mostrando que a estratégia comumente utilizada (ver Figura 28) foi eficiente para se modular a energia do *band gap* a valores menores do que na ausência desses grupos doadores de elétrons. Os grupos retiradores de elétrons testados (Cl e CF<sub>3</sub>) nas BTDS **10d** e **10e** causaram um

aumento pouco significativo na energia do *band gap* (2.75 eV e 2.74 eV, respectivamente – método óptico) em relação a BTDA **10a**.

Com a finalidade de se investigar a importância de um espaçador  $\pi$  nas propriedades eletroquímicas e fotofísicas dos sistemas fotoluminescente com o núcleo BTDA, resolve-se sintetizar uma nova série de moléculas que contivessem uma nova ligação  $C\equiv C$  como espaçador  $\pi$ . O Esquema 9 mostra a metodologia utilizada para a síntese dos novos sistemas fotoluminescentes **10f-j**, onde se utilizou a reação de acoplamento Sonogashira para a introdução do espaçador  $\pi$   $C\equiv C$ .



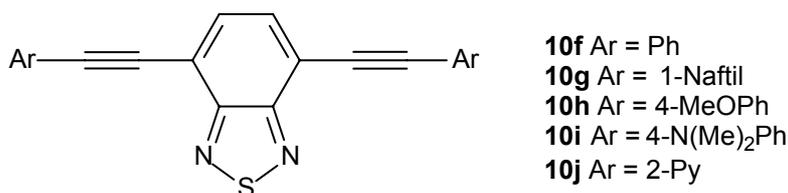
Esquema 9. Síntese das BTDS fotoluminescentes  $\pi$ -estendidas **10f-j**.

Através do primeiro acoplamento de Sonogashira,<sup>72</sup> promovido pelo catalisador  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , com trimetilsililacetileno **11**, obteve-se o sistema fotoluminescente **12** em um rendimento quantitativo, o qual por ser instável, é imediatamente reagido com KF em metanol, formando a também instável BTDA fotoluminescente com espaçador  $\pi$   $C\equiv C$  **13** em um rendimento quantitativo também para a etapa de desproteção. Uma segunda reação de Sonogashira, na qual foi necessário a mudança de condições reacionais para obtenção dos produtos,<sup>73</sup> foi realizada com iodobenzeno, 1-bromonaftaleno, 4-bromoanisol, 4-bromo-*N,N*-dimetilaniolina ou 2-bromopiridina, formando-se os novos sistemas

fotoluminescentes de conjugação  $\pi$ -estendida **10f-j** em rendimentos que variaram entre 85-99% após purificação por coluna cromatográfica.

As propriedades eletroquímicas dos novos compostos foram investigadas por voltametria cíclica e os resultados encontram-se sumarizados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades eletroquímicas para as BTDS fotoluminescentes **10f-j**.



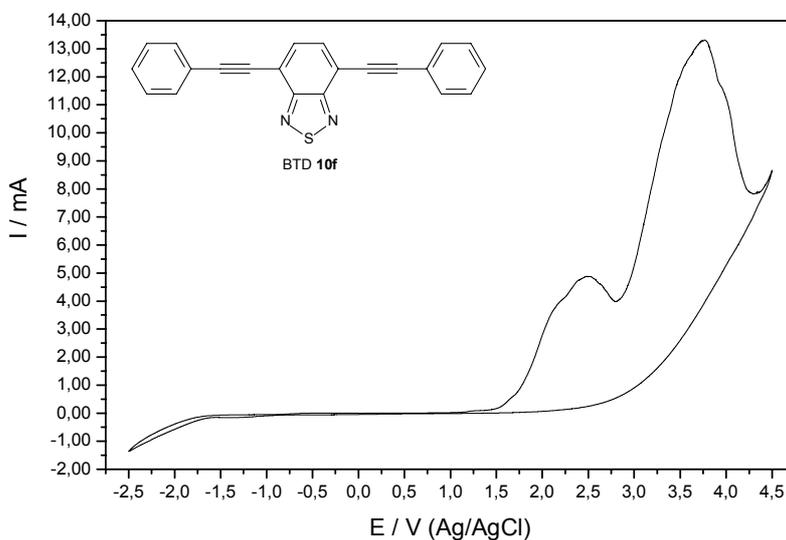
BTD	$E_{red}^{onset}$ (V) <sup>a</sup>	EA <sup>b</sup> (eV)	$E_{oxi}^{onset}$ (V) <sup>c</sup>	IP <sup>d</sup> (eV)	$E_{gap}^{el}$ (eV) <sup>e</sup>
<b>10f</b>	-1.57	2.83	1.02	5.42	2.59
<b>10g</b>	-1.68	2.72	1.23	5.63	2.91
<b>10h</b>	-0.95	3.45	1.47	5.87	2.42
<b>10i</b>	-1.37	3.03	1.61	6.01	2.98
<b>10j</b>	-0.68	3.72	1.93	6.33	2.61

<sup>a</sup> potencial catódico onset. <sup>b</sup> elétron afinidade. <sup>c</sup> potencial anódico onset. <sup>d</sup> potencial de ionização. <sup>e</sup> energia do *band gap* (eletroquímico vs. ferroceno).

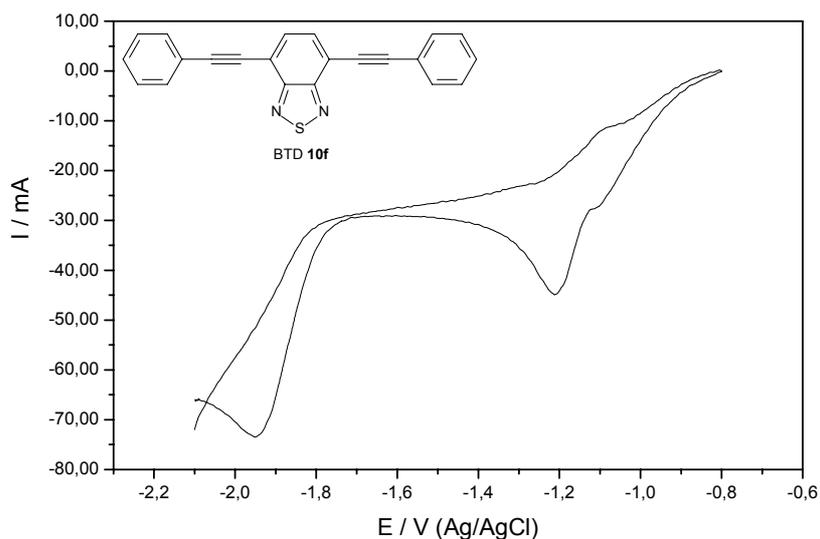
A nova BTD fotoluminescente com espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C **10f**, apresentou um potencial de redução *onset* no valor de -1.57 V, mostrando um deslocamento catódico de 0.52 V em relação BTD **10a** (-1.05 V). O potencial de oxidação *onset* encontrado para **10f** foi no valor de 1.02 V, também com um deslocamento catódico significativo de 0.63 V, sendo 1.65 V para o sistema fotoluminescente **10a**. De forma geral observou-se um deslocamento catódico tanto para as oxidações como para as reduções. O valor de EA para **10f**, por conseqüência, é de 2.83 eV, sendo inferior a BTD sem o espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C **10a**, a qual tinha um valor de 3.35 eV. O valor de IP também foi menor, 5.42 eV, comparando-se com BTD **10a** (6.05 eV), em conseqüência do deslocamento catódico ocorrido com o aumento da conjugação  $\pi$  através da inserção do espaçador C $\equiv$ C.

O comportamento eletroquímico observado, assim como foi previamente visto e discutido para os sistemas fotoluminescentes **10a-e**, foi diferente em

filme depositado no eletrodo de platina e em solução. A Figura 36 mostra a análise de VC em filme para a BTD **10f** e a Figura 37 o seu comportamento em solução.



**Figura 36.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 M para a BTD fotoluminescente **10f**.



**Figura 37.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10f**.

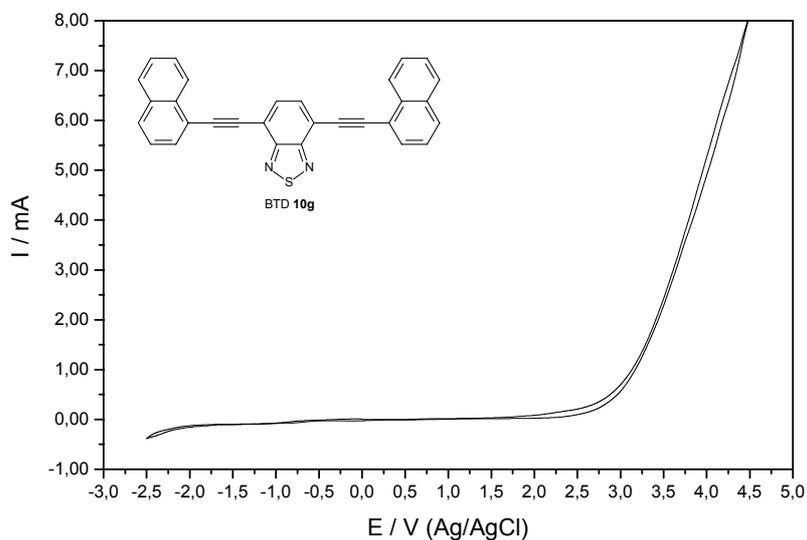
O *band gap* encontrado para a BTD **10f** foi um pouco menor que o seu análogo seu o espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C, sendo o mesmo de 2.59 eV, com uma variação de 0.11 eV em relação a BTD **10a** (2.70 eV)

A maior extensão da conjugação  $\pi$ , com a presença de um anel aromático a mais na BTD fotoluminescente **10g**, indicou um comportamento semelhante ao que ocorreu quando se comparou as BTDs **10a** e **10b**. Novamente aconteceu um deslocamento nos seus potenciais para valores mais catódicos do que a BTD **10f**. O potencial de redução *onset* para o sistema fotoluminescente **10g** encontrado foi de -1.68 V, com um deslocamento catódico de 0.11 V em relação a BTD **10f** e de 0.50 V em relação a BTD sem espaçador  $\pi$  **10b**. O potencial de oxidação *onset* observado para a molécula **10g** foi de 1.23 V. Diferentemente do que aconteceu entre as BTDs **10a** e **10b**, onde se observou um deslocamento catódico de 0.21 V com o aumento da extensão da conjugação  $\pi$ , para a BTD **10g** observou-se um deslocamento anódico em relação a BTD **10f**. O valor encontrado foi de 1.23 V, sendo 0.21 V mais anódico do que **10f** (1.02 V), ou seja, com o espaçador  $\pi$  causa um comportamento antagônico que o observado sem o mesmo.

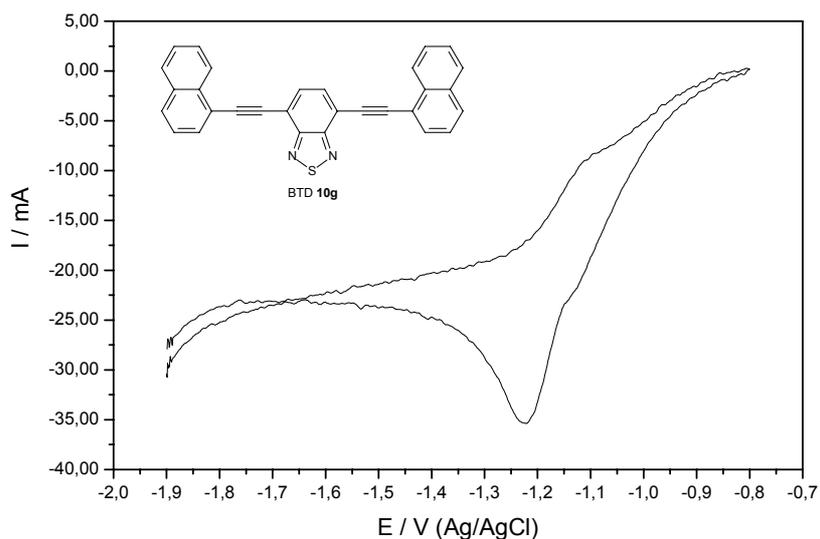
A EA encontrada para o sistema fotoluminescente **10g** foi de 2.72 eV, com uma diferença de 0.11 eV a menos em relação a BTD **10f** (2.83 eV), como consequência do deslocamento catódico sofrido pelo aumento da extensão da conjugação  $\pi$  resultante do acoplamento de um grupo 1-naftil para a BTD **10g** em vez de fenil como na BTD **10f**. A diferença maior é observada na comparação com o seu análogo sem espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C, a BTD **10b**, onde o valor de EA encontrado foi de 3.22 eV. A inserção das novas ligações C $\equiv$ C causaram uma diminuição na EA de 0.50 eV na EA. O potencial de ionização medido, IP, foi de 5.63 eV e, por consequência da inversão de comportamento eletroquímico observado nas oxidações, IP foi maior do que a BTD **10f** (5.42 eV) em 0.21 eV. Apesar da inversão de comportamento que ocorreu nas oxidações, o valor de IP encontrado para a molécula **10g** ainda foi menor que o seu análogo **10b** (5.84 eV), sem espaçador  $\pi$ , em 0.21 eV.

Também é interessante se notar que a presença do espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C impediu a observação no sistema **10g** dos atropisômeros que foram caracterizados para o seu análogo **10b**. A diferença de comportamento

eletroquímico observado entre as BTDs **10f** e **10g** fica bastante claro principalmente nas oxidações. A Figura 38 mostra a VC em filme para a molécula **10g** e a Figura 39 mostra a VC em solução do mesmo sistema.



**Figura 38.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 M para a BTd fotoluminescente **10g**.



**Figura 39.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTd fotoluminescente **10g**.

Pode-se notar claramente que os processos de oxidações padrões são bem diferentes, mas os processos padrões de oxidação e redução serão discutidos mais pra frente comparando-se a série inteira das BTDS com espaçadores  $\pi$  **10f-j**.

Apesar dos deslocamentos catódicos observados na redução do sistema **10g**, a inversão de deslocamento nas oxidações (para valores anódicos) fez com que a molécula tivesse uma energia de *band gap* maior (2.91 eV) que o seu análogo sem espaçador  $\pi$ , a BTDS **10b** (2.62 eV). De forma inesperada, esse valor também foi 0.32 eV maior que a BTDS **10f** (2.59 eV) e a razão dessa diferença pode ser explicada pelo comportamento eletroquímico observado para a BTDS **10g**, onde se observou deslocamentos catódicos maiores que a BTDS **10f** e deslocamentos anódicos ainda maiores. Com isso, a diferença entre os seus valores de IP e de EA seriam maiores, que de fato é o que determina o *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO, ou seja, o valor da energia do *band gap*.

Para a BTDS fotoluminescente com espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C e dois grupos metóxi doadores de elétrons **10h**, observam-se comportamentos eletroquímicos similares a BTDS **10g**.

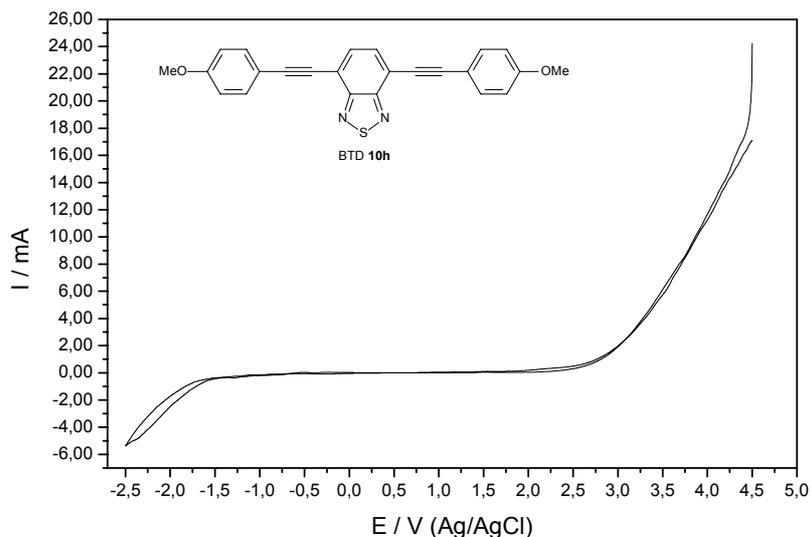
A exceção dessa similaridade ocorre na redução desse sistema. O seu potencial de redução *onset* deslocou-se para valores menos catódicos (-0.95 V) do que a BTDS **10f** (-1.57 V), sendo que a diferença passou a ser bastante significativa e de 0.62 V. A presença de grupos MeO, doadores de elétrons, que deveriam dificultar a redução do núcleo tiadiazola, fez com que a redução ocorresse em valores menos catódicos. Esse comportamento, à princípio inesperado, pode ser explicado quando se pensa em termos de adsorção no eletrodo. Se a presença desses grupos MeO determinariam uma redução mais difícil, os mesmos grupos são responsáveis por uma adsorção mais eficiente da molécula no eletrodo de platina, evidenciando que esse segundo fator é o determinante para a redução da unidade tiadiazola em valores menos catódicos da estrutura **10h**. Em relação ao sistema análogo **10c** (-1.23 V – sem os espaçadores  $\pi$ ) temos um deslocamento para valores menos catódicos de 0.28 V. O valor encontrado de potencial *onset* de oxidação do sistema **10h** foi de 1.47 V, apresentando um deslocamento para valores anódicos de 0.45 V em relação a BTDS **10f** (1.02 V). A inversão de comportamento nas oxidações

previamente observado para a BTDA **10g** em relação aos sistemas sem a ligação C≡C, também pronunciou-se para a molécula **10h**. Seu valor de potencial de oxidação *onset* determinado foi 0.15 V mais anódico do que o seu análogo **10c** (1.32 V).

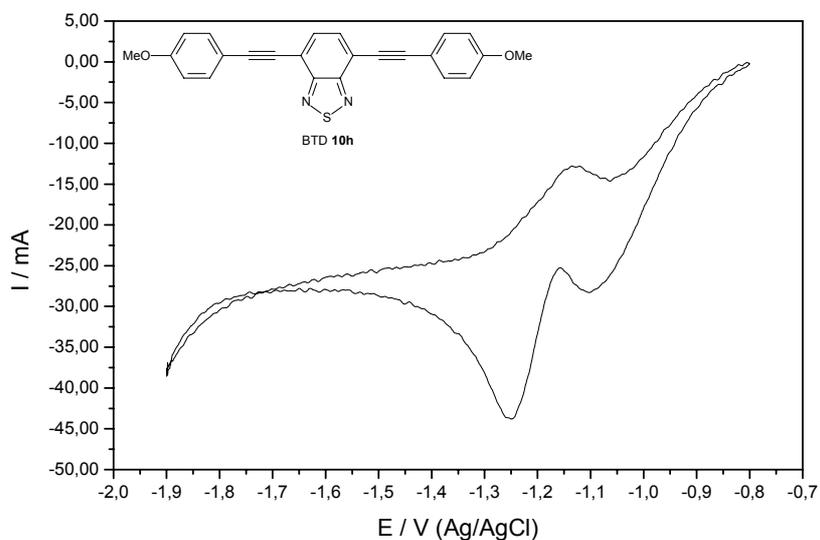
Como a redução do sistema **10h** inicia-se em valores menos catódicos, a sua EA encontrada (3.45 eV) também foi maior em 0.28 eV que seu análogo sem espaçador  $\pi$ , a BTDA **10c** (3.17 eV). A presença de grupos metóxi doadores de elétrons nas extremidades de sua estrutura resultou em um aumento bastante significativo da EA também em relação as estruturas com espaçadores  $\pi$  **10f** (2.83 eV) e **10g** (2.72 eV) com uma diferença de 0.62 eV e 0.73 eV, respectivamente. O valor de IP encontrado para a molécula **10h** foi praticamente igual a sua análoga **10c**, respectivamente 5.87 eV e 5.84 eV. Esse valor praticamente igual foi elevado devido a inversão de comportamento que o espaçador  $\pi$  C≡C causou na oxidação das BTDS **10f-h** em relação as suas análogas **10a-c**. A presença de grupos doadores de elétrons nas extremidades da molécula **10h** fez com que não somente a EA fosse maior que as BTDS **10f** (2.83 eV) e **10g** (2.72 eV), mas que seu valor de IP também fosse maior que as moléculas **10f** (5.42 eV) e **10g** (5.63 eV).

A energia do *band gap* encontrado pelo método eletroquímico para o sistema **10h** foi de 2.42 eV. Um valor de energia menor que o seu análogo **10c** (2.55 eV). A inserção do espaçador  $\pi$  C≡C não somente aumentou de maneira significativa a EA do sistema, mas também resultou em uma diferença menor de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Esse *gap* de energia também foi menor que as outras BTDS **10f** (2.59 eV) e **10g** (2.91 eV). Mais uma vez, nota-se que os grupos metóxi doadores de elétrons presentes na estrutura da molécula trouxeram benefícios significativos para a potencialização da estrutura **10h** como candidato a testes em OLEDs, confirmando que a estratégia de construção de sistemas com grupos aceptores de elétrons (BTDA) e grupos doadores na mesma estrutura é uma estratégia de arquitetura molecular adequada.

A Figuras 40 e 41 mostram, respectivamente, o comportamento em filme depositado no eletrodo de platina e em solução do sistema fotoluminescente **10h**.



**Figura 40.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 M para a BTD fotoluminescente **10h**.



**Figura 41.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10h**.

As moléculas fotoluminescentes **10i** e **10j**, as quais não possuíam análogas sem espaçador  $\pi \text{ C}\equiv\text{C}$ , foram sintetizadas com a finalidade de estudo comparativos com as BTDs **10f-h**, uma vez que as BTDs **10d** e **10e** não

formaram filmes depositados no eletrodo de platina que permitisse uma análise eletroquímica por VC.

A presença de grupos doadores metóxi na BTD **10h** causou modificações significativas no comportamento eletroquímico em relação ao seu análogo **10c** e em relação as BTDS **10f** e **10g** da série com espaçadores  $\pi$   $C\equiv C$ . Por essa razão resolve-se pela síntese da BTD **10i** onde os grupos doadores de elétrons metóxi seriam substituídos por grupos dimetilamino, também doadores de elétrons, com a finalidade de se investigar se esse grupo doador é melhor que o outro, uma vez que grupos doadores nitrogenados são a escolha normal encontrada na literatura com BTDS.<sup>74</sup>

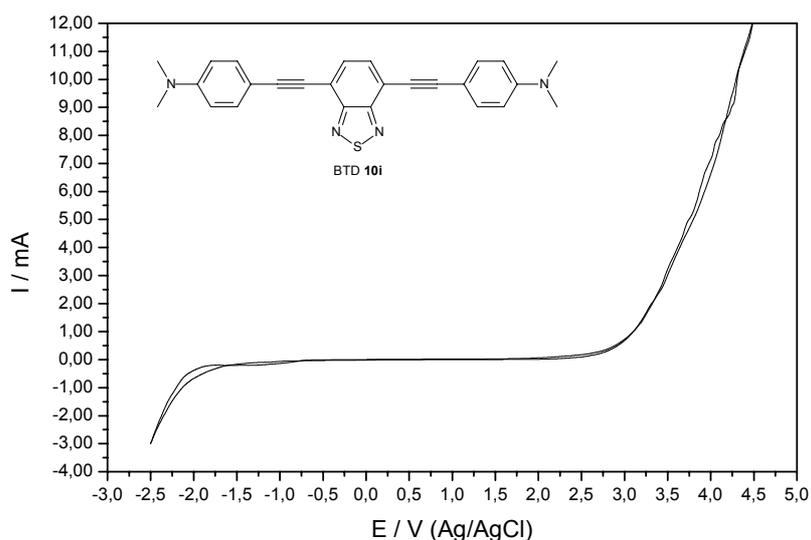
O potencial de redução *onset* determinado por VC para a BTD fotoluminescente **10i**, com dois grupos dimetilamino doadores de elétrons, foi de -1.37 V, com uma diferença para valores menos catódicos de 0.20 V em relação a BTD **10f** (-1.57 V). Novamente a redução ocorre com um potencial menor que a estrutura sem grupos doadores ou retiradores de elétrons **10f**. A explicação é semelhante ao caso da BTD **10h** (com grupos metóxi doadores de elétrons), onde novamente a adsorção no eletrodo de platina está determinando que a redução seja facilitada. O potencial de oxidação *onset* encontrado para o sistema **10i** foi de 1.61 V e, mais uma vez, aconteceu um deslocamento para valores mais anódicos que a molécula **10f** (1.02 V), com uma diferença pronunciada de 0.59 V.

A EA encontrada para o sistema **10i** foi de 3.03 eV, com uma diferença de 0.20 eV em relação a molécula **10f** (2.83 eV). Os grupos dimetilamino presentes na estrutura não causaram o aumento esperado na elétron afinidade, evidenciando que o grupo metóxi foi ainda melhor para a modulação dessa propriedade do que o normalmente utilizado. Um valor elevado de elétron afinidade é fundamental para a injeção eletrônica de cátodos metálicos estáveis.<sup>30c</sup> O potencial de ionização IP encontrado para a BTD **10i** foi de 6.01 eV, com um aumento de 0.59 eV em relação ao sistema **10f**. O IP encontrado para a BTD **10i** também foi maior 0.14 eV que o encontrado para a molécula com grupos metóxi **10h** (5.87 eV), mas a característica principal a ser modulada é a elétron afinidade.

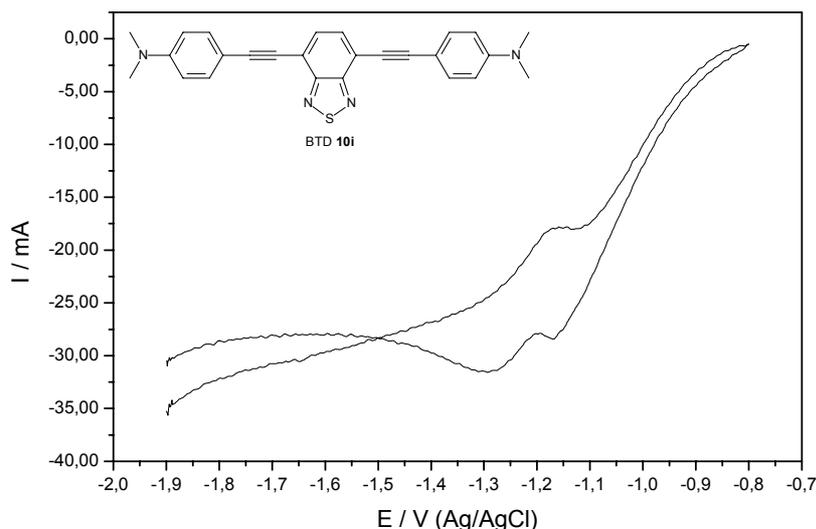
A energia do *band gap* para **10i** foi de 2.98 eV, com um aumento de 0.39 eV em relação a BTD **10f** (2.59 eV) e 0.56 eV maior do que a molécula com

grupos doadores de elétrons **10h** (2.42 eV). A substituição dos grupos metóxi por dimetilamino, além de diminuir a energia de EA, causou um aumento na diferença energética dos orbitais HOMO e LUMO. Apesar de que seus valor ainda o credenciam para testes em OLEDs. Com um *gap* de energia maior seria necessário um gasto energético maior para a geração de luz nesse sistema. Não significa que a BTd **10i** não seja um candidato promissor para os testes em OLEDs, apenas significa que o sistema **10h** é, teoricamente, mais promissor do que **10i**. Com a molécula **10i** também evidenciou-se que a estratégia de arquitetura molecular com grupamentos doadores nas extremidades é útil no design de novas moléculas de interesse. A comparação das propriedades eletroquímicas entre as BTds **10h** e **10i** evidenciam que o grupo doador de elétrons metóxi apresenta um efeito melhor que o grupamento dimetilamino (também doador de elétrons), na modulação das propriedades desejadas para testes em OLEDs, tais como a EA e a energia do *band gap*, causando um aumento significativo na elétron afinidade e uma diminuição da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO do sistema.

As Figuras 42 e 43 mostram o comportamento eletroquímico determinado por VC para a BTd fotoluminescente **10i** em filme e em solução, respectivamente.



**Figura 42.** VC ( $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 M para a BTd fotoluminescente **10i**.



**Figura 43.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10i**.

A última BTDS fotoluminescente analisada foi a **10j**, a qual continha dois grupos 2-piridina retiradores de elétrons na sua estrutura. Esse sistema também foi sintetizado, de forma independente, por outro grupo de pesquisa com um rendimento de apenas 47% através do acoplamento direto dentre a 2-etinilpiridina com a 4,7-dibromo BTDS **3**<sup>75</sup> e suas propriedades eletroquímicas não haviam ainda sido relatadas. Como discutido anteriormente, a presença de grupos nitrogenados como a piridina, normalmente resultam em um incremento nas propriedades desejadas (ver Figura 3 e discussão relacionada a ela).

Sendo assim, decidiu-se por investigar essa outra estratégia de arquitetura molecular,<sup>76</sup> onde invés de se utilizarem grupamentos doadores de elétrons nas extremidades, usar-se-ia grupamentos nitrogenados retiradores de elétrons nas extremidades, esperando-se modular-se para valores mais elevados de EA e menores diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO do sistema – a energia de *band gap*.

A presença de dois grupos piridina retiradores de elétrons na estrutura da BTDS fotoluminescente **10j**, foi determinante para que a redução do sistema iniciasse em valores menos catódicos, mostrando um potencial de redução *onset* de -0.68 V, o menor (em módulo) encontrado na série com espaçadores  $\pi \text{ C}\equiv\text{C}$  e deslocado para valores menos catódicos de 0.89 V em relação a BTDS

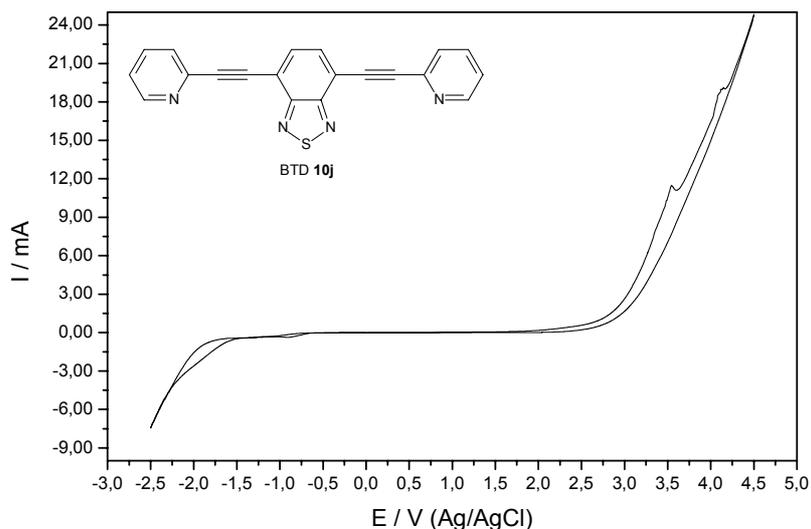
**10f** (-1.57 V). Esse fato iria refletir diretamente na EA do sistema da BTDD **10j**. Os grupos piridina, fortemente retiradores de elétrons, facilitaram de maneira expressiva a redução da tiadiazola presente na estrutura da molécula. O potencial de oxidação *onset* para o sistema **10j** foi de 1.93 V, o mais elevado de toda a série com espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C. Seu valor foi 0.91 V mais anódico que o encontrado para a BTDD **10f**. De uma maneira genérica, a presença dos grupos 2-piridina causou um deslocamento anódico para todo o sistema da molécula **10j**, facilitando a inserção de elétrons (redução) e dificultando a retirada dos mesmos do sistema (oxidação).

O valor encontrado para a energia de EA da BTDD **10j** foi de 3.72 eV, sendo esse o maior valor determinado de elétron afinidade entre todas as BTDDs sintetizadas. Sua energia foi 0.89 eV mais elevado do que a da molécula **10f** (2.83 eV). A utilização de grupos nitrogenados piridinas retiradores de elétrons foi determinante para o esse aumento tão significativo na EA. A energia do IP para **10j** foi de 6.33 eV e, mais uma vez, também foi o potencial de ionização mais elevado entre as séries das BTDDs sintetizadas. Essa energia foi 0.91 eV maior que a da BTDD **10f**.

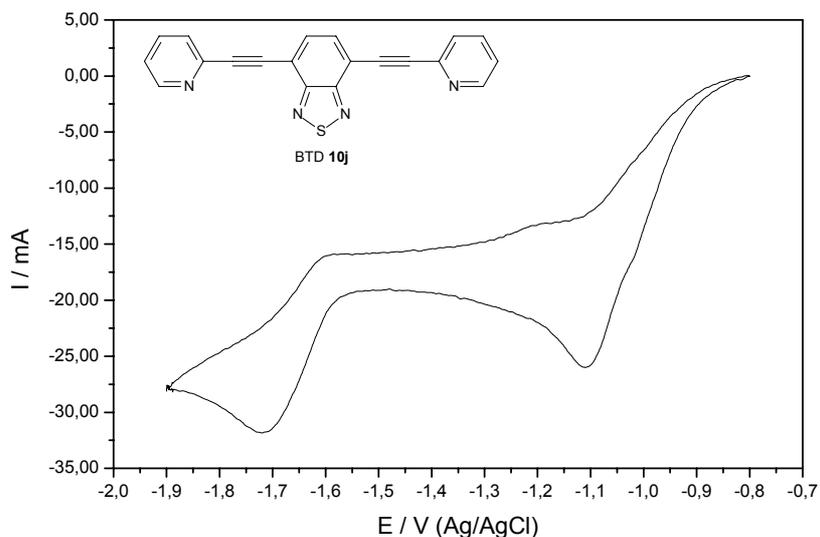
Apesar do deslocamento anódico ocorrido na curva de voltametria cíclica no sistema **10j**, a sua energia de *band gap* permaneceu com um valor intermediário quando comparado com as demais BTDDs sintetizadas da série com espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C. A energia encontrada de *band gap* para **10j** (2.61 eV) foi apenas 0.02 eV maior que a da BTDD **10f**, mesmo com uma diferença de 0.89 eV na elétron afinidade. Essa diferença encontra-se até mesmo no erro de medida da técnica.

A estratégia de arquitetura molecular para a construção de novos sistemas fotoluminescentes, os quais utilizam grupos nitrogenados retiradores de elétrons, foi bastante eficiente na modulação das propriedades desejadas para sistemas candidatos a testes em OLEDs. Em relação às propriedades eletroquímicas, essa estratégia foi ainda mais eficiente do que a outra metodologia com utilização de grupamentos doadores de elétrons nas extremidades da molécula.

As Figuras 44 e 45 mostram o comportamento eletroquímico determinado por VC para a BTDD fotoluminescente **10j** em filme e em solução, respectivamente.



**Figura 44.** VC ( $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em filme fino depositado em um eletrodo de Pt em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 M para a BTD fotoluminescente **10j**.

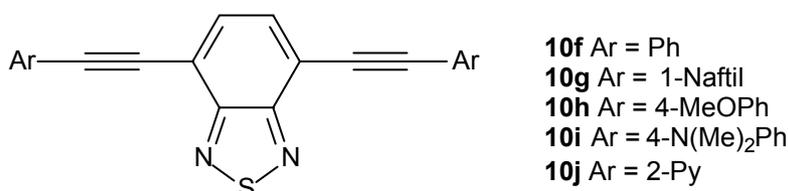


**Figura 45.** VC ( $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  vs ferroceno) em solução de TBAF.PF<sub>6</sub> 0.1 molar com concentração  $10^{-3}$  para a BTD fotoluminescente **10j**.

Assim como percebido para as BTDs sem espaçadores  $\pi \text{ C}\equiv\text{C}$  **10a-e**, a análise das voltametrias cíclicas dos sistemas BTDs **10f-j** indica claramente a existência, em alguns casos, de mais de um potencial padrão de redução e

oxidação. Os valores desses potenciais padrões podem ser vistos sumarizados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Potenciais padrões de redução e oxidação para as BTDS **10f-j**.



BTD	$E^{\circ}_{red}$ (V)		$E^{\circ}_{oxi}$ (V)	
	1 <sup>o</sup> processo	2 <sup>o</sup> processo	1 <sup>o</sup> processo	2 <sup>o</sup> processo
<b>10f</b>	-1.21	-1.98	2.50	3.77
<b>10g</b>	-1.13	<sub>a</sub>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>
<b>10h</b>	-1.10	<sub>a</sub>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>
<b>10i</b>	-1.16	<sub>a</sub>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>
<b>10j</b>	-1.11	-1.72	3.54	4.12

<sup>a</sup> A molécula apresentou apenas um processo de transferência de carga. <sup>b</sup> A molécula não apresentou potencial padrão de oxidação.

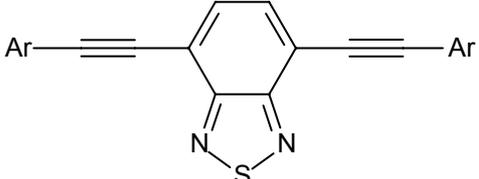
Todos os processos de transferência de carga (oxidações e reduções) que ocorreram nas moléculas fotoluminescentes **10a-e** foram reversíveis ou quasi-reversíveis, conforme indicam as Figuras 36-45. As BTDS **10f** e **10j** apresentaram processos definidos de oxidação e redução (Tabela 7) o que permite a possibilidade de utilização, pelos parâmetros eletroquímicos, para testes em OLEDs de camada única,<sup>77</sup> onde a camada transportadora de elétrons e a camada transportadora de buracos podem ser substituídas por uma só, na qual a substância orgânica se oxida e se reduz reversivelmente (ou quasi-reversivelmente).

O primeiro processo de redução padrão ocorreu para todas as BTDS **10f-j** em valores de -1.10 V a -1.21 V, em valores menos catódicos que as BTDS **10a-e** (-1.43 V a -1.62 V). Diferentemente das BTDS **10a-e** sem espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C e que apresentaram somente um processo padrão de redução, observou-se um segundo processo de redução padrão para as BTDS **10f** e **10j**, nos respectivos valores de -1.98 V e de -1.72 V, para os quais postula-se a redução da ligação tripla C $\equiv$ C. Essas mesmas BTDS foram as únicas que apresentaram dois processos padrões de oxidação, com valores de

2.50 V e 3.57 V para a molécula **10f** e de 3.54 V e 4.12 V para o sistema **10j**. As demais moléculas **10g-i** apresentaram potenciais padrões de redução únicos, entretanto, não foi possível a determinação de seus potenciais padrões de oxidação, pois os mesmos estariam em valores mais anódicos e seriam então detectados processos relacionados com o limite da janela eletroquímica do solvente utilizado (MeCN).

As propriedades fotofísicas das BTDS **10f-j** também foram investigadas e podem ser vistas sumarizadas na Tabela 8.

**Tabela 8.** UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDS **10f-j**.



**10f** Ar = Ph  
**10g** Ar = 1-Naftil  
**10h** Ar = 4-MeOPh  
**10i** Ar = 4-N(Me)<sub>2</sub>Ph  
**10j** Ar = 2-Py

BTDS	$\lambda_{abs}^{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{abs}^{max}$ (nm) <sup>b</sup>	$\lambda_{em}^{max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{em}^{max}$ (nm) <sup>b</sup>	Stokes Shift (nm) <sup>a,g</sup>	Stokes Shift (nm) <sup>b,g</sup>	log $\epsilon$	$\Phi_f^c$	$\tau_f$ (sing) (ns) <sup>d</sup>	$\tau_T$ (trip) ( $\mu$ s) <sup>e</sup>	$E_{gap}^{op}$ (eV) <sup>f</sup>
<b>10f</b>	403	424	497	543	94	119	4.99	0.37	5.53	21.60	2.57
<b>10g</b>	363	422	434	500	71	78	3.56	0.36	8.37	6.05	2.99
<b>10h</b>	393	522	542	590	149	68	4.40	0.29	6.42	20.01	2.37
<b>10i</b>	407	442	438	514	31	72	4.11	0.15	8.18	23.02	2.93
<b>10j</b>	394	452	469	543	75	91	4.40	0.86	4.52	29.50	2.60

<sup>a</sup> Valores para soluções (10<sup>-5</sup> ou 10<sup>-6</sup> M). <sup>b</sup> estado sólido. <sup>c</sup> rendimento quântico de fluorescência (sulfato de quinina (Riedel) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M,  $\Phi_f = 0.55$ , como padrão). <sup>d</sup> tempo de vida singleto. <sup>e</sup> tempo de vida tripleto. <sup>f</sup> energia do *band gap* óptico. <sup>g</sup> Deslocamentos de Stokes.

A nova série das BTDS com espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C **10f-j** apresentou elevados valores de absorvitividade molar  $\epsilon$  (indicados como log  $\epsilon$ ), os quais variaram entre 3.56-4.99, estando na mesma faixa encontrada para a série das BTDS sem espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C **10a-e**, onde os números encontrados ficaram na faixa de 3.52-5.30. Esses valores elevados de absorvitividade molar indicam a facilidade com que a luz irradiada é absorvida pela molécula e, como conseqüência, tem-se a formação dos estados excitados (singletos e tripletos) de uma forma energeticamente mais econômica. Moléculas com baixos valores de absorvitividade molar tendem a não serem bons fluoróforos para a tecnologia de OLEDs.

A BTDS fotoluminescente **10f** apresentou um  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção no estado sólido (Figura 46) de 424 nm, com um valor bastante próximo ao encontrado para o seu análogo sem espaçador  $\pi$  **10a** (426 nm). A intensidade de absorção, entretanto foi muito maior para a BTDS **10f**.

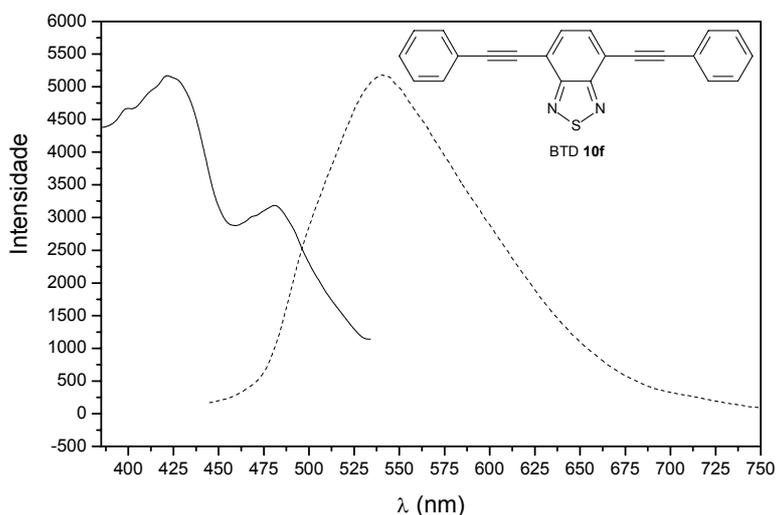


Figura 46. Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTDS **10f**.

Em solução (Figura 47), o espectro de UV-vis mostra que o comportamento de **10f** também foi similar ao seu análogo **10a**.

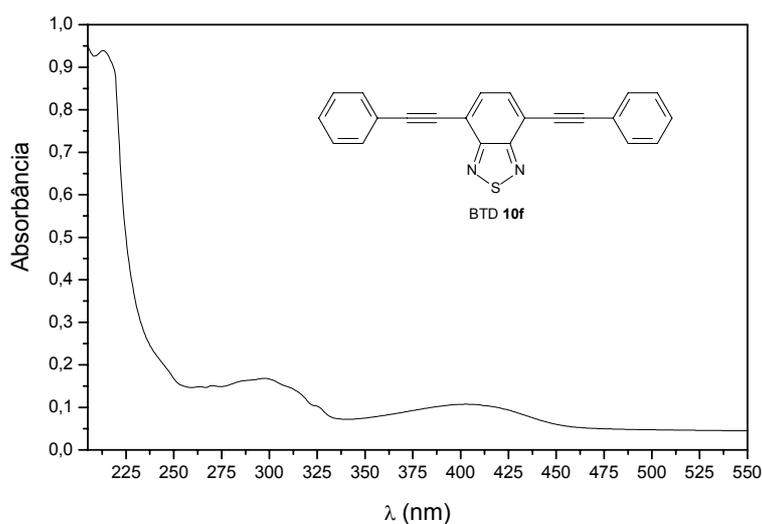


Figura 47. UV-vis para a BTDS **10f** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-6}$  em MeCN.

O seu valor de  $\lambda_{\max}$  de absorção em solução foi de 403 nm enquanto a da BTD sem espaçador  $\pi$  **10a** foi de 402 nm. Em relação ao estado sólido, a molécula **10f** apresentou um deslocamento ipsocrômico de 21 nm para seus valores de  $\lambda_{\max}$  de absorção.

Para a emissão, o  $\lambda_{\max}$  no estado sólido de **10f** foi de 543 nm (ver Figura 46) enquanto que para a BTD **10a** foi de apenas 493 nm, mostrando um deslocamento batocrômico de 50 nm com a inserção do espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C. Em solução o  $\lambda_{\max}$  de emissão encontrado para **10f** foi de 497 nm, com um deslocamento ipsocrômico de 46 nm. No estado sólido, observou-se 10 nm de diferença para o azul em comparação com a BTD **10a** (487 nm).

A BTD **10f** apresentou elevados valores de deslocamento de Stokes, onde no estado sólido foi de 119 nm e em solução de 94 nm. Percebem-se deslocamentos batocrômicos de 34 nm e 27 nm, respectivamente, em comparação com o sistema **10a** (85 nm e 67 nm), indicando que a presença da ligação tripla teve um efeito benéfico para essa propriedade fotofísica que reflete a estabilidade no estado excitado e uma transferência intramolecular de cargas eficiente.

Entretanto, o rendimento quântico encontrado para a molécula **10f** (0.37 – Figura 48) diminui significativamente quando se compara com a BTD análoga sem espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C **10a** (0.50).

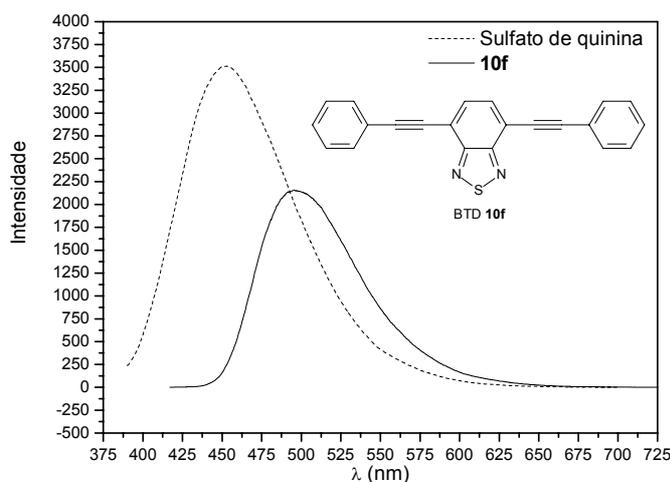


Figura 48. Emissão da BTD **10f** irradiada em 403 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

A presença do espaçador  $\pi$   $C\equiv C$  diminui o rendimento quântico provavelmente por estar favorecendo uma perda de energia em forma de calor por um mecanismo de dissipação não-radioativa, mas a origem para essa diminuição tão significativa ainda não está clara.

A BTD fotoluminescente **10f** apresentou um tempo de decaimento singlete 5.53 ns sendo menor que a sua correspondente **10a** (12.2 ns). Em presença de oxigênio não é possível a medida de decaimento  $T^3$ , fato o qual indica a reação entre  $O_2^3$  e o estado excitado tripleto da molécula para a formação de  $O_2^1$ . Esse fato também foi uma constante para a série das BTDS com espaçadores  $\pi$   $C\equiv C$ , como havia sido para as BTDS **10a-e**. A fosforescência só pode ser observada na ausência de oxigênio molecular. Porém o seu valor de 21.60  $\mu$ s mostra que a formação do estado  $T^3$  é eficiente e que a molécula é estável no estado excitado. Esse valor foi muito maior que o encontrado para o seu análogo **10a** (5.07  $\mu$ s). O valor de energia de seu *band gap* será discutido mais a frente com as demais BTDS da série.

A BTD fotoluminescente **10g**, com a presença de dois grupos 1-naftil no lugar de grupos fenil, apresentou propriedades fotofísicas diferentes ao seu análogo sem espaçador  $\pi$   $C\equiv C$ , a BTD **10b**. A similaridade se manteve apenas em seus valores de  $\lambda_{max}$  de absorção em solução e no estado sólido.

As Figuras 49 e 50 mostram as análises em estado sólido e em solução, respectivamente, para o sistema **10g**.

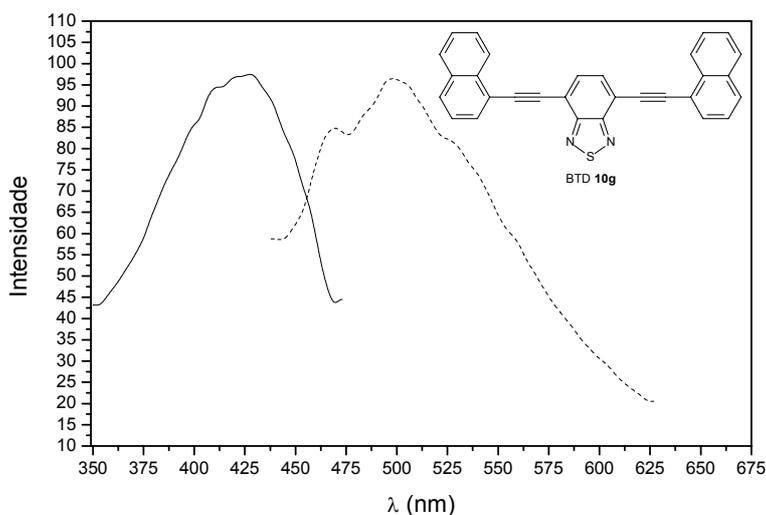
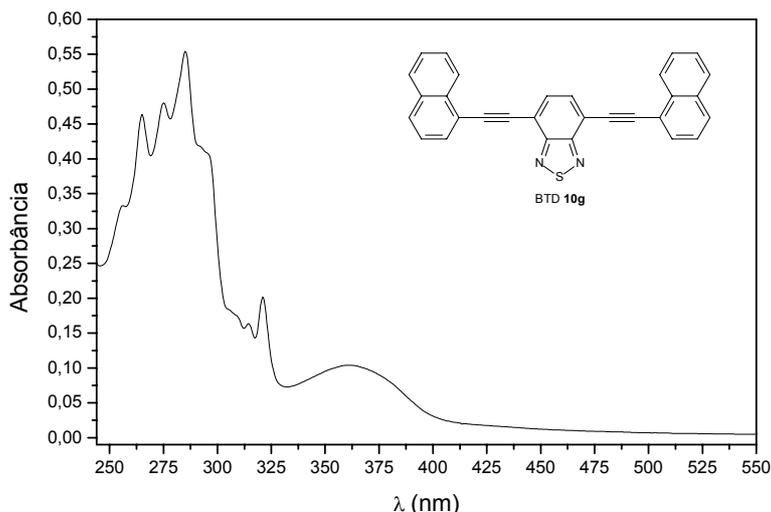


Figura 49. Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10g**.



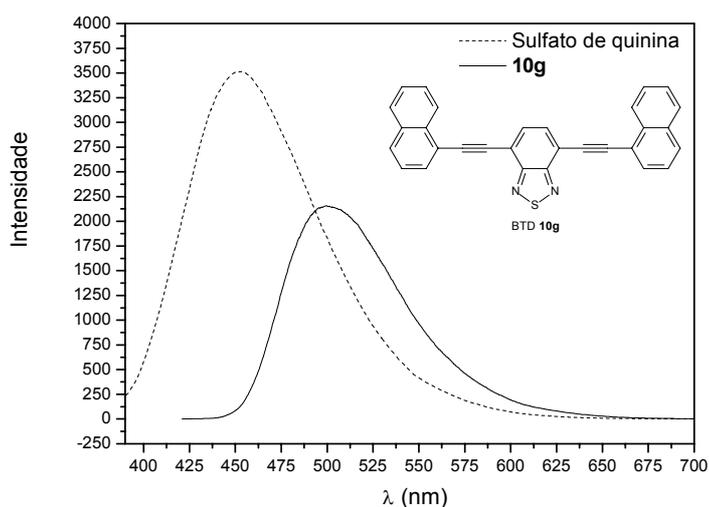
**Figura 50.** UV-vis para a BTD **10g** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-5}$  em MeCN.

No estado sólido o seu valor de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção encontrado foi de 422 nm, apresentando uma diferença de apenas 4 nm em relação ao sistema análogo sem espaçador  $\pi$   $\text{C}\equiv\text{C}$ , a BTD **10b** (427 nm). Em relação ao sistema **10f** (424 nm), essa diferença foi ainda menor (2 nm), mostrando que a extensão da conjugação  $\pi$  em um anel aromático não causou o deslocamento para o vermelho, teoricamente esperado. O valor encontrado para a absorção em solução também foi bastante próximo, sendo 363 nm para a **10g** e 360 nm para **10b**, uma diferença de apenas 3 nm. Essa diferença foi bem maior em relação a BTD **10f** (403 nm), com um deslocamento ipsocrômico de 40 nm. Os valores de  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão foi semelhante no estado sólido e bem diferente em solução. No estado sólido a emissão de **10g** ocorreu no comprimento de onda de 500 nm, enquanto o sistema **10b** foi em 495 nm, um deslocamento para o vermelho de 5 nm. Em solução, contudo, o valor de  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão foi de 434 nm, mostrando um deslocamento para o azul de 83 nm em relação ao seu análogo **10b** (517 nm). Comparando com a BTD **10f** (543 nm), vemos para o estado sólido um deslocamento, também ipsocrômico, de 43 nm. Em solução, a diferença de deslocamento ipsocrômico em relação a BTD **10f** (497 nm) foi ainda maior e de 63 nm.

A molécula **10g** apresentou valores altos de deslocamentos de Stokes, tanto no estado sólido (71 nm) como em solução (78 nm). Esses valores altos

indicam uma boa estabilidade no estado excitado como consequência de uma ICT eficiente. O seu valor no estado sólido foi 10 nm maior do que a BTd análoga **10b** (68 nm) e 86 nm menor em solução também comparada com **10b** (157 nm). A extensão da conjugação  $\pi$  em um anel aromático para **10g** em relação à BTd **10f** não causou um aumento em seus valores de deslocamentos de Stokes nem em solução e nem no estado sólido. Em solução o valor encontrado para **10g** foi 23 nm menor do que **10f** (94 nm) e, no estado sólido, a diferença foi ainda maior do que a BTd **10f** (119 nm), sendo a diferença de expressivos 41 nm menor.

O rendimento quântico (Figura 51) da BTd **10g** foi de 0.36, um valor um pouco maior do que o dobro da BTd análoga sem espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C **10b** (0.17) e praticamente igual ao da BTd **10f** (0.37).



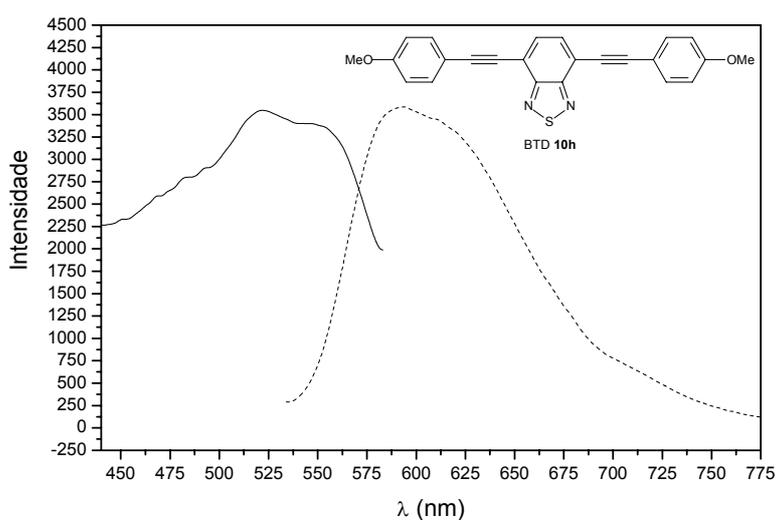
**Figura 51.** Emissão da BTd **10g** irradiada em 363 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

Os tempos de decaimento encontrados para o sistema **10g** foram, respectivamente, 8.37 ns e 6.05  $\mu$ s para os estados excitados singlete e tripleto. Na presença de oxigênio não foi possível a medida do decaimento tripleto. Seu tempo único de decaimento singlete foi maior que os atropoisômeros da BTd **10b** (4.96 ns e 2.38 ns) e 2.84 ns maior do que a BTd **10f** (5.53 ns), além de ter sido o maior valor encontrado para a série das BTDs com espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C. Entretanto, o seu tempo de decaimento tripleto foi o menor em relação a mesma série de BTDs (**10f-j**) indicando que o seu

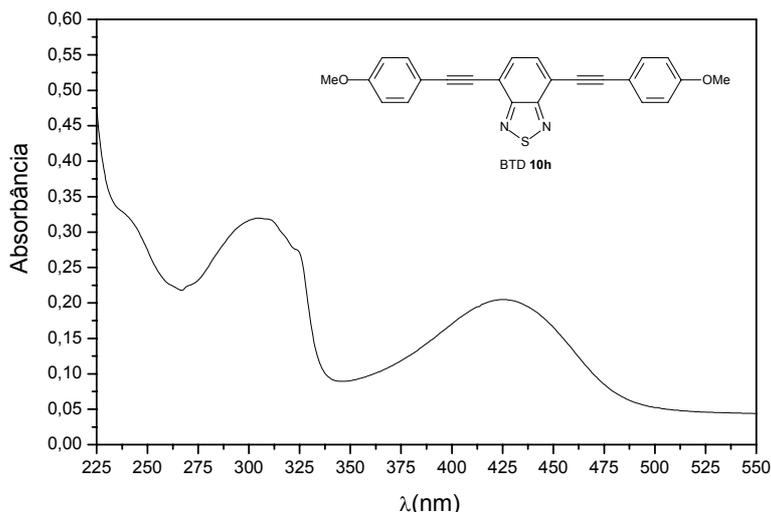
cruzamento intersistemas foi o menos eficiente entre todas as moléculas estudadas. A presença do espaçador diminuiu o tempo de vida tripleto da BTD **10b** (14.4  $\mu\text{s}$ ) em 8.35  $\mu\text{s}$  para o composto análogo **10g** (6.05  $\mu\text{s}$ ). Contudo, os valores encontrados para os tempos de decaimento da BTD **10g** continuam sendo bons indicadores de uma boa ICT e, por consequência, de uma eficiente estabilização do estado excitado.

Na série das BTDS sem espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C (**10a-e**), a presença de grupos metóxi doadores de elétrons conferiram ao sistema **10c** propriedades fotofísicas superiores as demais moléculas. Em alguns aspectos, a molécula **10h**, com grupos metóxi doadores de elétrons e espaçadores  $\pi$  C $\equiv$ C, também apresentou boas propriedades fotofísicas.

No estado sólido o seu valor de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção encontrado para a BTD **10h** foi de 522 nm (Figura 52), apresentando uma diferença de 104 nm em relação ao sistema análogo sem espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C, a BTD **10c** (418 nm). Essa diferença também foi significativa em relação ao sistema com grupos fenilas **10f** (424 nm), com um deslocamento batocrômico de 98 nm. Em solução (Figura 53), essa diferença foi menor, mas também com um deslocamento batocrômico de 31 nm em comparação com a BTD análoga **10c** (362 nm). Em relação a molécula **10f** (403 nm), observou-se um deslocamento para o azul de 10 nm.



**Figura 52.** Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10h**.



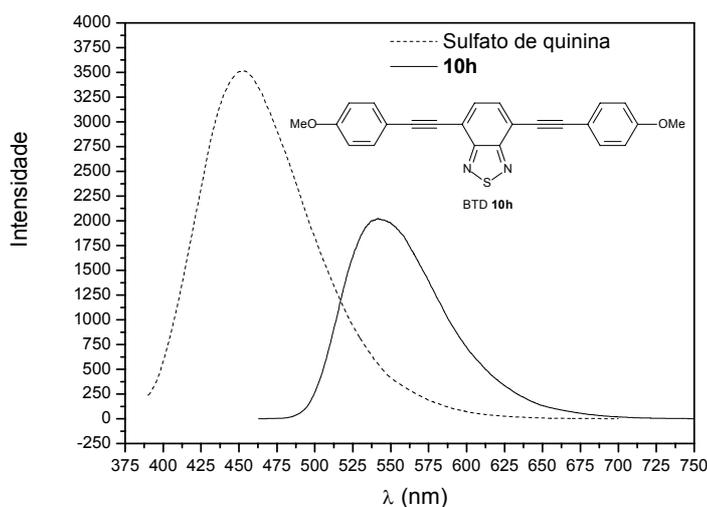
**Figura 53.** UV-vis para a BTD **10h** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-6}$  em MeCN.

Os valores encontrados para **10h** de  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão foram de 542 nm e 590 nm no estado sólido e em solução, respectivamente. Em solução esse valor foi praticamente igual ao da BTD **10c** (547 nm), com uma pequena diferença para o azul de 5 nm. Mas, no estado sólido, observou-se o contrário. O deslocamento batocrômico foi de 64 nm em relação a BTD **10c** (526 nm). Comparando com a molécula de grupos neutros **10f**, as diferenças foram tanto no estado sólido quanto em solução, de deslocamentos batocrômicos. Esse valor foi 47 nm maior do que **10f** (543 nm) no estado sólido e de 45 nm também maior do que **10f** (497 nm) em solução.

Os deslocamentos de Stokes, assim como encontrados para **10c**, tanto em solução (185 nm para **10c**) quanto no estado sólido (108 nm para **10c**), foram também elevados para **10h**. Em solução encontrou-se o valor para **10h** de 149 nm e no estado sólido 68 nm. Esses valores foram ambos menores do que **10c** em 36 nm e 40 nm, respectivamente, mas também foram altos, mostrando uma transferência de carga intramolecular (ICT) eficiente e conseqüente boa estabilidade do estado excitado.

De forma inesperada, o rendimento quântico encontrado para a BTD **10h** (Figura 54) foi menor do que 0.50. O seu valor de 0.29 é claramente efeito da presença do espaçador  $\pi \text{C}\equiv\text{C}$ , que está favorecendo nesse sistema específico a um mecanismo de dissipação não-radioativo. O fato de terem sido

determinados elevados valores de deslocamentos de Stokes para o sistema analisado (**10h**), corrobora com a explicação de dissipação por um mecanismo não-radioativo, uma vez que os estados excitados apresentaram boas estabilidades e uma eficiente ICT. O tempo de decaimento tripleto elevado, como será discutido à frente, também indica que a energia pode estar sendo perdida em forma de calor por um processo físico em um cruzamento intersistemas ( $S^1 \rightarrow T^3 \rightarrow GS$ ).



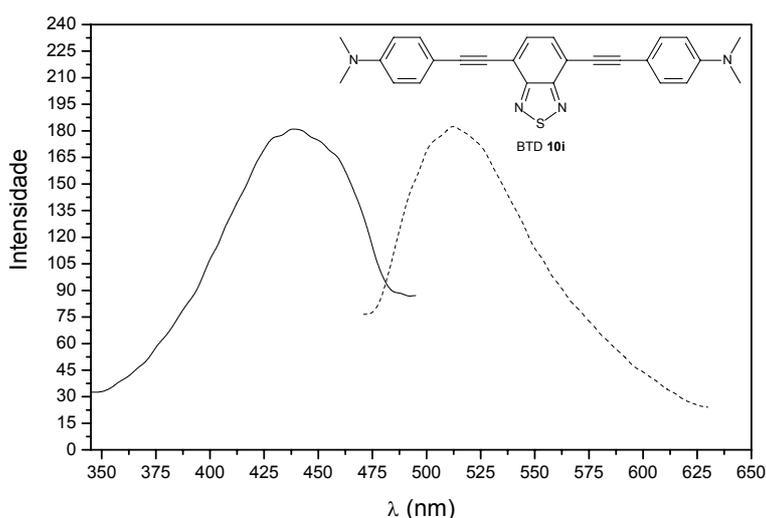
**Figura 54.** Emissão da BTDS **10h** irradiada em 393 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

A BTDS fotoluminescente **10h** também apresentou tempos elevados de decaimento singleto e tripleto, nos valores respectivos de 6.42 ns e 20.01  $\mu$ s. Esses tempos altos indicam uma boa estabilidade dos estados excitados singleto e tripleto. Seu decaimento singleto foi 6.28 ns menor do que a BTDS análoga **10c** (12.70 ns) e 0.89 ns maior do que o sistema neutro com espaçador  $\pi$  **10f** (5.53 ns). O decaimento tripleto muito maior do que o encontrado para a BTDS **10c** (4.87  $\mu$ s), com um tempo 15.14  $\mu$ s maior, o que mostra o quanto o espaçador  $\pi$  foi eficiente para a estabilização do estado tripleto. Em relação a BTDS **10f** (21.60  $\mu$ s) o seu valor foi um pouco menor, sendo apenas 1.59  $\mu$ s a diferença.

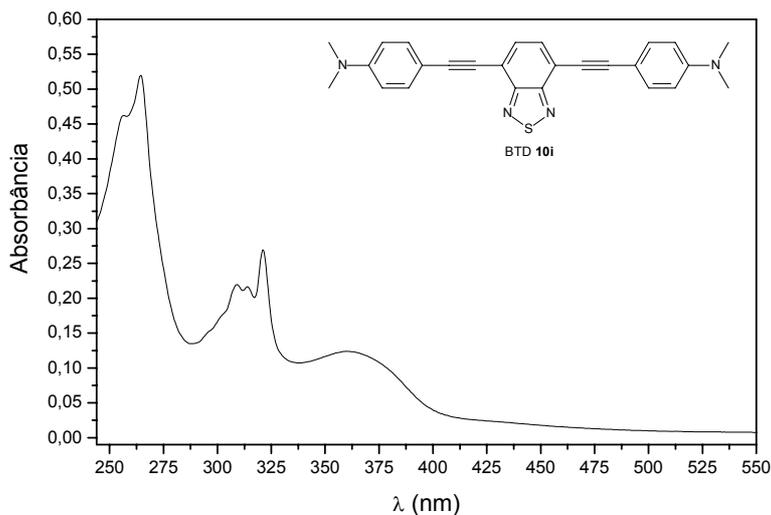
A presença de grupos doadores de elétrons dimetilamino nas extremidades da molécula no sistema BTDS **10i**, permitiu uma análise comparativa entre a eficiência desses grupos doadores: o dimetilamino e o

metóxi. As propriedades eletroquímicas, discutidas anteriormente, evidenciaram que o grupo metóxi era mais eficiente para a modulação da mesma.

A análise da BTD **10i** no estado sólido (Figura 55) mostrou um valor de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção de 442 nm. Esse valor, em relação a BTD **10h** (522 nm), com grupos metóxi, sofre um deslocamento ipsocrômico não desejado de 80 nm. Em relação a BTD neutra **10f** (424 nm), observou-se o deslocamento batocrômico esperado em seu  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção em 18 nm. Em solução (Figura 56) o valor encontrado de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção para a BTD **10i** foi de 407 nm. Comparando com a molécula **10h** (393 nm), observa-se uma inversão do comportamento em solução em relação ao estado sólido. O deslocamento observado foi agora batocrômico e em 14 nm. Apesar do deslocamento batocrômico, o valor de 14 nm não representa uma diferença significativa de deslocamento. Situação bem diferente do que os 80 nm de diferença para o azul observado no estado sólido. Mesmo os valores de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção em solução, quando comparados com o sistema **10f** (403 nm), não representaram uma mudança expressiva de deslocamento para o vermelho, ficando a diferença em 4 nm. Essa pequena diferença mostra que a presença dos grupos dimetilamino não causa mudanças tão pronunciadas na propriedade de absorção da luz incidente.



**Figura 55.** Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10i**.



**Figura 56.** UV-vis para a BTD **10i** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-5}$  em MeCN.

O valor encontrado de  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão para a BTD **10i** no estado sólido foi de 514 nm, sendo 76 nm com deslocamento ipsocrômico em relação a molécula com doadores metóxi **10h** (590 nm). Em relação ao sistema neutro **10f** (543 nm), também se observa um deslocamento ipsocrômico de 29 nm. Esses dados evidenciam o quanto o grupamento metóxi é mais eficiente que o dimetilamino para efeitos de deslocamento para o vermelho. Em solução, o  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão determinado foi de 438 nm, com uma expressiva diferença de deslocamento para o azul, em relação a BTD **10h** (542 nm), de 104 nm. Comparando com a molécula neutra **10f** (497 nm) o deslocamento foi igualmente para o azul em 59 nm.

Os valores de deslocamento de Stokes para o sistema **10i** no estado sólido e em solução encontrados foram, respectivamente, 72 nm e 31 nm. Comparando-se com a BTD **10h** (68 nm no estado sólido e 149 nm em solução), os valores foram 4 nm maior no estado sólido, que representa uma diferença pouco expressiva, mas de 118 nm menor em solução. Em relação ao sistema **10f** (119 nm no estado sólido e 94 nm em solução), a BTD **10i** também apresentou valores menores em 47 nm no estado sólido e 63 nm em solução. Os deslocamentos de Stokes encontrados para o sistema **10i** são um reflexo direto dos seus valores de  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção e de emissão, mostrando que a estabilidade da molécula no estado excitado não é tão boa, e que sua ICT

também não apresentou a mesma eficiência do que a BTDS com grupos doadores metóxi **10h**.

O rendimento quântico (Figura 57) da BTDS **10i** foi de 0.15, um valor praticamente a metade da BTDS com grupos metóxi **10h** (0.29) e 0.22 menor do que BTDS **10f** (0.37).

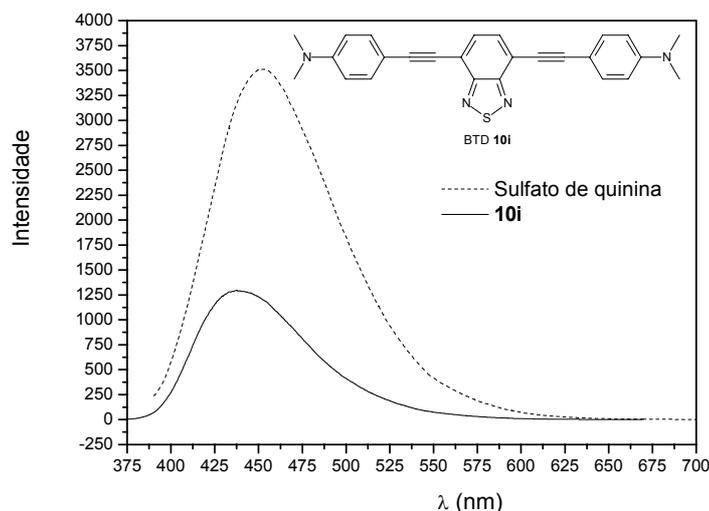
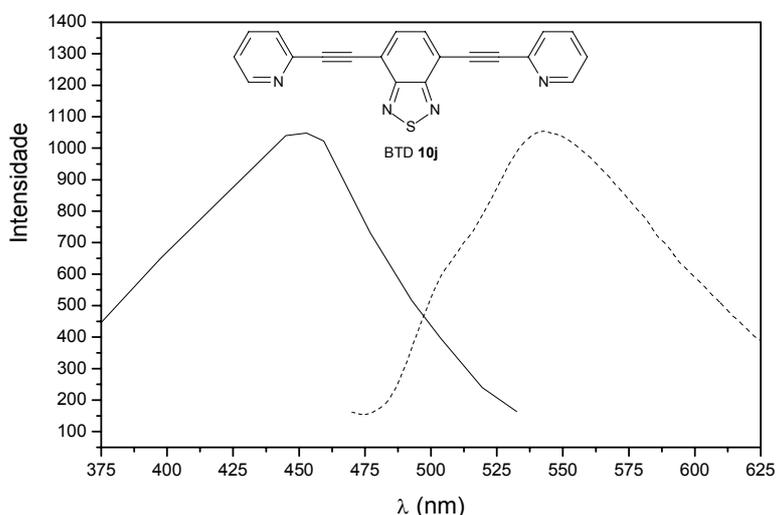


Figura 57. Emissão da BTDS **10i** irradiada em 407 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

O tempo de vida singleto encontrado para a molécula **10i** foi de 8.18 ns, enquanto o seu tempo de decaimento tripleto foi de 23.02  $\mu$ s. Seus valores elevados de tempo de decaimento indicam boa estabilidade do estado excitado. O seu elevado tempo de vida tripleto indica um cruzamento intersistemas bastante eficiente. Tanto o seu tempo de vida singleto quanto tripleto foram ligeiramente maior do que a BTDS com doadores metóxi **10h** (6.42 ns e 20.01  $\mu$ s), mas não apresentou uma diferença tão significativa. Em relação ao sistema neutro **10f** (5.53 ns e 20.60  $\mu$ s), a presença dos grupos doadores de elétrons dimetilamino não causou uma diferença significativa nem para a fluorescência e nem para a fosforescência.

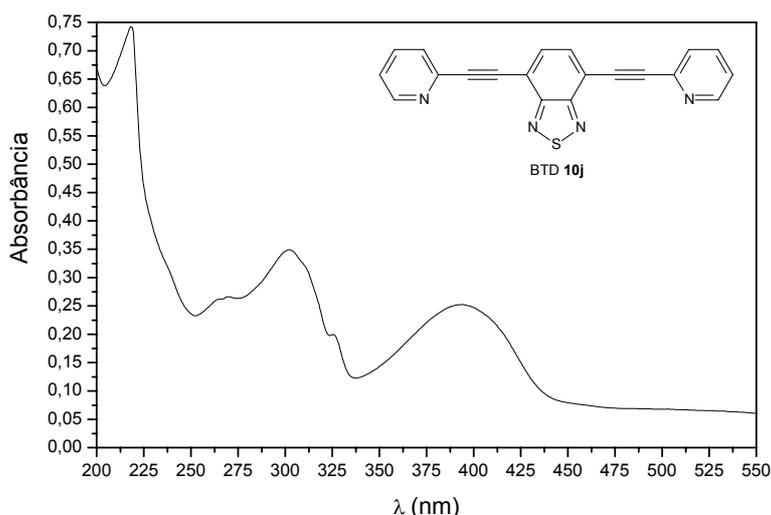
A última molécula analisada foi a BTDS **10j**, com a presença de dois grupos 2-piridina nas extremidades da estrutura, a fim de se compararem as estratégias de arquitetura molecular com grupos doadores de elétrons do tipo Doador( $\pi$ )-Espaçador( $\pi$ )-Aceptor( $\pi$ )-Espaçador( $\pi$ )-Doador( $\pi$ ) e a estratégia com grupos nitrogenados, como discutido para ambas anteriormente.

O valor encontrado de  $\lambda_{\max}$  de absorção no estado sólido para a BTD **10j** (Figura 58) foi de 452 nm. Observa-se um deslocamento batocrômico de 28 nm em relação ao sistema neutro **10f** (424 nm). Quando se compara com as BTDs com grupos metóxi **10h** (522 nm) e com grupos dimetilamino **10i** (442 nm), observa-se, respectivamente, um deslocamento ipsocrômico de 70 nm e um deslocamento batocrômico de 10 nm. Esse fato mostra que a presença dos grupos retiradores de elétrons 2-piridina desloca o valor de  $\lambda_{\max}$  de absorção no estado sólido para a mesma faixa encontrada com a estratégia que utiliza grupos doadores e aceptores na mesma molécula.



**Figura 58.** Absorção e emissão (linha pontilhada) no estado sólido para a BTD **10j**.

Em solução, o  $\lambda_{\max}$  de absorção encontrado para a molécula **10j** (Figura 59) foi de 394 nm. Esse valor foi deslocado para o azul em 9 nm em comparação com o sistema neutro **10f** (403 nm). Entretanto, quando a comparação é feita com os sistemas que contém os doadores metóxi e dimetilamino **10h** (493 nm) e **10i** (407 nm), observa-se que o valor encontrado para a BTD **10j** está na mesma faixa e, mais uma vez, a diferença entre eles foi pequena. A estratégia de síntese que utiliza grupos doadores de elétrons (metóxi e dimetilamino) e a estratégia que utiliza heteroaromáticos nitrogenados (2-piridina) têm efeitos similares no comprimento de onda de absorção dos cromóforos.



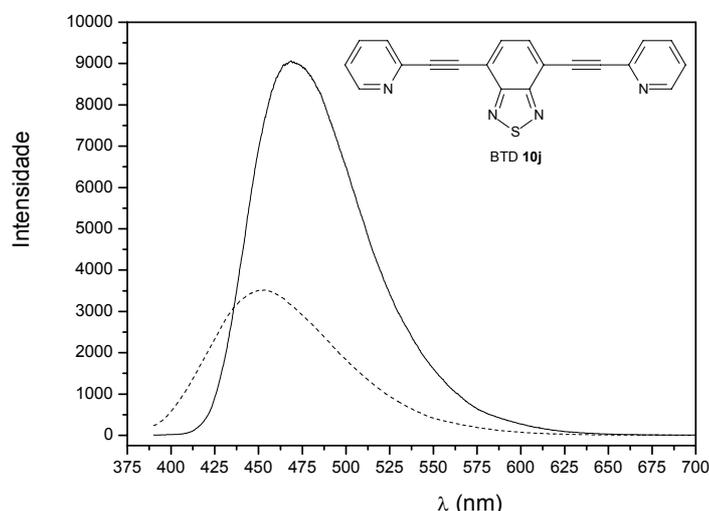
**Figura 59.** UV-vis para a BTD **10j** em solução de concentração  $1.000 \times 10^{-5}$  em MeCN.

O comportamento observado para a emissão do cromóforo **10j** foi similar ao encontrado na absorção. No estado sólido o  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão foi de 543 nm. Esse valor foi exatamente igual ao encontrado para o sistema **10f** (543 nm) e, mais uma vez, em valor intermediário ao observado para as BTDs com grupos doadores metóxi **10h** (590 nm) e doadores dimetilamino **10i** (514 nm). Em solução tem-se exatamente as mesmas características. O valor encontrado para a BTD **10j** foi de 469 nm. Apesar do valor ter sido deslocado para o azul em relação a BTD **10f** (497 nm) em 28 nm, o seu valor também foi intermediário ao observado para as BTDs com grupos doadores de elétrons **10h** (542 nm) e para a BTD **10i** (438 nm).

Os dados de  $\lambda_{\text{max}}$ , tanto de absorção quanto o de emissão, indicam que a estratégia de substituição de grupos doadores de elétrons por grupos heteroaromáticos nitrogenados é igualmente eficiente para essa propriedade dos cromóforos sintetizados e analisados.

Os valores de deslocamentos de Stokes em solução e no estado sólido foram respectivamente de 75 nm e 91 nm. Esses valores elevados evidenciam uma eficiente ICT e, como consequência, uma estabilidade boa do estado excitado. Esse valores foram menores dos que observados para a BTD **10f** (94 e 119 nm), mas novamente foram intermediários aos observados para as BTDs **10h** (149 nm e 68 nm) e **10i** (31 nm e 72 nm).

A BTD fotoluminescente **10j** apresentou um rendimento quântico (Figura 60) de 0.86 (literatura:<sup>75</sup> 0.87), que foi o mais elevado de todas as BTDS estudadas, sendo este um dos poucos dados disponíveis na literatura<sup>75</sup> sobre esse composto. Esse valor foi 0.49 mais elevado do que a BTD neutra **10f** (0.37). Para essa propriedade, que é uma das características mais importantes para tecnologia de OLEDs, a BTD **10j**, com grupos 2-piridina, apresentou melhor desempenho mesmo comparada com as BTDS com grupos doadores de elétrons **10h** (0.29) e **10i** (0.15).



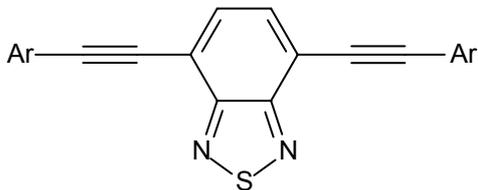
**Figura 60.** Emissão da BTD **10j** irradiada em 394 nm e sulfato de quinina (linha pontilhada).

A BTD **10j** também apresentou um tempo de vida singleto no valor de 4.52 ns, sendo 1.01 ns menor do que a BTD **10f** (5.53 ns). Comparando-se com as BTDS **10h** (6.42 ns) e **10i** (8.18 ns) seu valor de tempo de vida singleto menor em 1.90 ns e 3.66 ns. Apesar de ser menor, o seu tempo de vida singleto é bom e evidencia uma boa estabilidade no estado excitado. O tempo de vida tripleto para o sistema **10j**, entretanto, foi o mais elevado entre todas as BTDS estudadas, e no valor de 29.50  $\mu$ s. Esse tempo bastante elevado indica o quanto eficientemente o cruzamento intersistemas ocorre. Seu valor foi de 7.90  $\mu$ s maior do que a BTD **10f** (21.60  $\mu$ s). Comparando-se com as BTDS com grupos doadores de elétrons **10h** (20.01  $\mu$ s) e **10i** (23.02  $\mu$ s) seu tempo de vida

ainda foi maior em 9.49  $\mu\text{s}$  e 6.48  $\mu\text{s}$ . Também nesta propriedade a BTDS **10j** mostrou-se melhor do que as demais estudadas neste trabalho.

As energias do *band gap* das moléculas sintetizadas com espaçadores  $\pi$   $\text{C}\equiv\text{C}$  **10f-j**, também foram medidas de duas formas distintas descritas na literatura<sup>11a</sup> e já discutidas: uma pelo método eletroquímico ( $E_{\text{gap}}^{\text{el}}$ ) e outra pelo método óptico ( $E_{\text{gap}}^{\text{op}}$ ). A Tabela 9 mostra a comparação dos valores obtidos utilizando-se os dois métodos.

**Tabela 9.** UV-vis, fluorescência e estado sólido para as BTDS **10f-j**.



**10f** Ar = Ph  
**10g** Ar = 1-Naftil  
**10h** Ar = 4-MeOPh  
**10i** Ar = 4-N(Me)<sub>2</sub>Ph  
**10j** Ar = 2-Py

BTDS	<b>10f</b>	<b>10g</b>	<b>10h</b>	<b>10i</b>	<b>10j</b>
$E_{\text{gap}}^{\text{el}}$ (eV) <sup>a</sup>	2.59	2.91	2.42	2.98	2.61
$E_{\text{gap}}^{\text{op}}$ (eV) <sup>b</sup>	2.57	2.99	2.37	2.93	2.60

<sup>a</sup> energia do *band gap* eletroquímico (vs. ferroceno). <sup>b</sup> energia do *band gap* óptico.

Em todos os casos comparados, notou-se claramente uma correlação bastante precisa entre os dois métodos utilizados. Todas as BTDS fotoluminescentes **10f-j** apresentaram valores de energia de *band gap* que variaram entre 2.32-2.99 eV, estando todas na faixa apropriada para testes com OLEDs, como mostrado anteriormente.

A extensão da conjugação  $\pi$  com a adição de um anel aromático na BTDS **10g** (2.99 eV – método óptico) em relação a BTDS **10f** (2.57 eV – método óptico) causou um aumento de 0.42 eV *band gap*. A presença de grupos doadores de elétrons no caso das BTDS **10h** (2.37 eV – método óptico) e **10i** (2.93 eV – método óptico) resultou em uma diminuição (0.20 eV) e de um aumento (0.36 eV), respectivamente, da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, mostrando que a estratégia comumente utilizada com grupos doadores de elétrons foi eficiente para se modular a energia do *band gap* a valores menores, como no caso de **10h**, e maiores, como no caso de **10i**, do que na ausência desses grupos doadores de elétrons. Os grupo retirador de elétrons

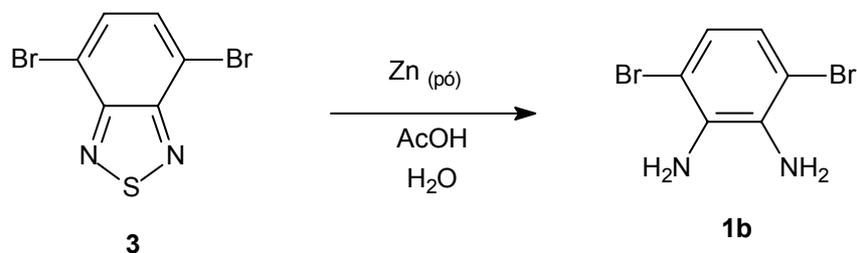
testado (2-piridina) na BTD **10j** causou um aumento pouco significativo na energia do *band gap* (2.60 eV – método óptico) em relação a BTD **10f** (2.57 eV – método óptico), sendo a diferença de apenas 0.03 eV. Essa fato indica que a estratégia de arquitetura molecular com grupos heteroaromáticos nitrogenados foi eficiente para a propriedade de modulação à baixos valores de *band gap*. Grupos metóxi também foram eficientes para essa modulação, ao passo que grupos dimetilamino não apresentaram a eficiência esperada

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão: Reação de Extrusão de Enxofre

1,2-Benzenodiaminas são sensíveis a uma grande variedade de condições reacionais e de difícil manuseio, pois oxidam e decompõem facilmente e, por essa razão, elas são normalmente protegidas na forma de BTDs. Além disso, estando na forma protegida como BTDs, é possível a funcionalização regioseletiva do anel aromático benzênico.<sup>78</sup> Contudo, a reação de desproteção (extrusão do enxofre), tem se constituído em um grande desafio sintético, principalmente por ser dependente do substrato e seus fatores estereoeletrônicos. Por essas razões, decidiu-se investigar algumas metodologias disponíveis na literatura e se investigar um novo método alternativo e mais geral para se realizar essa reação de desproteção em sistemas BTDs.

Um primeiro protocolo para a realização da reação de extrusão de enxofre em sistemas BTDs foi publicado por Naef e colaboradores,<sup>79</sup> no qual utiliza-se um meio aquoso acidificado com ácido acético e zinco em pó (Esquema 10).

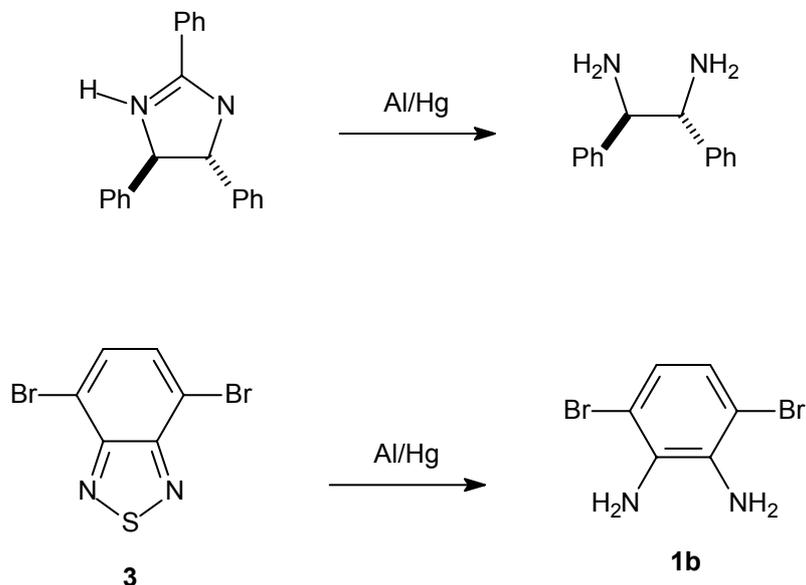


**Esquema 10.** Extrusão de enxofre em sistemas BTDs com a metodologia desenvolvida por Naef e colaboradores.<sup>79</sup>

Os autores do artigo descrevem que a extrusão do enxofre ocorre em um rendimento de 69%, entretanto após a cristalização realizada em água, o rendimento não é descrito. Nosso grupo observou que a cristalização é necessária para obtenção da *o*-fenilenodiamina **1b** pura e, em nossas mãos, o rendimento obtido após a purificação foi de apenas 33%. Devido a esse rendimento baixo a metodologia foi abandonada.

Uma alternativa para esse método descrito seria a utilização de uma metodologia desenvolvida por E. J. Corey e colaboradores,<sup>80</sup> utilizada com

sucesso na preparação do ( $\pm$ )-*trans*-1,2-difenil-1,2-diaminoetano (Esquema 11), onde o grupo benzaldeído mascarado era removido com uma amálgama de alumínio.



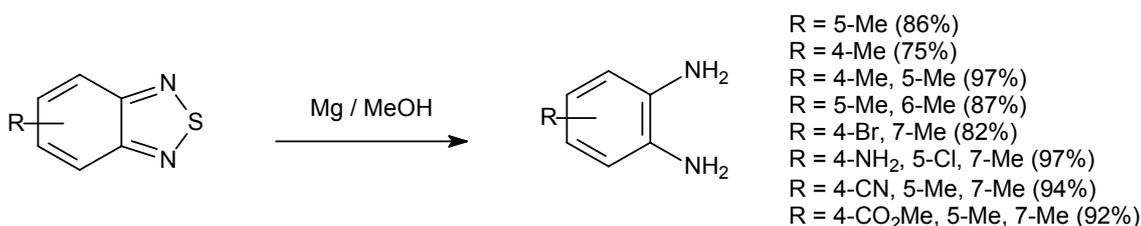
**Esquema 11.** Método de extrusão utilizando o sistema Hg/Al.

Apesar de que essa metodologia com Hg/Al ainda não havia sido testada para a extrusão de enxofre em sistemas BTDs, decidiu-se testá-la, antecipando que a amálgama de alumínio poderia atuar como extrusora do enxofre. De fato, a utilização da metodologia permitiu o acesso ao composto **10b** desejado em um rendimento de 87% após purificação por coluna cromatográfica em alumina neutra. Contudo, essa metodologia, apesar de ser promissora, mostrou ser dependente da escala utilizada na reação, sendo eficiente para a formação de 1,2-benzenodiaminas somente até 2 mmols. Com isso a metodologia teve de ser abandonada, pois se pretendia a realização da reação de extrusão do enxofre em sistemas BTDs também em escalas mais altas (até 10 mmols).

A literatura reporta outros métodos de extrusão redutiva em sistemas BTDs. Sistemas como  $H_2$ /Raney-Ni,<sup>81</sup> Sn/HCl e  $SnCl_2$ /HCl<sup>82</sup> foram utilizados com relativo sucesso para a regeneração da diamina aromática. O uso de Raney-Ni, entretanto, faz com que a metodologia seja dispendiosa

financeiramente, o que é uma desvantagem do método. A utilização de estanho em escalas elevadas não é apropriado devido à toxicidade desse metal. Também pode-se utilizar borohidreto de sódio como agente redutor,<sup>83</sup> onde ele normalmente funciona sozinho para BTDs com grupos retiradores de elétrons, e, entretanto, é ineficaz para moléculas em que grupos doadores de elétrons estão presentes na estrutura. Um dos agentes redutores mais utilizados é o lítio alumínio hidreto,<sup>84</sup> mas devido a força desse redutor, a sua utilização fica inviabilizada na presença de outros grupamentos que sejam suscetíveis de sofrer redução.

Prashad e colaboradores<sup>85</sup> desenvolveram uma metodologia prática, rápida e limpa para a extrusão de enxofre em BTDs utilizando como sistema redutor Mg/MeOH (Esquema 12). Em sistemas clorados, não se observou nenhuma deshalogenação, mas em sistemas bromados, a deshalogenação foi observada, ainda que em pequena extensão. Uma limitação desse método é que nenhuma estrutura com grupos fortemente doadores de elétrons (como o metóxi) foi testada. Os autores praticamente não comentam o mecanismo da reação de extrusão de enxofre com o uso do sistema Mg/MeOH, mas citam que a extrusão do enxofre desses sistemas pode estar ocorrendo através de um possível mecanismo de transferência de elétrons, uma vez que o sistema Mg/MeOH o qual é utilizado, também é bem conhecido na redução de outros grupos funcionais.<sup>86</sup>



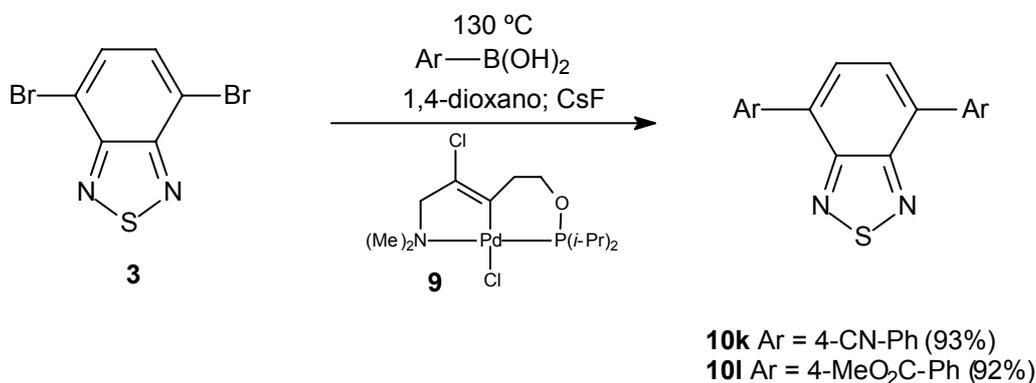
**Esquema 12.** Extrusão redutiva em sistemas BTDs com Mg/MeOH.

Recentemente, foi publicado uma metodologia para extrusão de enxofre em sistemas BTDs que utiliza o reagente de Kagan (Sml<sub>2</sub>) como agente redutor.<sup>87</sup> Uma das limitações da nova metodologia é que a presença de outros grupos suscetíveis de redução, como nitro e ciano, eram reduzidos pelo

diiodeto de samário. A reação ocorre em apenas alguns minutos (grande vantagem), mas a sua quimiosseletividade para a reação é nula, o que inviabiliza o método como um protocolo geral para a extrusão de enxofre em sistemas BTDs.

Devido a todos os problemas descritos para os métodos que são disponíveis na literatura, resolveu-se testar um outro sistema catalítico, até então não testado, para se realizar a extrusão redutiva do enxofre em sistemas BTDs, e que pudesse ser utilizado na presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons bem como na presença de outros grupos suscetíveis de redução. Os testes foram realizados com o sistema catalítico  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{EtOH}$ , que foi anteriormente usado para a redução de grupos inertes a presença de borohidreto de sódio sozinho.<sup>88</sup>

Novas BTDs foram sintetizadas (Esquema 13) com o objetivo de testá-las sobre as condições desenvolvidas com a nova metodologia, como será discutido.

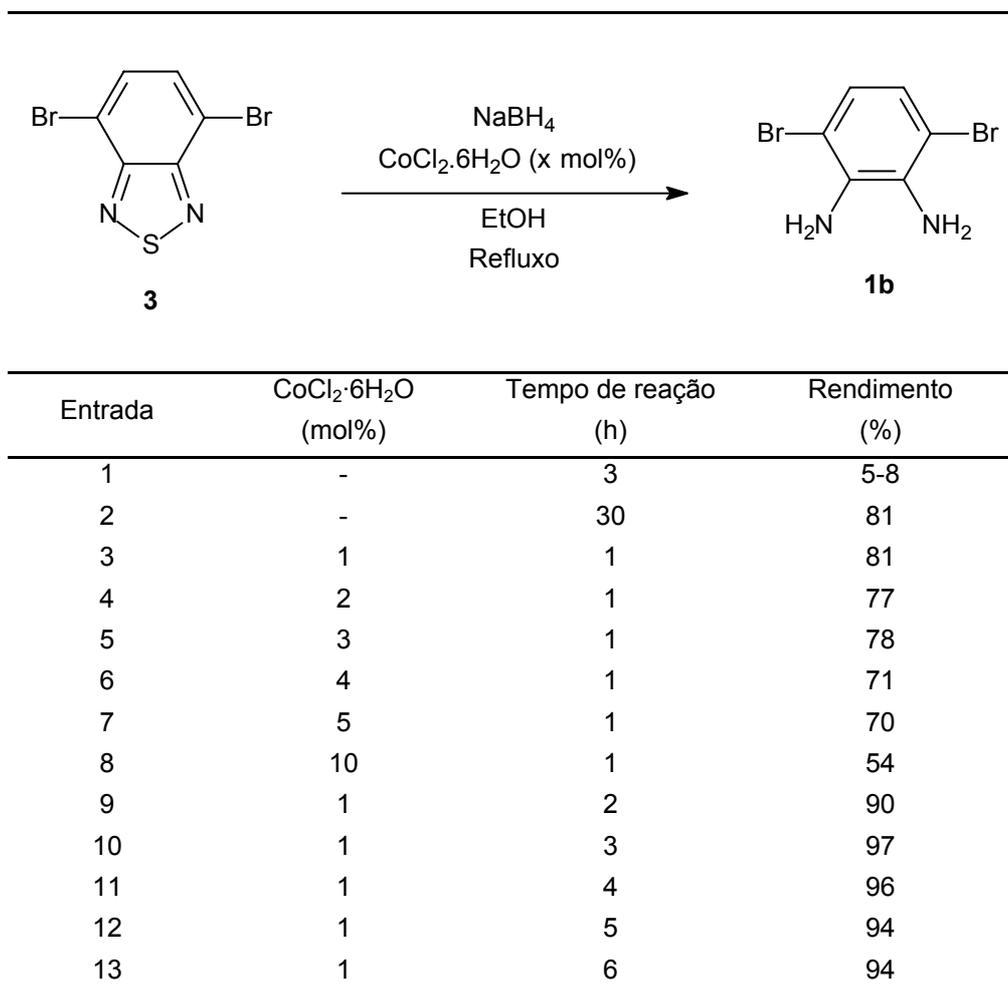


Esquema 13. Síntese das novas BTDs **10k** e **10l**.

As novas BTDs **10k** e **10l** foram obtidas em rendimentos excelentes de 93% e 92%, respectivamente, utilizando-se a metodologia previamente discutida, após purificação por coluna cromatográfica.

Primeiramente utilizou-se a BTd **3** para a realização dos testes de otimização das condições experimentais para a reação de extrusão de enxofre (Tabela 10). O sistema  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{EtOH}$  mostrou ser um protocolo sintético eficiente para a reação de extrusão redutiva de enxofre na BTd testada.

**Tabela 10.** Otimização das condições de extrusão de enxofre na BTD **3** com o sistema catalítico  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{EtOH}$ .

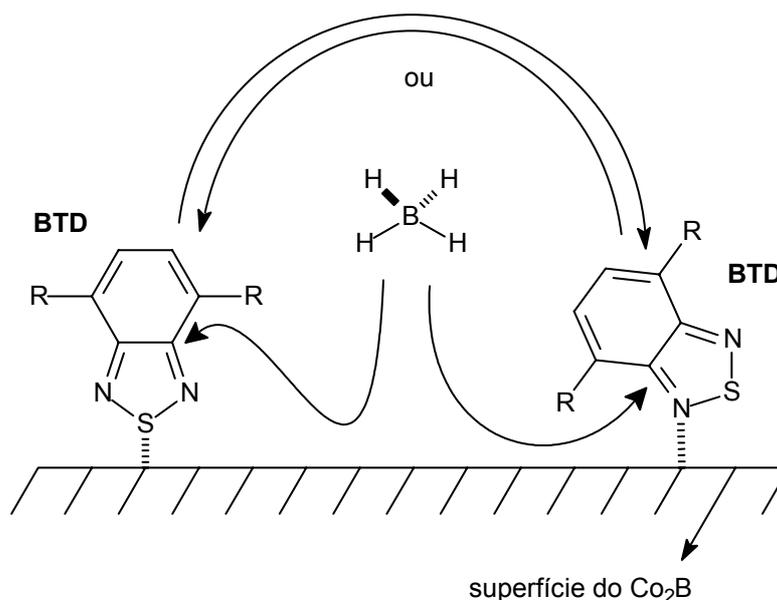


Como descrito por Ganem e colaboradores,<sup>88a</sup> a adição de cloreto de cobalto hexahidratado resulta na imediata precipitação de um sólido preto granular, que foi caracterizado por esse grupo como boreto de cobalto ( $\text{Co}_2\text{B}$ ), o qual é estável ao ar e ainda pode ser isolado e armazenado. Também observa-se a evolução imediata de gás hidrogênio. Após alguns minutos (dois minutos), igualmente se observa a evolução de  $\text{H}_2\text{S}$ . A utilização de  $\text{NaBH}_4$ , sem a adição de catalisador (Tabela 10, Entradas 1 e 2), também resultou na formação da diamina aromática **1b** em rendimentos de 5-8% após 3 horas de reação e em um rendimento de 81% após 30 horas de reação. Esse mesmo rendimento de 81% pode ser obtido em 1 hora de reação pela adição de 1 mol% do catalisador (Tabela 10, Entrada 3). O aumento da proporção molar do catalisador em valores entre 2-10 mol% (Tabela 10, Entradas 4-8), causou uma

diminuição do rendimento isolado da diamina aromática desejada **1b**, mesmo que a conversão tenha permanecido similar. Essa diminuição do rendimento está, provavelmente, vinculada ao processo que é realizado para a purificação do produto (a diamina aromática), uma vez que a extração da mesma se torna menos eficiente, pois a molécula tende a permanecer adsorvida na superfície do boreto de cobalto. Encontra-se descrito que nitrilas tendem a permanecer fortemente adsorvidas na superfície do  $\text{Co}_2\text{B}$  e dificilmente são extraídas.<sup>88a</sup> Dificuldade semelhante havia sido observada para amidas primárias,<sup>89</sup> contudo, esse efeito exercido por *o*-diaminas aromáticas ainda não havia sido relatado na literatura.

As Entradas 9-13 (Tabela 10) indicam que o tempo ideal para se completar a reação de extrusão de enxofre é de 3 horas utilizando-se 1 mol% do catalisador. Sobre as condições otimizadas, a diamina **1b** pode ser obtida em um rendimento isolado de 97% (Tabela 10, Entrada 10) e o processo de purificação é convenientemente simples, sendo apenas um processo de extração com  $\text{Et}_2\text{O}$ .

O mecanismo de extrusão de enxofre em BTDs, com o sistema redutor  $\text{Co}_2\text{B}/\text{NaBH}_4$ , provavelmente segue em uma primeira etapa (Esquema 14), o mesmo proposto e aceito anteriormente para a redução de nitrilas.<sup>88c</sup>



**Esquema 14.** Primeira etapa proposta para a extrusão redutiva em sistemas BTDs por  $\text{Co}_2\text{B}/\text{NaBH}_4$ .

A reação presumidamente inicia-se com a interação entre os átomos de nitrogênio ou de enxofre com a superfície do catalisador ( $\text{Co}_2\text{B}$  gerado *in situ*). Com isso, a eletrofilia do carbono do nitrogênio imínio ( $\text{C}=\text{N}$ ) aumenta, facilitando a transferência do hidreto proveniente do borohidreto de sódio, que primeiramente reduz o precursor catalítico  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , gerando o precipitado preto granular  $\text{Co}_2\text{B}$ , o qual é a espécie cataliticamente ativa.

A nova espécie reduzida **14**, que se forma pela transferência do hidreto, equilibra para a espécie **15**, restabelecendo a aromaticidade do anel benzênico através de um equilíbrio tautomérico do tipo imina-enamina, como mostrado no Esquema 15.

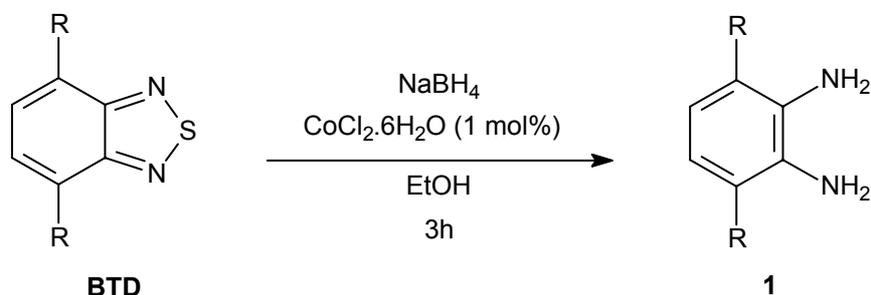


**Esquema 15.** Equilíbrio tautomérico imina-enamina das espécies reduzidas **14** e **15**.

Os detalhes da extrusão do enxofre em si, que se constitui na segunda etapa da reação, ainda não são totalmente esclarecidos, mas a observação de evolução de  $\text{H}_2\text{S}$  após alguns minutos de reação, sugere que ocorre uma cisão redutiva mediada pela fonte de hidreto presente no meio reacional. Como o solvente utilizado no meio reacional ( $\text{EtOH}$ ) também é uma fonte de prótons, o nitrogênio da amina pode ser protonado, facilitando a transferência do hidreto para o átomo de enxofre, formando assim, a amina secundária e a nova ligação S-H. A repetição desse processo leva a formação da outra amina secundária, gerando a *o*-diamina aromática e formando a outra ligação S-H, liberando  $\text{H}_2\text{S}$  para o meio.

No sentido de se ganhar com a generalidade do novo método, algumas BTDs selecionadas foram submetidas ao protocolo da extrusão de enxofre em condições otimizadas. Os resultados obtidos com a nova metodologia podem ser vistos sumarizados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Extrusão redutiva em compostos BTDs com o sistema NaBH<sub>4</sub>/EtOH/CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em condições otimizadas.



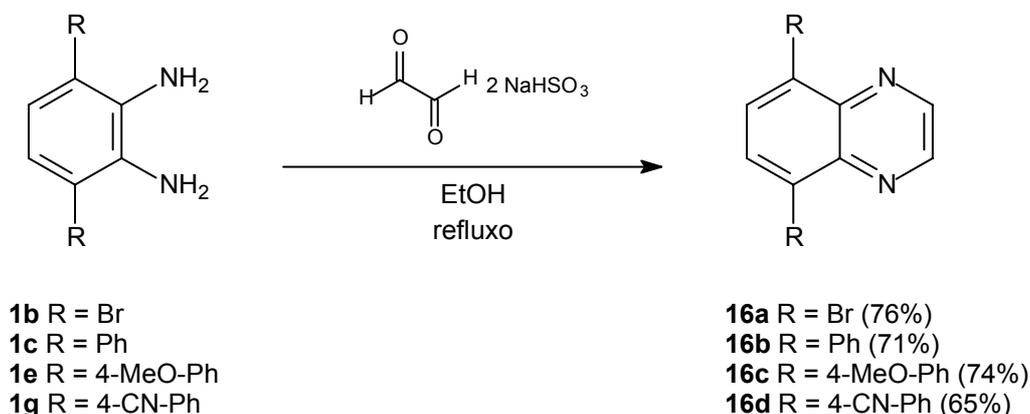
Entrada	Reagente		Produto		Rendimento (%)
	BTD	R	<b>1</b>	R	
1	<b>2</b>	H	<b>a</b>	H	95
2	<b>3</b>	Br	<b>b</b>	Br	97
3	<b>10a</b>	Ph	<b>c</b>	Ph	91
4	<b>10b</b>	1-Nafitil	<b>d</b>	1-Nafitil	71
5	<b>10c</b>	4-MeO-Ph	<b>e</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82
6	<b>10d</b>	4-Cl-Ph	<b>f</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91
7	<b>10k</b>	4-NC-Ph	<b>g</b>	4-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88 <sup>a</sup>
8	<b>10l</b>	4-MeO <sub>2</sub> C-Ph	<b>h</b>	4-MeO <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> o grupo CN foi parcialmente reduzido (< 5%). <sup>b</sup> o grupo CO<sub>2</sub>Me foi parcialmente reduzido (<5%).

A Tabela 11 mostra que as condições otimizadas para a reação de extrusão de enxofre no sistema BTD **3** (Tabela 11, Entrada 2) pode ser estendida para as demais BTDs testadas. Em todos os casos obtiveram-se as respectivas diaminas desejadas em rendimentos bons a excelentes (71-97%). A BTD **2** regenerou a *o*-fenilenodiamina **1a** em um rendimento de 95% (Tabela 11, Entrada 1). Nas BTDs **10K** e **10l** observou-se a redução parcial dos grupos CN e CO<sub>2</sub>Me, além da redução do anel tiadiazola, mas em rendimentos bastante baixos. Contudo, a redução do anel tiadiazola é cineticamente favorecida e preferencial aos grupos cianeto e carboximetil, provavelmente por estar sofrendo uma adsorção mais eficiente na superfície do boreto de cobalto e, com isso, o produto majoritário é aquele em que os grupos CN e CO<sub>2</sub>Me permanecem intactos. A presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons nas moléculas testadas não parecem influenciar significativamente o processo de redução (Tabela 11, Entradas 5-8). O efeito estérico, contudo, parece que é bastante pronunciado, uma vez que a redução na BTD **10b**, com

substituintes naftil (Tabela 11, Entrada 4), apresentou um rendimento menor entre todas as BTDs testadas e de apenas 71%, provavelmente devido à dificuldade de aproximação do anel tiadiazola à superfície do catalisador causada pelo impedimento estérico do grupo volumoso presente.

Com exceção da diamina aromática **1a**, que é disponível comercialmente, todas as demais *o*-diaminas aromáticas são bastante instáveis. Essa instabilidade é um fato bem conhecido para sistemas do tipo *o*-diaminas aromáticas.<sup>84b, 90</sup> E, por essa razão, algumas diaminas foram imediatamente ciclizadas com glicoxal bissulfito de sódio para produzir novos sistemas QXs (Esquema 16) e nos permitir uma melhor caracterização dos mesmos.



**Esquema 16.** Síntese das QXs **16a-d** a partir das *o*-diaminas aromáticas.

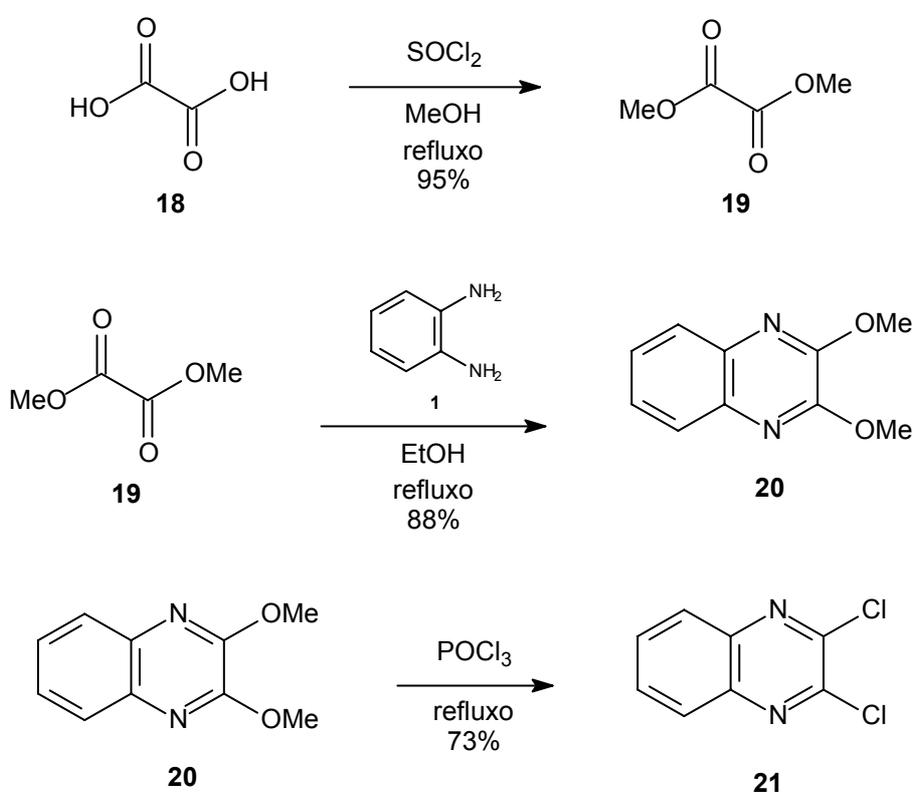
Os novos sistemas QXs foram sintetizados em bons rendimentos (65-76%) na ciclização com glicoxal bissulfito de sódio. Desta maneira foi possível a confirmação da estrutura proposta para as diaminas aromáticas **1b**, **1c**, **1e** e **1g**.

# Capítulo 4

### Síntese de um Ligante Fotoluminescente com o Grupo QX

Devido a todas as características já apresentadas para o grupo QX, resolveu-se sintetizar um novo ligante fotoluminescente com conjugação  $\pi$ -estendida contendo esse grupamento e que pudesse ser testado na síntese de um novo paladacilo fotoluminescente.

Primeiramente realizou-se a síntese do intermediário 2,3-dicloro-QX **21** (Esquema 17), o qual normalmente é utilizado para a extensão da conjugação  $\pi$  em sistemas quinoxalinas.

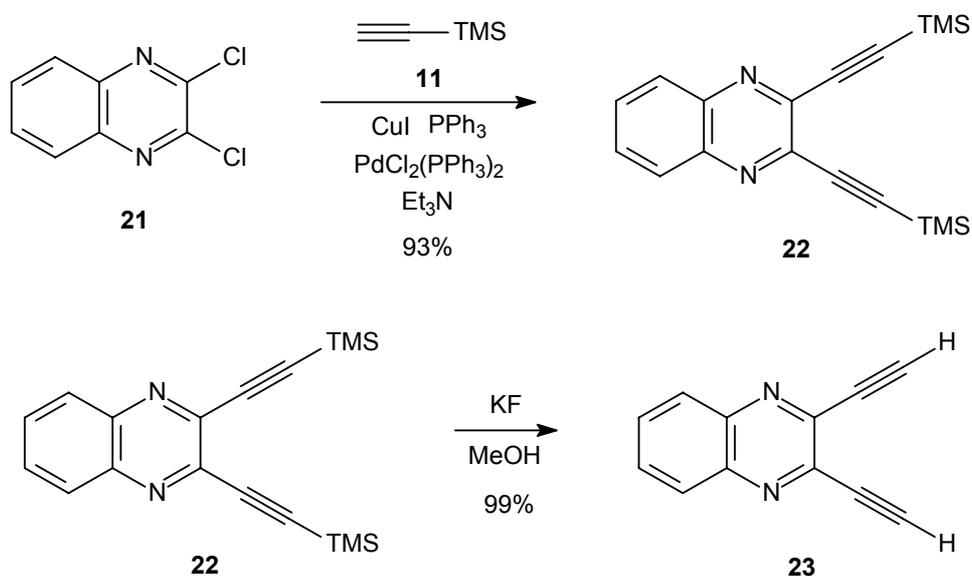


Esquema 17. Síntese da 2,3-dicloroquinoxalina **21**.

O éster oxálico **19** foi produzido em um rendimento de 95% após purificação por extração com dietil éter, partindo-se do ácido oxálico comercial **18** que é reagido com cloreto de tionila com posterior adição de metanol. O éster é então ciclizado com a *o*-fenilenodiamina **1a** formando a nova molécula QX **20** em um rendimento de 88% após purificação por lavagem com etanol. A substituição do grupo metoxila por cloreto é realizada em uma reação com

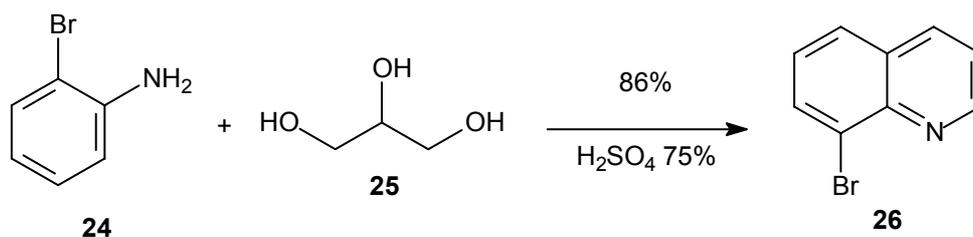
oxifosforilcloro (POCl<sub>3</sub>) em 73% de rendimento, após purificação por cristalização, levando à obtenção da QX desejada **21**, a qual poderia então ser utilizada para reações de acoplamento Suzuki, Heck ou Sonogashira.

Para a extensão da conjugação  $\pi$  no sistema QX **21**, utilizou-se a reação de acoplamento Sonogashira reagindo-o com trimetilsililacetileno **11**, o que levou a obtenção direta da QX fotoluminescente com conjugação  $\pi$ -estendida **22** (Esquema 18) em um bom rendimento após purificação por coluna cromatográfica.



Esquema 18. Síntese das QX fotoluminescentes com conjugação  $\pi$ -estendidas **22** e **23**.

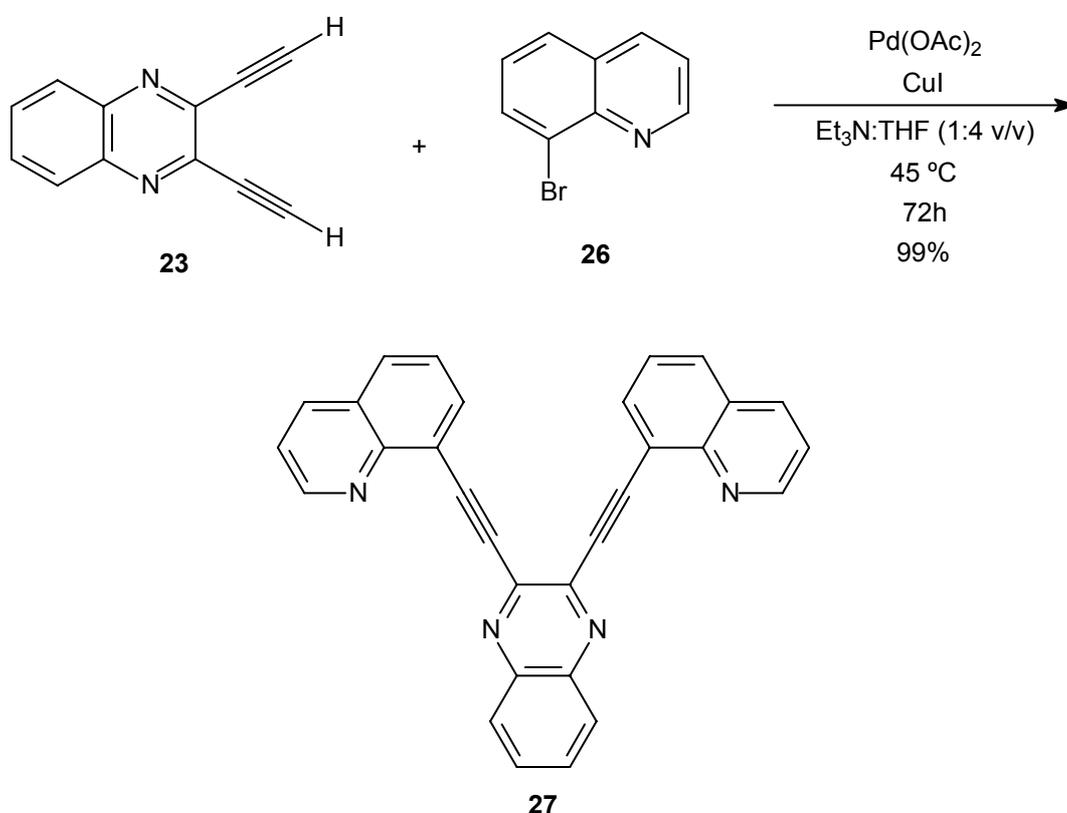
Antes da realização do segundo acoplamento Sonogashira do sistema **23**, produzida em 99% pela desproteção com fluoreto de potássio e metanol no sistema **22**, foi necessário a síntese da 8-bromoquinolina **26**, conforme Esquema 19.



Esquema 19. Síntese da 8-bromoquinolina **26**.

A molécula **26** foi sintetizada em um rendimento de 86% da reação entre a 2-bromoanilina **24** com o glicerol comercial **25** em um meio acidificado (com ácido sulfúrico 75%). A purificação da quinolina **26** foi efetuada utilizando-se a técnica de arraste a vapor.

O segundo acoplamento de Sonogashira foi realizado para a síntese do novo ligante fotoluminescente de conjugação  $\pi$ -estendida contendo o núcleo QX (Esquema 20). Mais uma vez foi necessária a mudança no protocolo reacional para a reação de acoplamento, uma vez que o procedimento empregado para o primeiro acoplamento não foi eficiente para esse segundo.



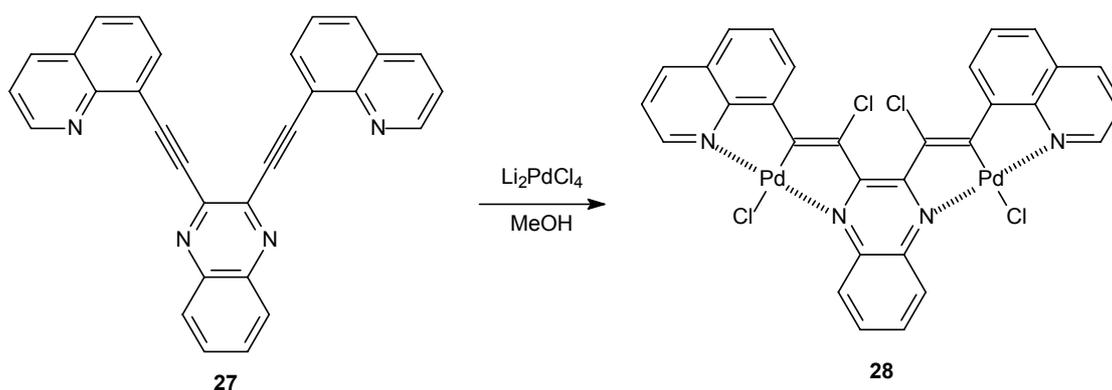
Esquema 20. Síntese do ligante fotoluminescente QX **27**.

O novo ligante **27** foi sintetizado em um rendimento de 99% para o segundo acoplamento Sonogashira. Seu rendimento global (a partir da o-fenilenodiamina **1a**) foi excelente e de 58%.

O novo ligante emite luz esverdeada quando irradiado por uma fonte de luz UV de 365 nm. A sua caracterização foi realizada por <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN, IV, UV, CHN e massas de alta resolução. No espectro de <sup>13</sup>C RMN não foi

possível observar os sinais referentes à ligação  $C\equiv C$ , apesar dos mesmos serem vistos claramente no composto **23**. Mesmo com a adição de cromoacac como agente para relaxação e com 200000 pulsos não foi possível se observar os sinais relativos à ligação tripla. A modificação (aumento) do tempo de relaxação  $\tau$  na seqüência do aparelho também não permitiu a observação dos sinais desejados da ligação  $C\equiv C$ . No espectro de IV, devido a pequena variação do momento dipolar na ligação  $C\equiv C$  da molécula **27**, também não foi possível a observação do estiramento da mesma. Através das análises de CHN, massas de alta resolução, UV-vis e  $^1H$  RMN foi possível confirmar a estrutura da molécula como sendo a proposta no Esquema 20.

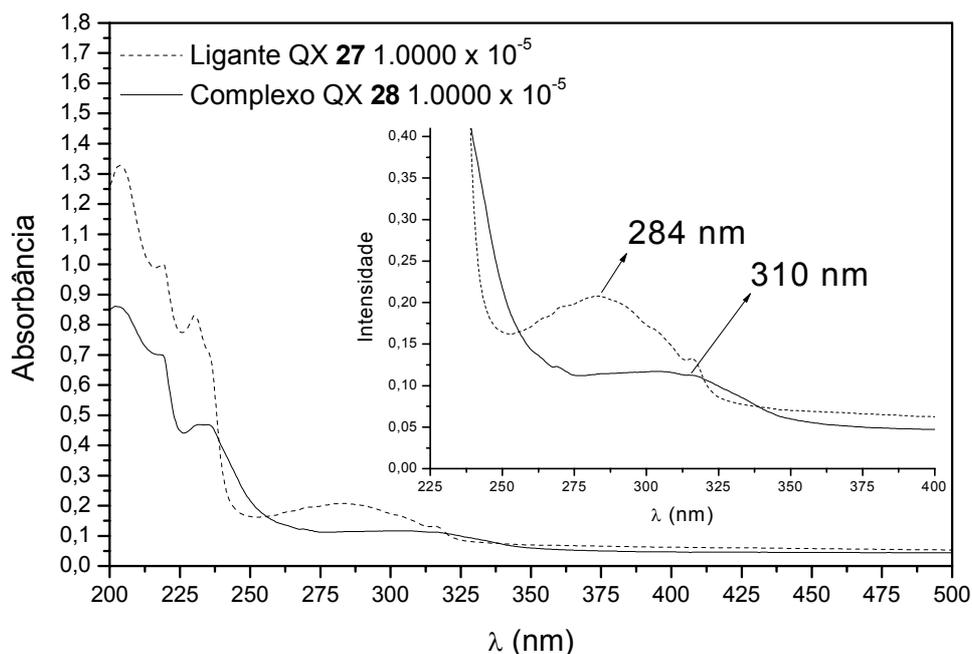
Uma vez sintetizado o ligante QX **27**, realizou-se a reação de cloropalação do mesmo, a fim de se obter o novo paladaciclo tipo pinça NCN fotoluminescente **28** (Esquema 21). A reação foi conduzida conforme procedimento descrito previamente na literatura.<sup>72a</sup>



**Esquema 21.** Reação de cloropalação do ligante fotoluminescente QX **27**.

A reação resultou na formação de um sólido marrom claro que precipitou no meio reacional durante o período de 24 horas. O sólido se mostrou insolúvel em DMSO,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , MeOH, EtOH,  $Et_2O$ , MeCN, benzeno e piridina, mesmo à quente, e isso inviabilizou a sua caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear. O espectro de massas de alta resolução indica que o composto sólido formado pode ser como o sugerido na estrutura **28**. A análise elementar do sólido **28** também indica que provavelmente a estrutura proposta para a molécula **28** esteja correta.

A análise comparativa dos espectros de UV-vis do ligante fotoluminescente **27** e do sólido **28** (Figura 61) indica claramente que a complexação com o metal paládio realmente aconteceu. O sólido **28**, devidamente pesado, foi diluído em 1L de acetonitrila com ajuda de ultra-som, a fim de se realizar a análise de UV-vis do mesmo.



**Figura 61.** Comparação dos espectros de UV-vis da QX fotoluminescente **27** e do sólido **28** em solução de MeCN em concentração  $1.0000 \times 10^{-5}$  molar.

Com a formação do complexo observa-se um deslocamento batocrômico da banda  $\pi-\pi^*$  de 26 nm no ligante QX **27** (284 nm) para o sólido **28** (310 nm). Os valores de  $\log \epsilon$  também mudaram de 4.32 (ligante QX **27**,  $\epsilon = 21000$ ) para 4.08 (complexo QX **28**,  $\epsilon = 12000$ ), mostrando o efeito de hipocromismo que a complexação causou.

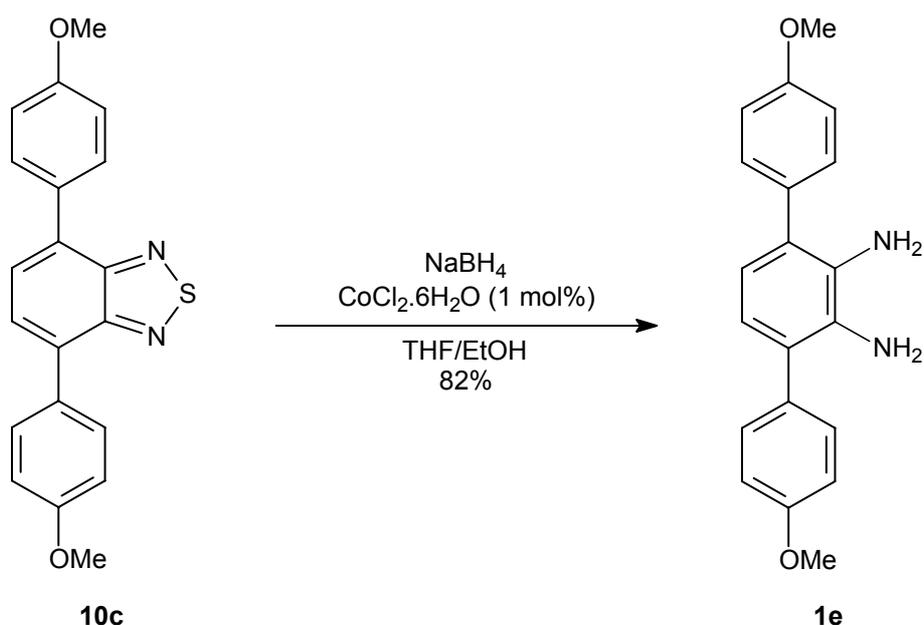
# Capítulo 5

## Síntese de um Ligante Fotoluminescente com o Grupo FN

Visando-se a síntese de um novo complexo de rutênio fotoluminescente decidiu-se utilizar o núcleo fenazina (FN) e sintetizar-se um novo ligante fotoluminescente o qual pudesse ser testado para complexação com rutênio (II).

O núcleo FN também é utilizado para a síntese de sistemas fotoluminescentes de conjugações  $\pi$ -estendidas,<sup>43</sup> apesar de ser menos utilizado do que os grupos BTDs e QXs. Complexos fotoluminescentes de rutênio são de grande interesse em tecnologia de OLEDs.<sup>91</sup> A literatura destaca inúmeros complexos de rutênio nitrogenado<sup>92</sup> e mesmo complexos sulfurados,<sup>93</sup> os quais foram devidamente estudados, ajudando em uma melhor compreensão nos processos fotofísicos e fotoquímicos de interesse em tecnologia de luz.<sup>94</sup>

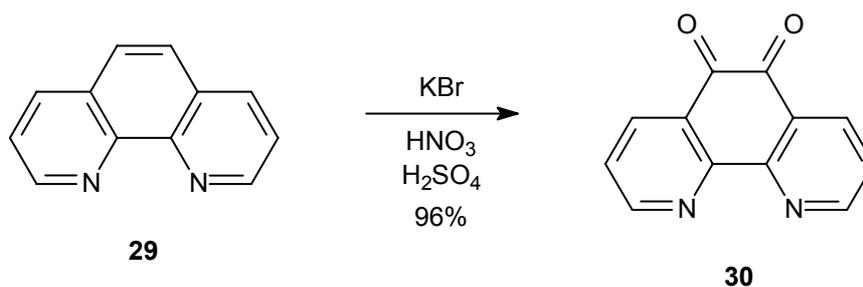
Para se alcançar o objetivo de síntese do novo ligante, em uma primeira etapa realizou-se a extrusão do enxofre do sistema BTD fotoluminescente **10c**, mostrado no Esquema 22, conforme a metodologia de extrusão de enxofre desenvolvida e discutida anteriormente, para se obter a diamina aromática fotoluminescente **1e**.



Esquema 22. Reação de extrusão de enxofre da BTD **10c**.

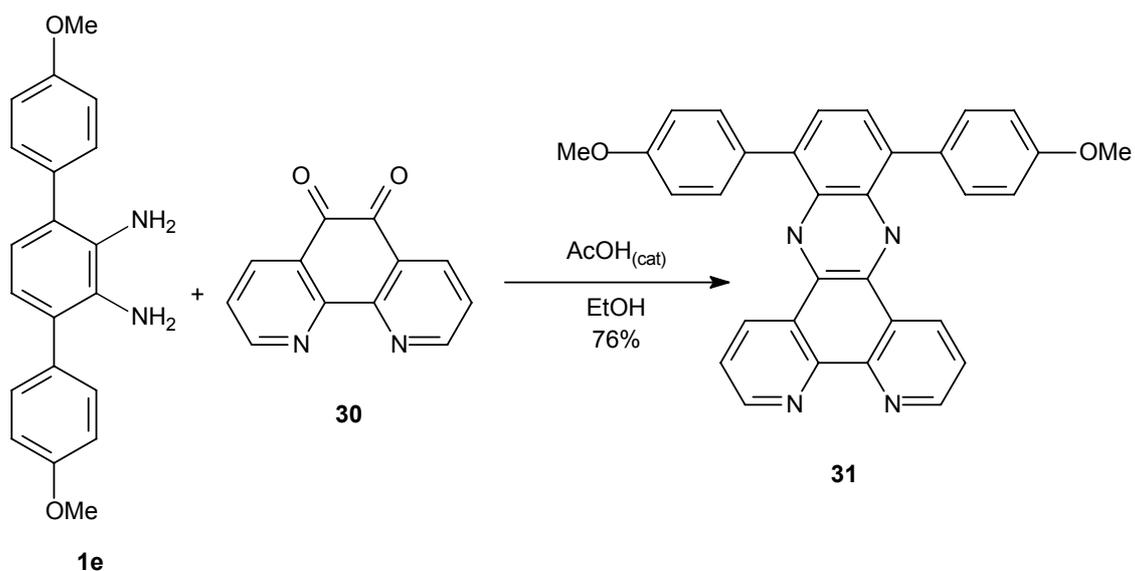
A utilização do sistema catalítico redutor  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}/\text{EtOH}$  resultou na *o*-diamina aromática fotoluminescente **1e** em 82% de rendimento, após purificação por extração com dietil éter. Devido à alta instabilidade da *o*-diamina aromática sintetizada **1e**, a mesma foi imediatamente utilizada em uma reação posterior de ciclização, sem uma caracterização prévia do composto isolado. Como discutido anteriormente, a elucidação (comprovação) da estrutura havia sido realizada através da formação do sistema QX fotoluminescente **16c** e, para seguir a síntese, o sólido isolado foi submetido imediatamente a uma reação posterior, acreditando-se que o mesmo era de fato a diamina **1e**.

Antes da formação do novo ligante fotoluminescente com o núcleo FN, foi necessário a realização da reação de oxidação da 1,10-fenantrolina comercial **29** com uma mistura dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados e com brometo de potássio no meio reacional, o que resultou na formação da 1,10-fenantrolina-5,6-diona **30** (também disponível comercialmente) em um rendimento de 96% (Esquema 23), a fim de se obter uma molécula que pudesse ser ciclizada com a diamina **1e**, o que levaria à obtenção do novo ligante fotoluminescente. A purificação foi realizada com extrações com  $\text{CHCl}_3$ , mas a utilização de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  não resulta no produto puro, pois esse extrai também as impurezas da reação.



**Esquema 23.** Reação de oxidação da 1,10-fenantrolina **29**.

A reação de ciclização entre as moléculas **1e** e **30**, catalisada por ácido acético, resultou na formação do novo ligante fotoluminescente com o núcleo FN **31** em um rendimento de 76% após purificação por filtração e lavagem (Esquema 24).



**Esquema 24.** Formação do ligante fotoluminescente com o núcleo FN **31**.

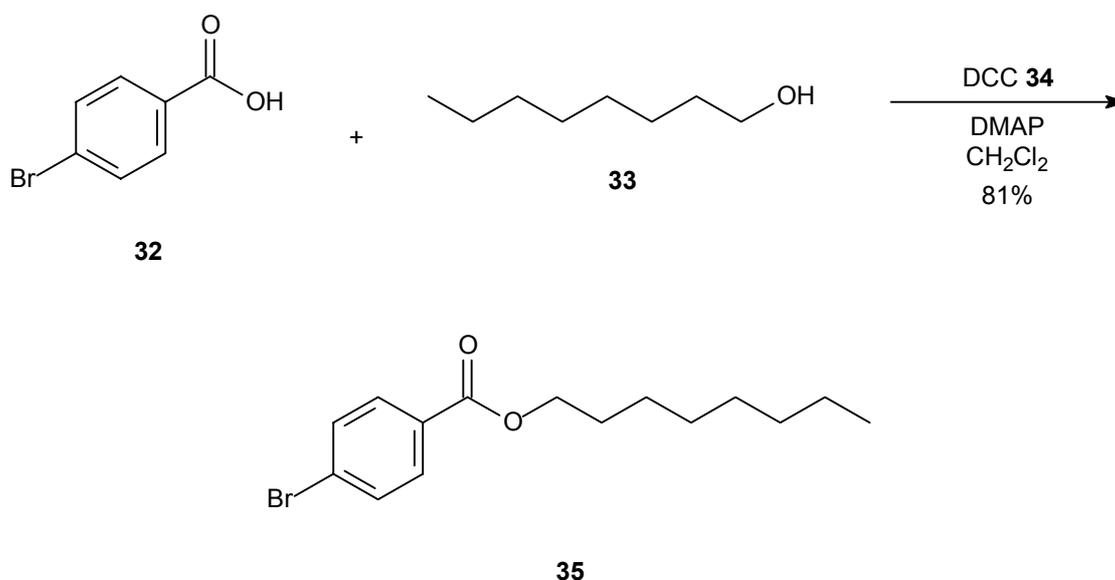
O ligante fotoluminescente **31** foi totalmente caracterizado e seus dados espectroscópicos estão de acordo com a estrutura sugerida. As propriedades eletroquímicas e fotofísicas do novo ligante continuam sob investigação. A formação de um novo complexo fotoluminescente de rutênio (II) utilizando-se o ligante **31** continua sob investigação nesse laboratório.

# Capítulo 6

## Sobre a Síntese de Cristais Líquidos com o Núcleo BTB

Também investigou-se a síntese de um novo composto fotoluminescente com o núcleo BTB que pudesse apresentar características de cristal líquido. Cristais líquidos também podem ser utilizados como mesofases emissores em tecnologia de OLEDs.<sup>95</sup> A utilização de OLEDs com emissores de cristais líquidos é bastante recente na literatura.<sup>96</sup>

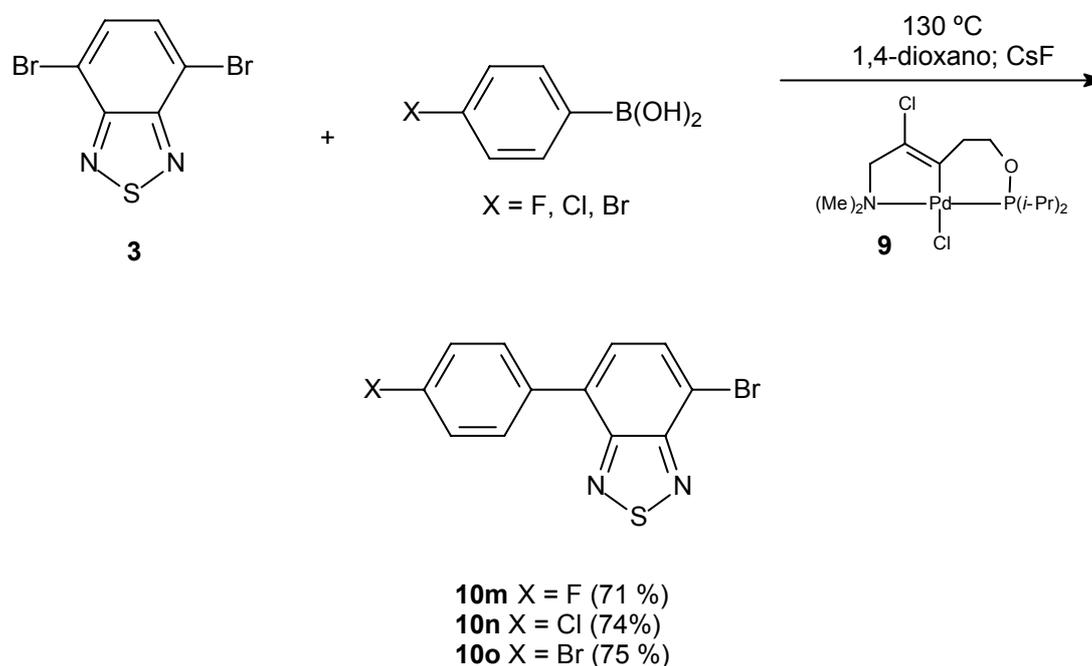
A síntese do éster necessário para o acoplamento CC pode ser vista no Esquema 25. A reação entre o ácido 4-bromobenzóico **32** com *n*-octanol **33** promovida por DCC **34** e DMAP (catalítico) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultou na formação do novo éster **35** em 81% de rendimento após purificação por coluna cromatográfica.



Esquema 25. Síntese do éster **35**.

A reação entre a BTB dibromada **3** com um equivalente dos respectivos ácidos borônicos levou à obtenção dos novos sistemas BTBs fotoluminescentes **10m-o** em bons rendimentos, após purificação por coluna cromatográfica (Esquema 26). Reagindo-se a BTB **3** com ácidos borônicos doadores, como o ácido 4-metoxifenilborônico, obtém-se preferencialmente o produto de bis-acoplamento (composto **10c**) em vez de apenas o produto com uma substituição. A literatura mostra que a etapa de transmetalção com

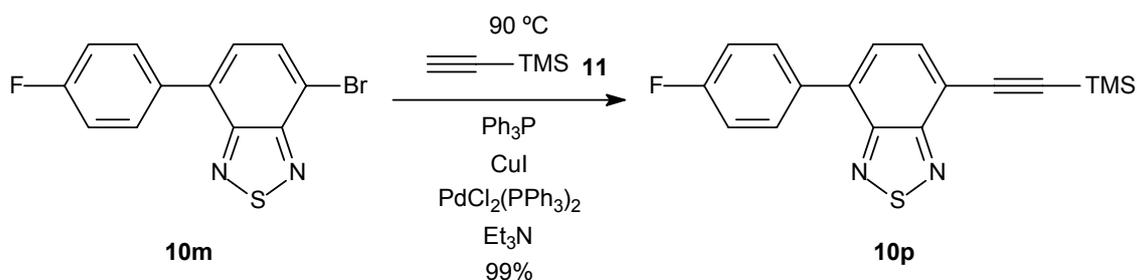
grupos doadores de elétrons para o acoplamento Suzuki é até dez vezes mais rápida do que com grupos retiradores de elétrons.<sup>97</sup>



**Esquema 26.** Síntese das BTB fotoluminescentes monossubstituídas **10m-o**.

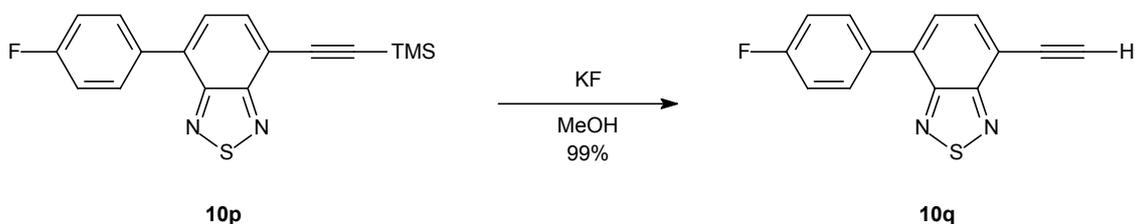
O acoplamento de Suzuki, promovido pelo ciclopaladato pinça NCP **9**, permitiu a obtenção dos sistemas BTB fotoluminescentes **10m-o** respectivamente em 71%, 74% e 75% de rendimento após purificação por coluna cromatográfica.

O sistema **10m** foi então submetido a um acoplamento de Sonogashira com trimetilsililacetileno **11** para a formação do sistema com espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C **10p**, em um rendimento quantitativo (Esquema 27).



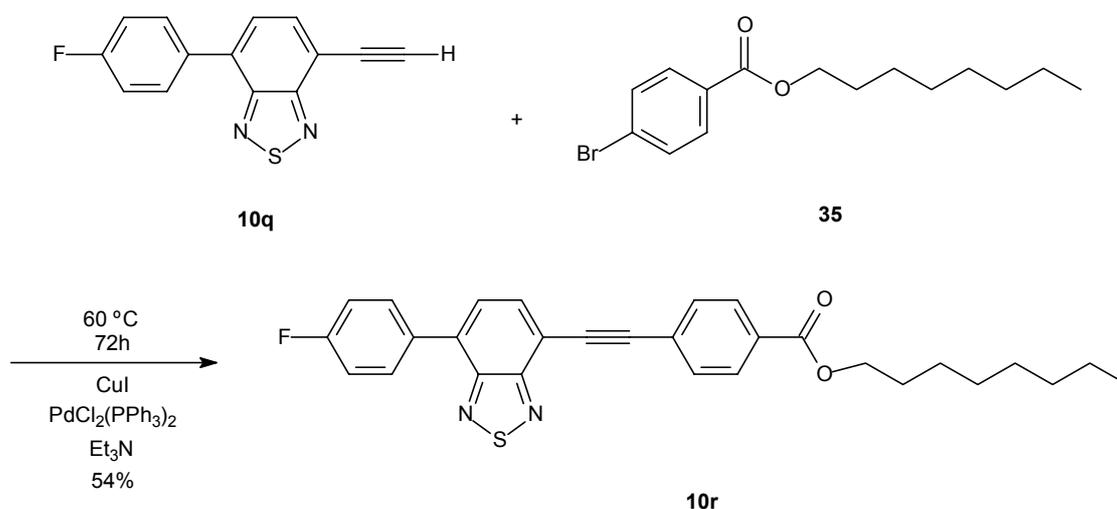
**Esquema 27.** Síntese da BTB **10p**.

Devido a instabilidade elevado do sistema **10p**, que decompunha rapidamente formando um sólido escuro, o mesmo foi imediatamente seguido de desproteção com KF/MeOH formando o alcino terminal **10q** em 99% de rendimento (Esquema 28).



Esquema 28. Síntese da BTD **10q**.

Como o sistema contendo espaçador  $\pi$  C $\equiv$ C **10q** é instável e degrada rapidamente, uma vez que ele foi obtido, foi imediatamente submetido a um novo acoplamento Sonogashira com o éster bromado **35** (Esquema 29).



Esquema 29. Síntese da BTD fotoluminescente **10r**.

O novo sistema fotoluminescente BTD **10r** foi sintetizado em um rendimento de 54% após purificação com coluna cromatográfica.

Infelizmente, o composto fotoluminescente **10r** sintetizado não apresentou comportamento de cristal líquido que era esperado. Como perspectiva tem-se a realização das reações de Sonogashira para a formação

dos novos sistemas BTDs **10s** e **10t**, com átomos de cloro e bromo no lugar do flúor do sistema **10r**, esperando que esses possam apresentar o comportamento desejado.

# Capítulo 7

## Considerações Finais, Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram sintetizados e estudadas novas moléculas fotoluminescentes que apresentaram propriedades eletroquímicas e fotofísicas que as tornam potenciais candidatos para aplicações em tecnologia de luz de OLEDs.

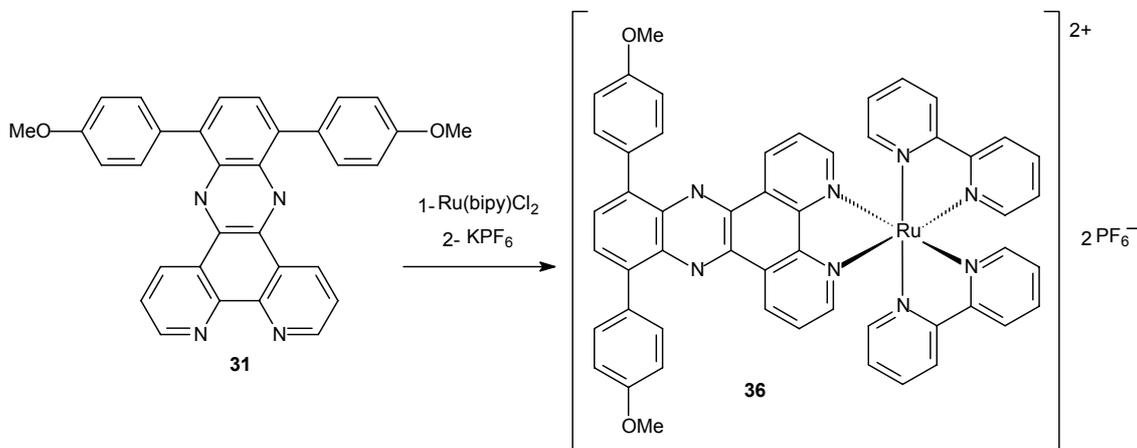
Destacam-se as seguintes razões para as BTDs **10a-j** mostrarem-se bons candidatos a OLEDs: apresentaram elevada EA, baixo IP, estabilidade térmica e fotoquímica adequadas, rendimentos quânticos elevados e por serem sintetizadas em excelentes rendimentos com poucas etapas sintéticas. As estratégias sintéticas aplicadas foram eficientes na síntese dos novos derivados BTDs fotoluminescentes **10a-j** e, em alguns casos, como nas moléculas **10a**, **10c** e **10j**, o rendimento global da síntese foi muito superior aos descritos na literatura. As BTDs **10c** e **10j** foram as que apresentaram as melhores propriedades eletroquímicas e fotofísicas para testes em OLEDs.

A metodologia de extrusão de enxofre desenvolvida apresentou inúmeras vantagens em relação a todos os métodos previamente descritos para essa reação, sendo elas:

- 1- O agente redutor é o sistema  $\text{NaBH}_4$ ;
- 2- A utilização de um metal (Co) é catalítico e o agente redutor gerado *in situ*;
- 3- A redução ocorre eficientemente com a presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons;
- 4- Os rendimentos são elevados;
- 5- O tempo de reação é curto;
- 6- O método tolera a presença de outros grupos suscetíveis de redução. E, além de tudo, a metodologia, assim como outros métodos descritos para a extrusão de enxofre, ainda pode ser útil na química de alcalóides aromáticos.<sup>98</sup>

O novo complexo de paládio fotoluminescente ainda precisa ser caracterizado espectroscopicamente por RMN de sólidos, tanto o seu  $^1\text{H}$  quanto o seu  $^{13}\text{C}$ .

Tem-se a perspectiva de obtenção do complexo de rutênio através de uma reação comumente utilizada na literatura,<sup>91f</sup> conforme indicado no Esquema 30.



**Esquema 30.** Perspectiva de síntese do complexo fotoluminescente de rutênio **36**.

Espera-se que a reação com Ru(bipiridina)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que é disponível comercialmente, leve diretamente à obtenção do complexo fotoluminescente de rutênio (II) **36** com o núcleo FN.

Para se obter os novos sistemas com potencial de cristal líquido espera-se que a substituição do átomo de flúor no sistema **10r**, por cloro, bromo ou mesmo o grupo ciano, seja suficiente.

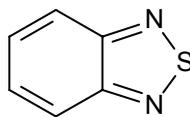
# Capítulo 8

## **Parte Experimental**

O trabalho experimental do presente trabalho foi realizado no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA – K-102) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob orientação dos professores Jaírton Dupont e Valentim Emílio Uberti Costa. As análises de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP – São Paulo – SP) com a colaboração do professor Frank Herbert Quina. As análises de CHN e massas de alta resolução foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no Laboratório ThoMSom, com a colaboração do professor Marcos Nogueira Eberlin. Algumas análises da CHN apresentadas também foram realizadas na central analítica da Universidade de São Paulo (USP – São Paulo – SP).

Nas reações efetuadas em atmosfera inerte foram utilizados argônio ou nitrogênio ultra puros. Os solventes utilizados neste trabalho foram previamente tratados e destilados antes de sua utilização. Nos casos de necessidade de solventes anidros foi utilizado o sistema Na/benzofenona para a secagem dos solventes THF, 1,4-dioxano ou Et<sub>2</sub>O; CaH<sub>2</sub> para CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N e MeCN; e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no caso do CHCl<sub>3</sub>. As purificações dos produtos, que foram feitas através de colunas cromatográficas, se utilizaram sílica-gel Aldrich (70-230 mesh) e misturas de hexano/acetato de etila em diferentes proporções como eluentes. Em alguns casos as colunas foram realizadas com éter ou diclorometano substituindo o acetato de etila ou mesmo puros. As análises de <sup>1</sup>H RMN e <sup>13</sup>C RMN foram realizadas em um aparelho VARIAN VXR-200 com campo de 4,70 Teslas ou VARIAN YH-300 com campo de 7,05 Teslas. Os deslocamentos químicos foram expressos em valores de  $\delta$  = ppm tendo o TMS como padrão interno de referência para <sup>1</sup>H RMN de  $\delta$  = 0,00 ppm e o pico central do tripleto do clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) para o <sup>13</sup>C RMN  $\delta$  = 77,00 ppm. As multiplicidades foram: s, singleto; d, dubleto; t, tripleto; q, quadrupeto; m, multipeto; sl, sinal largo; dd, duplo dubleto. As constantes de acoplamento (J) foram expressas em Hertz (Hz). Os espectros de I.V. foram registrados em um aparelho Perkin Elmer 1600 (séries FTIR) ou Bomem B-102, com as

freqüências de absorção sendo expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas de KBr e janelas de NaCl ou puros nos casos de óleos e compostos líquidos. Pontos de fusão foram medidos em um aparelho Melting Point Electrothermal IA 9000 series e expressos em um intervalo de temperatura. Pontos de fusão medidos em um aparelho de 12000 PL-DSC (em taxas de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) foram expressos sem intervalo de temperatura. As análises de voltametria cíclica foram realizadas em um aparelho Autolab PGSTAT 30 Potentiostat e contra o padrão interno de ferroceno. As medidas de UV-vis foram realizadas em um aparelho Cary 50 Varian spectrophotometer um em um Shimadzu Model UV-1601PC. Medidas de fluorescência foram feitas em um Hitachi Model F-4500 spectrofluorometer. Tempos de vida singleto e tripleto foram medidos em um Edinburgh Analytical Instruments FL900 lifetime Spectrometer (lâmpada de  $\text{H}_2$  como fonte de excitação), sendo que antes da medida de tempo de vida tripleto as soluções de acetonitrila com os compostos eram equilibradas com argônio a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  até a ausência total de oxigênio molecular no meio. Para decaimentos tripleto se utilizava uma lâmpada de xenônio de 450 W e a excitação se dava no terceiro harmônico (355 nm) de um Surelite II-10 Nd-YAG laser.

**Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola 2:****2**

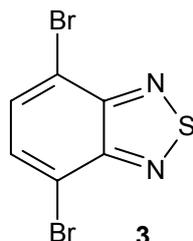
Em um balão de 1 L adiciona-se 92.47 mmols (10.00 g) da diamina **1**, 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 369.98 mmols de trietilamina e agita-se na TA até a dissolução total da diamina. Um condensador de refluxo é acoplado ao sistema e 184.94 mmol de cloreto de tionila é adicionado gota-à-gota (reação exotérmica). Após a adição total do cloreto de tionila a mistura reacional é refluxada por um período de quatro hora. O solvente é evaporado e o bruto reacional dissolvido em 700 mL de água. O meio é acidificado com HCl até o pH = 2. O composto desejado é purificado diretamente da mistura por arraste a vapor. Extrai-se 3 vezes com 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e seca-se a fase orgânica com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A solução é então filtrada e o solvente evaporado resultando em 85.99 mmols (11.71 g) do sistema BTB **2** em 93% de rendimento.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz): δ ppm 7.99 (dd, 2H, J = 3.3 Hz e J = 5.7 Hz); 7.57 (dd, 2H, J = 3.1 Hz e J = 5.7 Hz).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub> – 50 MHz): δ ppm 154.6, 129.2, 122.4.

P.F. (°C): 43,6-44,4. Literatura:<sup>61</sup> 44.

Análise elementar calculada para C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S C, 52.92; H, 2.96; N, 20.57; encontrada: C, 52.83; H, 2.94; N, 20.51.

**Síntese da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola 3:****3**

Em um balão bitubulado de 500 mL adicionou-se 73.44 mmols (10.00 g) da benzotiazola **2** e 150 mL HBr (47-48%). Um condensador de refluxo é acoplado em uma entrada e, na outra, um funil de adição à pressão constante, o qual contém uma solução de 220.32 mmols (35.21 g) de Br<sub>2</sub> em 100 mL de HBr (47-48%). A mistura é elevada à temperatura de refluxo mantendo-se o funil de adição fechado. Atingido o refluxo, o funil é aberto adicionando o a solução de Br<sub>2</sub>/HBr gota-à-gota num intervalo de 60 minutos (reação exotérmica). Outros 100 mL de HBr (47-48%) é adicionado e o refluxo mantido por um período adicional de 6 horas quando o aquecimento é desligado. É observado a deposição de um sólido nas paredes do balão. Adiciona-se uma solução saturada de NaHSO<sub>3</sub> e agita-se na TA até o consumo total do Br<sub>2</sub> em excesso. A mistura reacional é filtrada à vácuo e o sólido lavado uma vez com acetona ou éter etílico (50 mL). Depois o sólido é secado no vácuo por cerca de 20 horas. O procedimento resulta em 69.77 mmols (20.51) da BTD dibromada **3** em um rendimento de 95%.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz): δ ppm 7.73 (s, 2H, H).

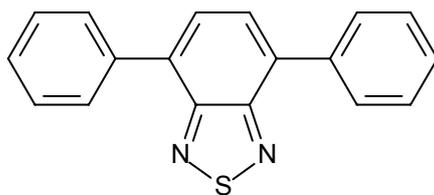
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub> – 50 MHz): δ ppm 152.6, 132.1, 113.6.

P.F. (°C): 189-190. Literatura:<sup>62</sup> 188-189 °C.

Análise elementar calculada para C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S C, 24.52; H, 0.69; N, 9.53; encontrada: C, 24.58; H, 0.76; N, 9.62.

#### *Síntese das BTDs fotoluminescentes 10a-e:*

Em um tubo Schlenk, sob atmosfera inerte, adiciona-se 1.70 mmol da BTD dibromada **3**, 3.74 mmols do ácido borônico e 3.74 mmols (568 mg) de fluoreto de Césio (CsF), 3 mol% do ciclopaladato **9** e 5 mL de 1,4-dioxano seco. O tubo Schlenk é devidamente selado e a mistura reacional é agitada vigorosamente a uma temperatura de 130 °C por um período de 18 horas. A mistura é então resfriada e o solvente evaporado com pressão reduzida. O material bruto é diretamente cromatografado eluindo-o com éter etílico puro resultando nas respectivas BTDs **10a-e** em excelentes rendimentos (99% para **10a**; 95% para **10b**; 94% para **10c**; 92% para **10d** e 93% para **10e**).



**BTD 10a**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.23 (d, 2H,  $J = 6.4$  Hz), 7.97-7.24 (m, 10H).

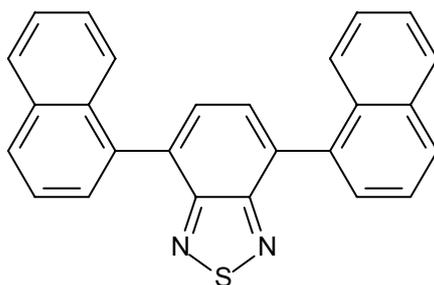
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 137.3, 136.5, 133.9, 133.2, 113.8, 113.0.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1586, 1463, 1424, 1333.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 130  $^\circ\text{C}$ . Literatura:<sup>66</sup> 130  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  288.07212; encontrada: 288.0730.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  C, 74.97; H, 4.19; N, 9.71; encontrada: C, 75.31; H, 4.56; N, 9.97.



**BTD 10b**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.02-7.25 (m, 16H).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz, 20  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ppm 8.48-7.38 (m, 2H), 8.22-8.02 (m, 2H), 7.94-7.81 (m, 4H), 7.77-7.58 (m, 3H), 7.52-7.41 (m, 5H).

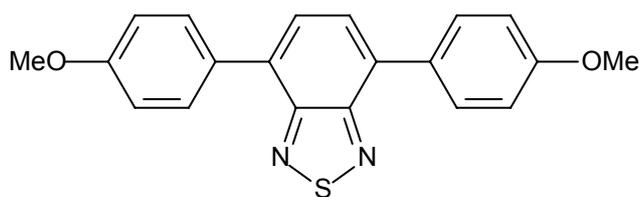
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz, 100  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ppm 8.21-8.10 (m, 2H), 7.98-7.86 (m, 2H), 7.63-7.42 (m, 5H), 7.40-7.28 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 153.8, 152.7, 135.5, 134.5, 133.2, 132.9, 132.3, 131.9, 130.9, 130.6, 129.1, 128.7, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.7, 127.4, 126.4, 126.0, 125.9, 125.7, 125.5, 125.4, 125.3, 124.9.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3037, 1589, 1506, 1483, 1396, 1325, 1265.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 184  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  388.10342; encontrada: 388.1044.



BTD **10c**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.08 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.70 (s, 2H), 7.32 (d, 4H,  $J = 8.2$  Hz), 3.89 (s, 6H).

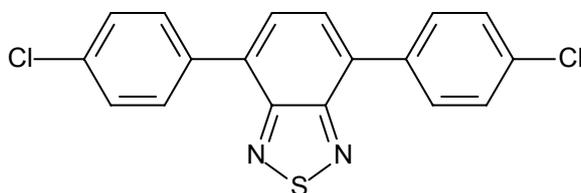
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 159.6, 154.1, 132.2, 130.3, 129.9, 127.4, 114.0, 55.4.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3029, 2954, 1604, 1519, 1284.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 207  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  348.09325; encontrada 348.0939.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  C, 68.94; H, 4.63; N, 8.04; encontrada: C, 69.31; H, 4.96; N, 8.41.



BTD **10d**

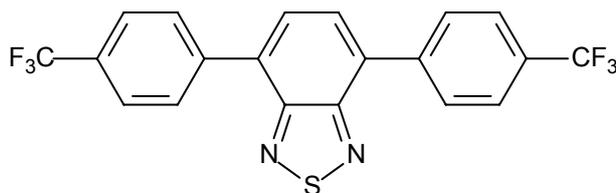
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.20-7.70 (m, 6H) 7.69-47 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 153.1, 152.3, 133.5, 132.6, 130.9, 128.7, 112.8.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3045, 1529, 1469, 1094.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 170  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$  355.99417; encontrada 355.9949.

BTD **10e**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.14-7.58 (m, 10H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 153.8, 153.7, 152.9, 152.8, 129.5, 129.4, 128.7, 128.4, 125.6, 125.59, 113.8.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 1669, 1334, 1169.

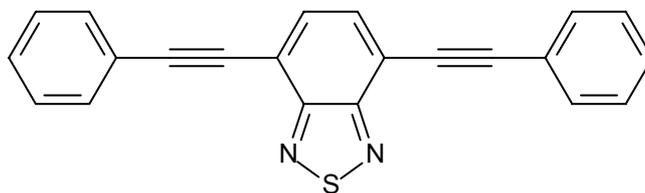
P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 103  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$  424.04689; encontrada 424.0479.

#### *Síntese das BTDs fotoluminescentes 10f-j:*

Uma mistura da BTD **3** (5.42 mmol, 1.593 g), trimetilsililacetileno **11** (14.35 mmol, 1.410 g) e trifenilfosfina (70 mg), iodeto de cobre (70 mg) e  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (20 mg) é suspensa em 15 mL de trietilamina seca. A mistura é agitada e aquecida em um reator Fischer-Porter sob atmosfera inerte em uma temperatura de 90  $^\circ\text{C}$  por 4 horas. O solvente é evaporado e o bruto diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , resultando no sólido instável ao ar (BTD **12**) em um rendimento quantitativo. O sólido é então imediatamente dissolvido em MeOH (25 mL) e reagido com fluoreto de potássio (21.68 mmol, 1.260 g) na temperatura ambiente por 18 horas (overnight). O solvente é removido e o sólido remanescente diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , o que leva à obtenção do sólido instável ao ar (BTD **13**) em um rendimento também quantitativo. O sólido é imediatamente submetido a um segundo protocolo de acoplamento Sonogashira. Uma mistura da BTD **13** (5.42 mmol, 0.998 g), do halogenado correspondente (11.38 mmol de iodobenzeno, ou 1-bromonaftaleno, ou 4-bromoanisol, ou 4-bromo-*N,N*-dimetilanilina, ou 2-bromopiridina),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (20 mg) e iodeto de cobre (20mg) são suspensos em 15 mL de trietilamina seca. A mistura é agitada na temperatura de 60  $^\circ\text{C}$  por um período de 18 horas. O solvente é então removido e o sólido diretamente cromatografado em uma mistura de éter/hexano (20:80 v/v)

resultando nas respectivas BTDs **10f-j** em ótimos rendimentos (99% para **10f**; 87% para **10g**; 88% para **10h**; 85% para **10i** e 93% para **10j**)



BTd **10f**

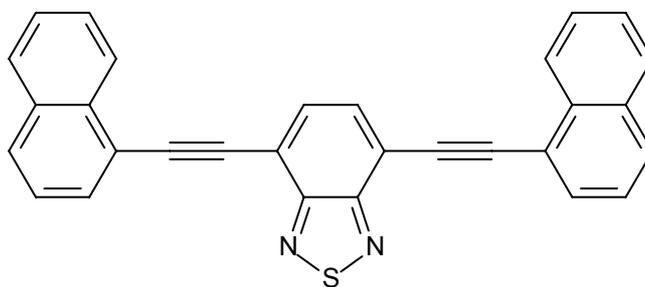
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.69 (d, 2H,  $J = 4.6$  Hz), 7.89 (s, 2H), 7.79-7.68 (m, 4H), 7.35-7.27 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 154.3, 132.4, 131.9, 129.0, 128.4, 122.4, 117.1, 97.4, 85.2.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3037, 1537, 840, 750, 688.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 159  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  336.07212; encontrada 336.0728.



BTd **10g**

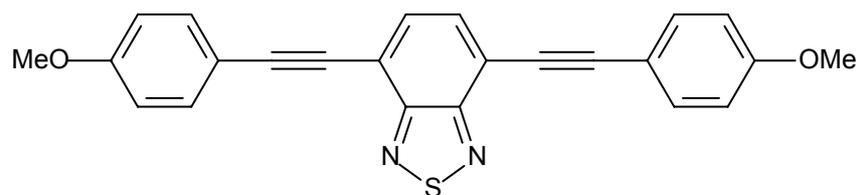
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.21 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.80-7.23 (m, 14H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 154.1, 134.5, 133.1, 131.8, 129.8, 128.2, 127.8, 127.2, 127.0, 126.6, 126.1, 122.7, 116.6, 78.8.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2935, 2860, 1585, 1265, 844, 742, 615.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 116  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  436.10342; encontrada 436.10330.



**BTD 10h**

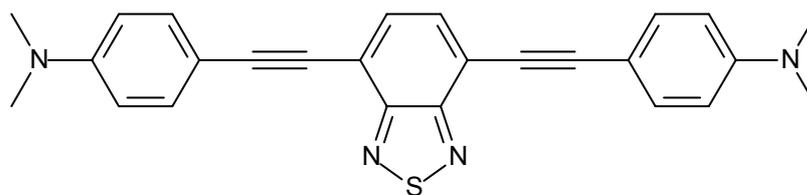
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.74 (s, 2H), 7.61 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz), 6.92 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz), 3.85 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 160.1, 154.3, 133.5, 132.1, 117.0, 114.5, 114.0, 97.6, 84.3, 55.3.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3044, 1599, 1509, 1289.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 201  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  396.09325; encontrada 396.0940.



**BTD 10i**

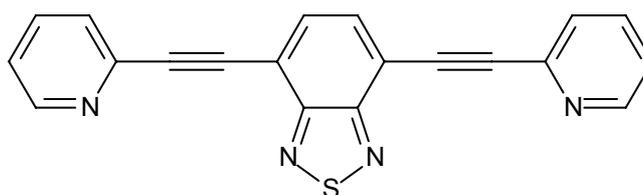
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.76 (d, 2H,  $J = 1.0$  Hz), 7.29 (d, 4H,  $J = 9.0$  Hz), 6.58 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz) 2.92 (s, 3H) 2.91 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 154.31, 149.45, 133.22, 131.63, 116.71, 114.04, 108.44, 85.33, 78.89.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3089, 2924, 1574, 1489, 1444, 1239.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 178  $^\circ\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$  422.156519; encontrada 422.1572.



**BTD 10j**

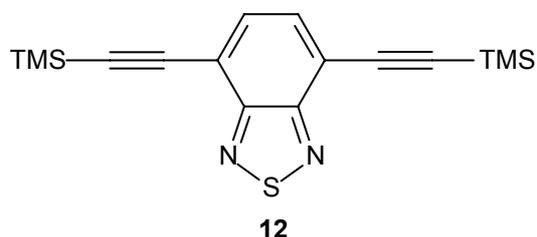
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.69 (d, 2H,  $J = 4.6$ ) 7.89 (s, 2H), 7.79-7.68 (m, 4H), 7.35-7.27 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 154.3, 150.3, 142.7, 136.2, 133.06, 128.0, 123.4, 117.0, 96.4, 84.4.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 2924, 1574, 1489, 1444, 1239.

P.F. ( $^\circ\text{C}$ ): 233  $^\circ\text{C}$ . Literatura:<sup>75</sup> 232-234  $^\circ\text{C}$ .

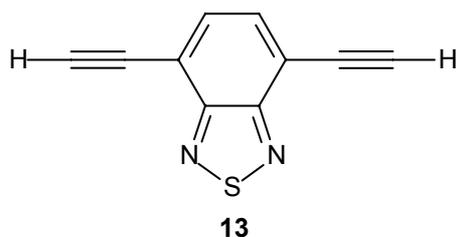
Análise elementar calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  C, 70.99; H, 2.98; N, 16.56; S, 9.48. Found: C, 70.51; H, 2.94; N, 16.55.



$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.37 (s, 2H), 0.10 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 154.2, 133.1, 117.2, 103.6, 99.9, 0.1.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2152, 1536, 1248, 842.



$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.76 (s, 2H), 3.69 (s, 2H).

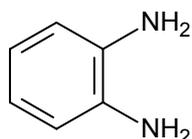
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 154.2, 133.1, 116.6, 85.3, 78.9.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2988, 2294, 1545, 1426.

**Síntese das o-diaminas aromáticas 10a-h:**

Em um balão de 500 mL adiciona-se a BTB (1-10mmols), Etanol (15-150 mL) e  $\text{NaBH}_4$  (2-20 mmols). Sob agitação, é adicionado  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1-10 mol %). O sólido preto ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) precipita imediatamente e, em poucos minutos (2-3

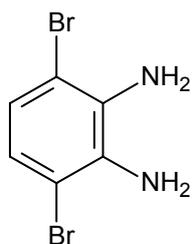
minutos), observa-se a evolução de H<sub>2</sub>S. A reação é refluxada por 3 horas e resfriada para temperatura ambiente. A mistura é filtrada e sólido preto separado. O etanol é evaporado e adicionam-se 100 mL de água. A solução é extraída com éter etílico (3 x 30 mL). A fase orgânica é separada e seca com MgSO<sub>4</sub>, filtrada e o solvente evaporado resultando na diamina aromática, que é extremamente instável. Se necessário a diamina pode ser cromatografada em alumina neutra sendo eluída com éter etílico. Caso a solubilidade da BTD de partida não seja satisfatória em EtOH, pode-se adicionar THF (THF/EtOH 1:3) sem alteração significativa nos resultados obtidos. A diamina obtida deve ser usada imediatamente para evitar a sua rápida decomposição. (**1a**, 95%; **1b**, 97%; **1c**, 91%; **1d**, 71%; **1e**, 82%; **1f**, 91%; **1g**, 88%; **1h**, 89%;).



**1a**

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz): δ ppm 6.71 (s, 4H), 3.15 (sl, 4H).

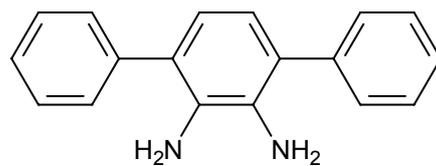
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub> – 50 MHz): δ ppm 134.7, 120.2, 116.7.



**1b**

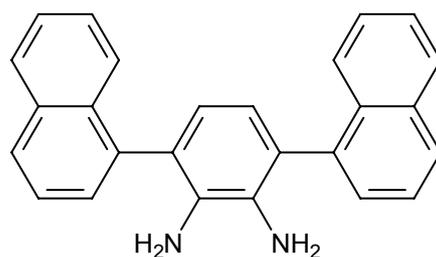
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz): δ ppm 6.84 (s, 2H), 3.86 (sl, 4H).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub> – 50 MHz): δ ppm 133.7, 123.2, 109.6.



**1c**

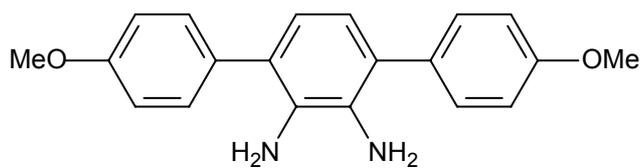
Caracterizado como a QX **16b**



**1d**

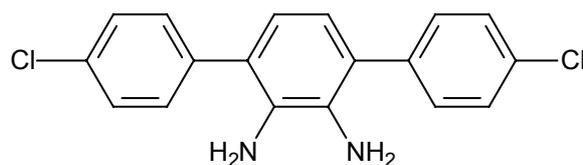
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.20-6.65 (m, 16H), 3.8 (sl, 4H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 136.2, 136.1, 134.0, 134.0, 132.7, 132.6, 132.5, 132.5, 128.4, 128.4, 125.9, 125.8, 124.8, 124.8, 122.9, 122.7, 118.7, 118.6.



**1e**

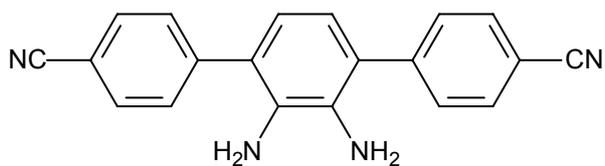
Caracterizado como a QX **16c**



**1f**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.11-7.67 (m, 3H), 7.58-7.28 (m, 5H), 6.72-7.10 (m, 2H), 4.15 (sl, 4H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 136.3, 135.5, 134.6, 133.4, 130.3, 129.5, 128.6, 127.6.

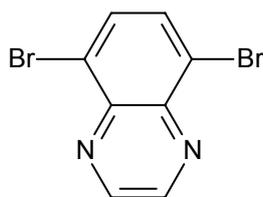


**1g**

Caracterizado como a QX **16d**

*Síntese das QXs 16a-d:*

Em um balão de 100 mL, dissolveu-se 1.37 mmols da *o*-diamina aromática em 10 mL de EtOH. A mistura é posta sob agitação e 3.43 mmols (0.912 g) de glicoxalbisulfito de sódio é adicionado. A mistura reacional é elevada à temperatura de refluxo e mantida por um período de 8 horas, onde se observa a formação de um precipitado. Filtra-se e lava-se o precipitado com água deionizada. Após seco, o sólido resulta na QX em variados rendimentos (QX **16a**, 76%; QX **16b**, 71%; QX **16c**, 74%; QX **16d**, 65%). Se não houver disponível glicoxalbisulfito de sódio disponível, o mesmo pode ser preparado pela adição de dois equivalentes de  $\text{NaHSO}_3$  em um equivalente de glicoxal (40%), porém os rendimentos diminuem um pouco.



**QX 16a**

$^1\text{H}$  RMN (DMSO-d6 – 200 MHz):  $\delta$  ppm 9.13 (s, 2H), 8.17 (s, 2H).

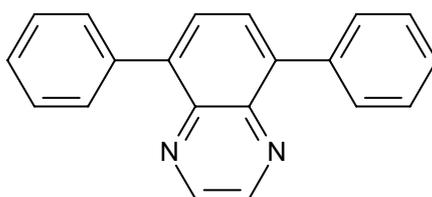
$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO-d6 – 50 MHz):  $\delta$  ppm 147.3, 140.6, 133.9, 123.4.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1580, 638.

P.F. ( $^{\circ}\text{C}$ ): 229  $^{\circ}\text{C}$ . Literatura:<sup>99</sup> 226-228  $^{\circ}\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2$  285.87412; encontrada: 285.8750.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2$  C, 33.37; H, 1.40; N, 9.73; encontrada: C, 33.42; H, 1.44; N, 9.81.



**QX 16b**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 300 MHz):  $\delta$  ppm 8.31-8.13 (m, 4H), 7.66-7.41 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 146.0, 141.5, 135.6, 132.6, 127.9.

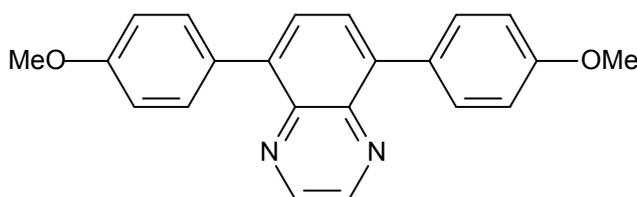
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2243, 2122, 802, 795.

P.F. ( $^{\circ}\text{C}$ ): 181  $^{\circ}\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$  282.1157; encontrada: 282.1131.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$  C, 85.08; H, 5.00; N, 9.92.

Encontrada: C, 84.90; H, 4.75; N, 10.13.



**QX 16c**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 9.00 (s, 2H), 8.15 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.99 (s, 2H), 7.01 (d, 4H, 8.4 Hz), 3.89 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 163.1, 162.0, 146.0, 141.6, 137.5, 133.7, 113.5, 55.2.

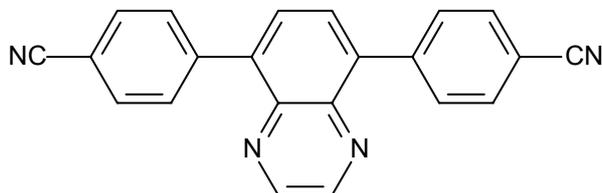
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2644, 2117, 2038, 1591, 1488, 799.

P.F. ( $^{\circ}\text{C}$ ): 152  $^{\circ}\text{C}$ .

HR/MS calculada para  $C_{22}H_{18}O_2N_2$  342.1368; encontrada: 342.1349.

Análise elementar calculada para  $C_{22}H_{18}O_2N_2$  C, 77.17; H, 5.30; N, 8.18.

Encontrada: C, 76.75; H, 4.88; N, 7.89.



QX 16d

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.45 (s, 2H), 8.15 (s, 2H), 7.93 (d, 4H,  $J = 8.2$  Hz), 7.78 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz).

$^{13}C$  RMN ( $DMSO-d_6$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 152.6, 147.3, 134.7, 131.1, 119.1, 112.5.

FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2533, 2119, 2053, 1591, 1547, 1494, 1428, 807.

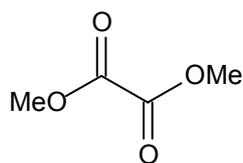
P.F. ( $^{\circ}C$ ): 240  $^{\circ}C$ .

HR/MS calculada para  $C_{22}H_{12}N_4$  332.1062; encontrada: 332.1051.

Análise elementar calculada para  $C_{22}H_{12}N_4$  C, 79.50; H, 3.64; N, 16.86.

Encontrada: C, 79.05; H, 3.27; N, 16.52.

#### Síntese do éster **19**:



**19**

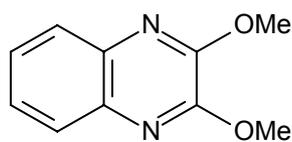
Em um balão de 1 L adiciona-se o ácido oxálico **18** (1 mol, 90.04 g) e cloreto de tionila (4 mol, 475.78 g) e refluxa-se por um período de 30 minutos. Adiciona-se, lentamente, 500 mL de metanol e refluxa-se por mais 3 horas. Evapora-se o solvente e lava-se com 500 mL de solução saturada de  $NaHCO_3$ . Extrai-se com éter etílico (3 x 200 mL) e separam-se as fases. A fase orgânica

é diretamente filtrada em uma coluna de sílica. O solvente é removido, resultando em um óleo incolor em 95% de rendimento.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 3.93 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 157.8, 53.5.

*Síntese da QX 20:*

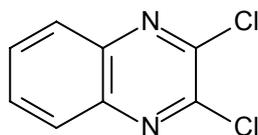


**20**

Em um balão de 500 mL misturam-se o éster **19** (1 mol, 118.09 g) e a *o*-fenilenodiamina **1a** (1 mol, 108.14 g). A mistura é aquecida sob agitação magnética até a fusão dos compostos. Adiciona-se EtOH (200 mL) e refluxa-se a reação por um período de 18 horas. Observa-se a precipitação de um sólido acinzentado no balão. O sólido é filtrado e lavado com éter (1 x), resultando na QX **20**, em 88% de rendimento.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.10 (d, 4H,  $J = 2.8$ ), 3.49 (s, 6H).

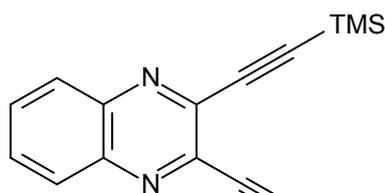
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 155.2, 125.6, 123.1, 115.2, 115.1.

*Síntese da QX diclorada 21:***21**

Em um balão de 1 L adiciona-se a QX **20** (1 mol, 190.20 g) e oxifosforil cloreto ( $\text{POCl}_3$ , 4 mol, 613.32 g) e refluxa-se por 24 horas. A mistura é resfriada e gelo picado é adicionado lentamente até o consumo total do excesso do oxifosforil cloreto. A solução é filtrada e a fase aquosa extraída com clorofórmio (5 x 300 mL). O solvente é evaporado e o sólido cristalizado e recristalizado em clorofórmio à quente. Os sólido cristalino obtido constitui-se na QX **21** em um rendimento de 73%.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.19-8.01 (m, 2H), 7.84-7.79 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 145.3, 140.5, 131.2, 128.2.

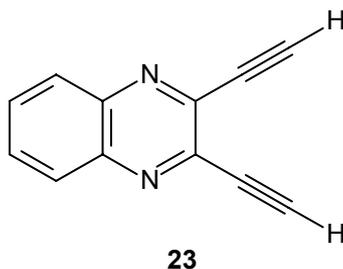
*Síntese da QX  $\pi$ -estendida 22:***22**

Uma mistura da QX **21** (1 mmol, 199 mg), trimetilsililacetileno **11** (2.50 mmol, 245 mg) e trifenilfosfina (7 mg), iodeto de cobre (7 mg) e  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (7 mg) é suspensa em 5 mL de trietilamina seca. A mistura é agitada e aquecida em um Schlenk sob atmosfera inerte em uma temperatura de 90 °C por 8 horas. O solvente é evaporado e o bruto diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , resultando no sólido instável ao ar (QX **22**) em um rendimento de 93%.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 300 MHz):  $\delta$  ppm 8.05 (dd, 2H,  $J = 6.4$  Hz e  $J = 3.4$  Hz), 7.76 (dd, 2H,  $J = 6.4$  Hz e  $J = 3.4$  Hz), 0.35 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 140.3, 140.1, 131.0, 128.9, 102.3, 100.7, -0.3.

**Síntese da QX  $\pi$ -estendida 23:**

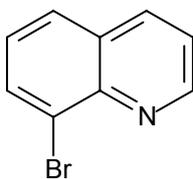


A QX **22** (0.92 mmol, 299 mg) é então imediatamente dissolvida em MeOH (10 mL) e reagido com fluoreto de potássio (3.68 mmol, 214 mg) na temperatura ambiente por 18 horas (overnight). O solvente é removido e o sólido remanescente diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , o que leva à obtenção do sólido instável ao ar (QX **23**) em um rendimento quantitativo.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 8.07 (dd, 2H,  $J = 6.2$  Hz e  $J = 3.4$  Hz), 7.81 (dd, 2H,  $J = 6.2$  Hz e  $J = 3.4$  Hz), 3.61 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 140.5, 139.6, 131.5, 128.9, 83.5, 79.9.

**Síntese da quinolina bromada 26:**



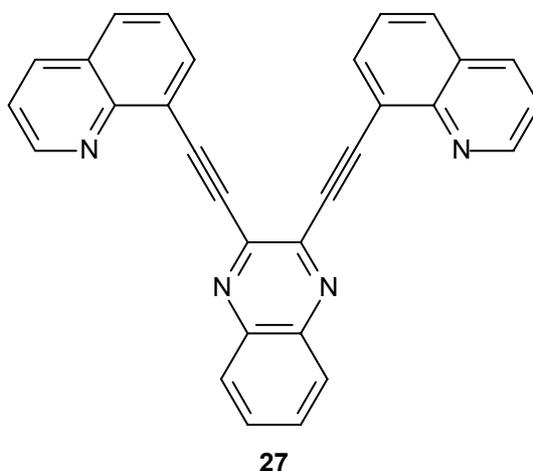
Sob refluxo, durante uma 4 horas, reagiu-se em um balão de 500 mL, uma mistura de *o*-bromoanilina **24** (52 mmol, 90.00 g), glicerol (108 mmol,

10.00 g) e ácido 4-nitrobenzóico (66 mmol, 11.00 g) em 50 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico a 75%. A solução é resfriada e basificada com 55 g de NaOH previamente dissolvido em 200 mL de água. O composto é então purificado por arraste a vapor diretamente do balão da reação ( $\pm$  3 L de arraste) e extraído com diclorometano (3 x 300 mL). O composto é obtido em 86% de rendimento. Em algumas vezes uma purificação por coluna cromatográfica eluída com hexano/acetato de etila (90:10 v/v) foi necessário após esse procedimento para garantir-se a pureza do composto **26**.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 300 MHz):  $\delta$  ppm 9.07 (dd, 1H,  $J = 4.1$  Hz e  $J = 1.6$  Hz), 8.18 (dd, 1H,  $J = 8.2$  Hz e  $J = 1.6$  Hz), 8.07 (dd, 1H,  $J = 7.4$  Hz e  $J = 1.4$  Hz), 7.81 (dd, 1H,  $J = 8.1$  Hz e  $J = 1.3$  Hz), 7.50-7.29 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 151.5, 145.5, 136.9, 133.4, 129.8, 128.1, 127.3, 125.0, 122.2.

*Síntese da QX fotoluminescente  $\pi$ -estendida **27**:*



A QX **23** (após isolada) é imediatamente submetida a um segundo protocolo de acoplamento Sonogashira. Uma mistura da QX **23** (1.51 mmol, 269 mg) e 8-bromoquinolina **26** (3.32 mmol, 691 mg) em 5 mL de  $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$  (1:4) adicionam-se  $\text{CuI}$  (5 mg) e  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5 mg). A mistura é agitada na temperatura de 45 °C por um período de 72 horas. O solvente é então removido e o sólido diretamente cromatografado em uma mistura de

éter/hexano (20:80 v/v) resultando na QX **27** em 99% de rendimento como um óleo amarelado.

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$  – 300 MHz):  $\delta$  ppm 9.01 (dd, 2H,  $J = 4.2$  Hz e  $J = 1.5$  Hz), 8.43 (dd, 2H,  $J = 8.3$  Hz e  $J = 1.7$  Hz), 8.13 (dd, 2H,  $J = 7.7$  Hz e  $J = 1.4$  Hz), 8.01 (dd, 2H,  $J = 8.2$  Hz e  $J = 1.1$  Hz), 7.65-7.61 (m, 6H), 7.54-7.49 (m, 2H).

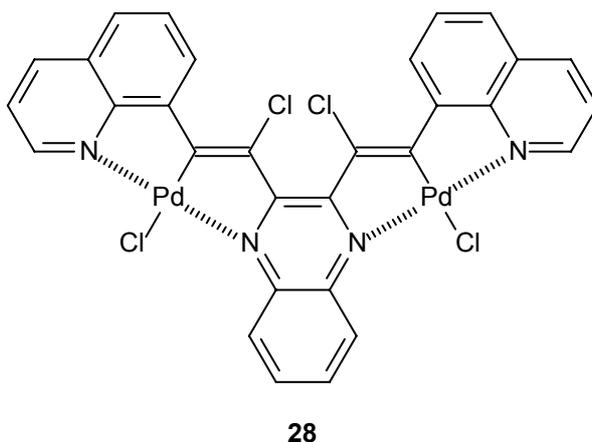
$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 178.9, 162.4, 151.7, 144.5, 144.2, 137.1, 133.3, 129.3, 128.5, 127.6, 127.5, 122.7, 122.6.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): .

HR/MS calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4$  432.1374; encontrada: 432.1362.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4$  C, 83.32; H, 3.73; N, 12.95. Encontrada: C, 83.39; H, 3.80; N, 12.86.

#### Síntese do complexo **28**:



Em um balão de 250 mL adiciona-se o ligante QX **27** (0.35 mmol, 150 mg) e dissolve-se no mínimo de MeOH possível. Em outro balão adicionam-se  $\text{PdCl}_2$  (0.70 mmol, 124 mg) e  $\text{LiCl}$  (1.40 mmol, 59 mg) que é dissolvido sob aquecimento no mínimo de MeOH possível formando quantitativamente  $\text{LiPdCl}_4$  (0.70 mmol, 183 mg). Caso não aja a dissolução total do sólido, a solução é filtrada. Nessa solução adiciona-se gota-à-gota o ligante **27** dissolvido previamente. A mistura permanece sob agitação por um período de 18 horas e o sólido precipitado é filtrado á vácuo lavado com MeOH (3 x 5 mL), resultando no provável complexo **28** em 80% de rendimento.

$^1\text{H}$  RMN:  $\delta$  ppm (não medido).

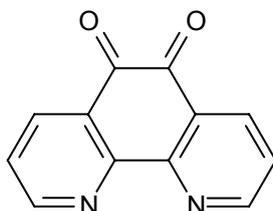
$^{13}\text{C}$  RMN:  $\delta$  ppm (não medido)

HR/MS calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}_2$  783.81985; encontrada: 783.8184.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}_2$  C, 45.78; H, 2.05; N, 7.12.

Encontrada: C, 45.87; H, 2.11; N, 7.19.

*Síntese da diona 30:*

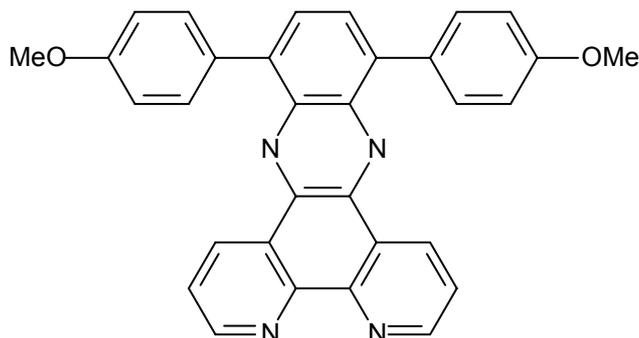


**30**

Em um balão de 250 mL adicionam-se KBr (33.61 mmol, 4g) e a 1,10-fenantrolina **29** (22.20 mmol, 4 g). Em seguida, adiciona-se primeiramente o  $\text{HNO}_3$  seguido do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados. Na saída do condensador de refluxo, adapta-se uma saída com uma solução saturada de  $\text{NaHSO}_3$ . A reação é mantida sob refluxo por 8 horas. A mistura é neutralizada (manter pH = 7) com uma solução de NaOH ou KOH. Extrai-se a mistura com clorofórmio e separam-se as fases. A fase orgânica é seca com  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e o solvente evaporado, levando à formação do sólido **30** em 96% de rendimento.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 9.12 (dd, 2H, J = 4.7 Hz e J = 2.0 Hz), 8.51 (dd, 2H, J = 7.8 Hz e J = 1.8 Hz), 7.60 (dd, 2H, J = 8.0 Hz e J = 4.6 Hz).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 178.6, 156.3, 152.8, 137.3, 128.0, 125.6.

Síntese do ligante fotoluminescente FN **31**:**31**

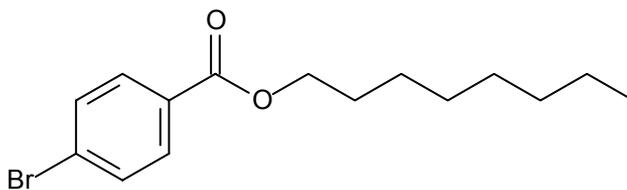
Em um reator Fischer-Porter adiciona-se o diamina aromática **1e** (0.47 mmol, 150 mg, recém preparada e imediatamente usada) e a diona **30** (0.47 mmols, 99 mg) seguida da adição de 10 mL de EtOH e três gotas de ácido acético glacial. A temperatura é elevada ao refluxo e mantida por 24 horas. Um precipitado amarelo formado é filtrado e lavado (1 x) com éter etílico (3 mL). O sólido formado foi caracterizado como sendo o ligante fotoluminescente FN **31** em 76% de rendimento.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 9.38 (dd, 2H,  $J = 7.9$  Hz e  $J = 2.0$  Hz), 9.25 (dd, 2H,  $J = 3.9$  Hz e  $J = 1.9$  Hz), 8.02 (s, 2H), 7.92 (d, 2H, 119.9 Hz), 7.75 (dd, 2H,  $J = 8.1$  Hz e  $J = 4.5$  Hz) 3.98 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 159.5, 152.4, 148.5, 139.9, 139.2, 134.1, 132.2, 130.8, 130.2, 127.9, 124.2, 113.6, 55.4.

HR/MS calculada para  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$  332.1062; encontrada: 332.1051.

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$  C, 79.50; H, 3.64; N, 16.86. Encontrada: C, 79.05; H, 3.27; N, 16.52.

**Síntese do éster 35:****35**

Em um balão de 100 mL, sob atmosfera inerte adicionam-se o ácido 4-bromobenzóico **32** (4.97 mmols, 1.000 g), octanol (7.46 mmols, 972 mg), 4-*N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP, 7.46 mmols, 911 mg) e diciloexilcarbodiimina (DCC, 7.46 mmols, 1.540 g) em 15 mL de diclorometano seco. A mistura é agitada na temperatura ambiente por 4 dias. O sólido precipitado é filtrado e o solvente evaporado. O composto é diretamente cromatografado eluindo-se com uma mistura de hexano/acetato de etila (15:85 v/v). O éster **35** é obtido em 81% de rendimento como um óleo incolor.

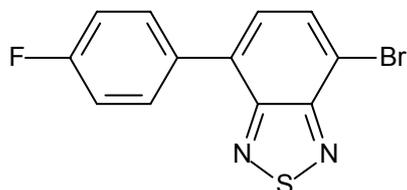
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.58 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.43 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 3.63 (t, 2H,  $J = 6.4$  Hz), 1.81-1.75 (sl, 2H), 1.65-1.46 (m, 2H), 1.43-1.15 (m, 8H), 0.88 (t, 3H,  $J = 5.8$  Hz).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 158.9, 131.6, 131.6, 131.0, 128.4, 118.4, 62.9, 32.7, 31.8, 29.4, 29.3, 25.7, 22.6, 14.1.

**Síntese das BTDs fotoluminescentes 10m-o:**

Em um tubo Schlenk, sob atmosfera inerte, adiciona-se 1.70 mmol da BTD dibromada **3**, 1.87 mmols do ácido borônico e 1.87 mmols (284 mg) de fluoreto de Césio ( $\text{CsF}$ ), 3 mol% do ciclopaladato **9** e 5 mL de 1,4-dioxano seco. O tubo Schlenk é devidamente selado e a mistura reacional é agitada vigorosamente a uma temperatura de 130 °C por um período de 18 horas. A mistura é então resfriada e o solvente evaporado com pressão reduzida. O material bruto é diretamente cromatografado eluindo-o com éter etílico puro

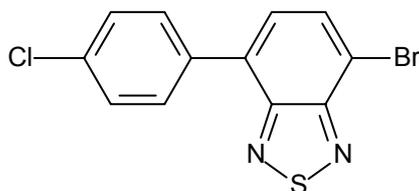
resultando nas respectivas BTDs **10m-o** em excelentes rendimentos (71% para **10m**; 74% para **10n**; 75% para **10o**).



**10m**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.94-7.84 (m, 2H), 7.73 (d,  $J = 6.5$  Hz), 7.54 (d,  $J = 6.5$  Hz).

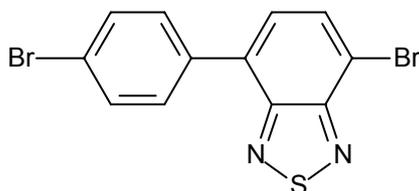
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 75 MHz):  $\delta$  ppm 164.7, 164.5, 161.4, 161.3, 153.8, 153.0, 152.9, 133.3, 132.9, 132.6, 132.5, 132.3, 132.2, 130.9, 130.8, 128.1, 127.9, 115.8, 115.7, 115.6, 115.5.



**10n**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.98-7.39 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 50 MHz):  $\delta$  ppm 153.8, 152.9, 134.9, 134.8, 132.3, 132.2, 130.4, 128.9, 128.4, 128.1, 113.9, 113.5.

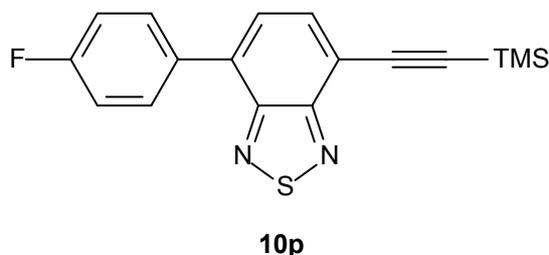


**10o**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz):  $\delta$  ppm 7.72-7.20 (m, 6H).

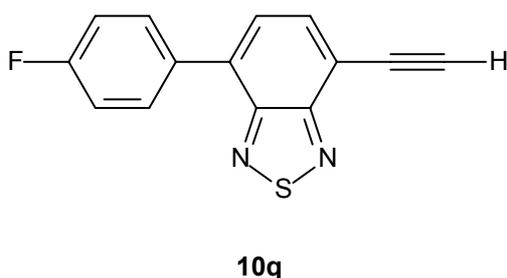
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$  3:1 v/v – 75 MHz):  $\delta$  ppm 152.2, 135.4, 134.7, 131.0, 130.1, 129.8, 127.6, 124.1, 122.2, 113.0, 112.7.

*Síntese das BTD fotoluminescentes 10p:*



Uma mistura da BTD **10m** (0.65 mmol, 200 mg), trimetilsililacetileno **11** (1.30 mmol, 128 mg) e trifenilfosfina (4 mg), iodeto de cobre (4 mg) e  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (4 mg) é suspensa em 4 mL de trietilamina seca. A mistura é agitada e aquecida em um reator Fischer-Porter sob atmosfera inerte em uma temperatura de 90 °C por 4 horas. O solvente é evaporado e o bruto diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , resultando no sólido instável ao ar (BTd **10p**) em um rendimento quantitativo que foi usado diretamente sem caracterização.

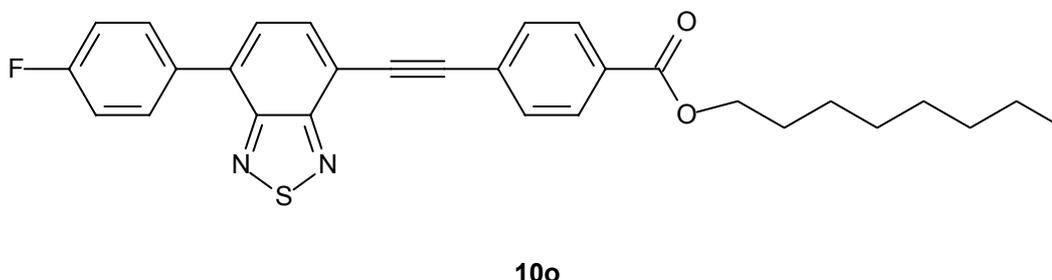
*Síntese das BTD fotoluminescentes 10q:*



A BTd **10q** (0.64 mmol, 210 mg) é dissolvida em MeOH (15 mL) e reagido com fluoreto de potássio (1.28 mmol, 74 mg) na temperatura ambiente por 18 horas (overnight). O solvente é removido e o sólido remanescente diretamente cromatografado com  $\text{Et}_2\text{O}$ , o que leva à obtenção do sólido

instável ao ar (BTD **10q**) em um rendimento também quantitativo, o qual foi utilizado diretamente sem caracterização.

*Síntese das BTD fotoluminescentes 10o:*



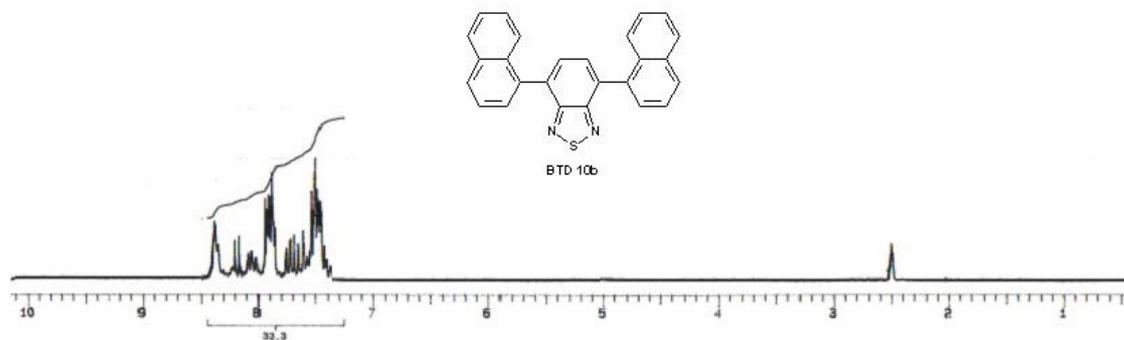
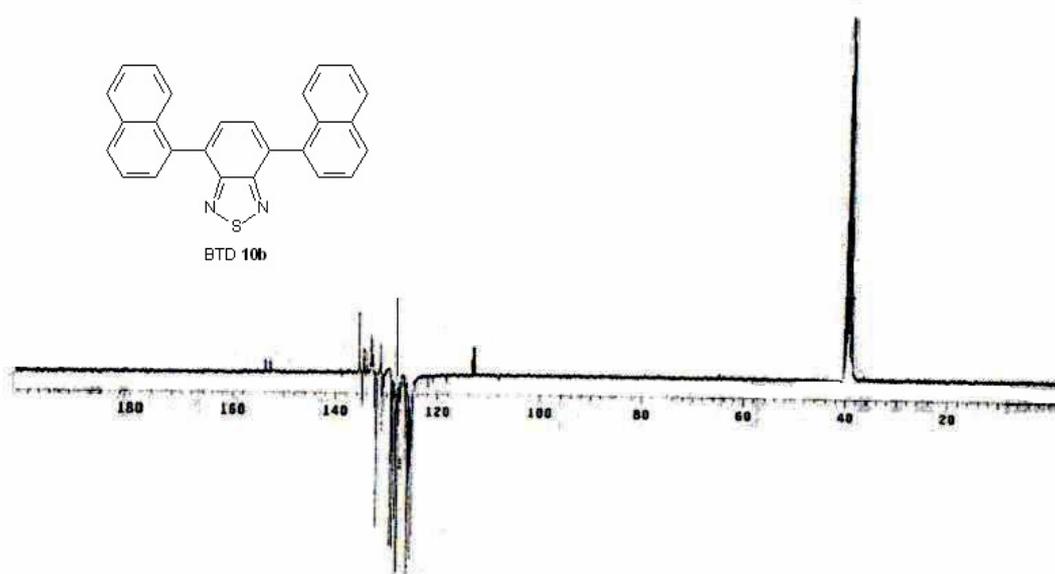
A BTD **10q** é imediatamente submetida a um segundo protocolo de acoplamento Sonogashira. Uma mistura da BTD **10q** (0.64 mmol, 163 mg), do éster **35** (0.64 mmol, 201 mg), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mg) e iodeto de cobre (5mg) são suspensos em 5 mL de trietilamina seca. A mistura é agitada na temperatura de 60 °C por um período de 72 horas. O solvente é então removido e o sólido diretamente cromatografado em uma mistura de éter/hexano (25:75 v/v) resultando nas respectivas BTD **10o** em um rendimento de 54%.

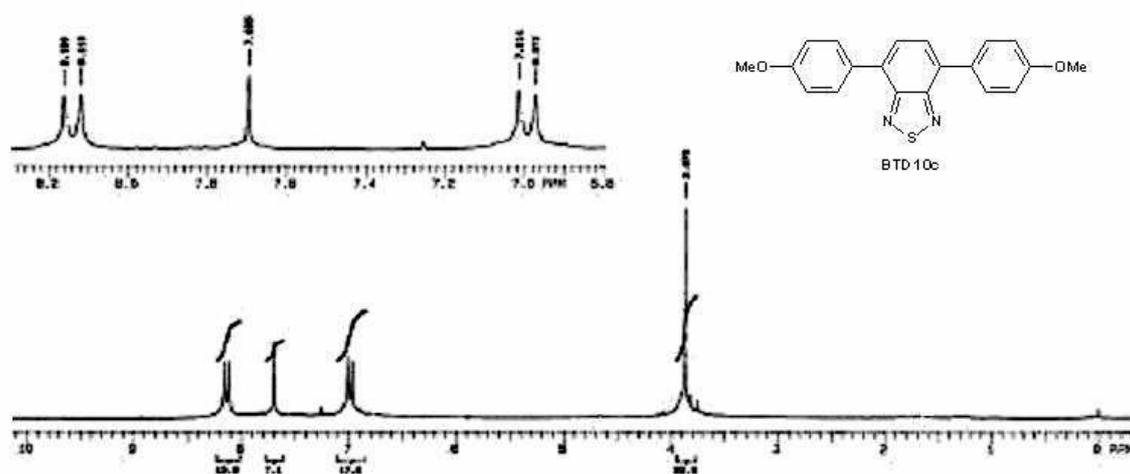
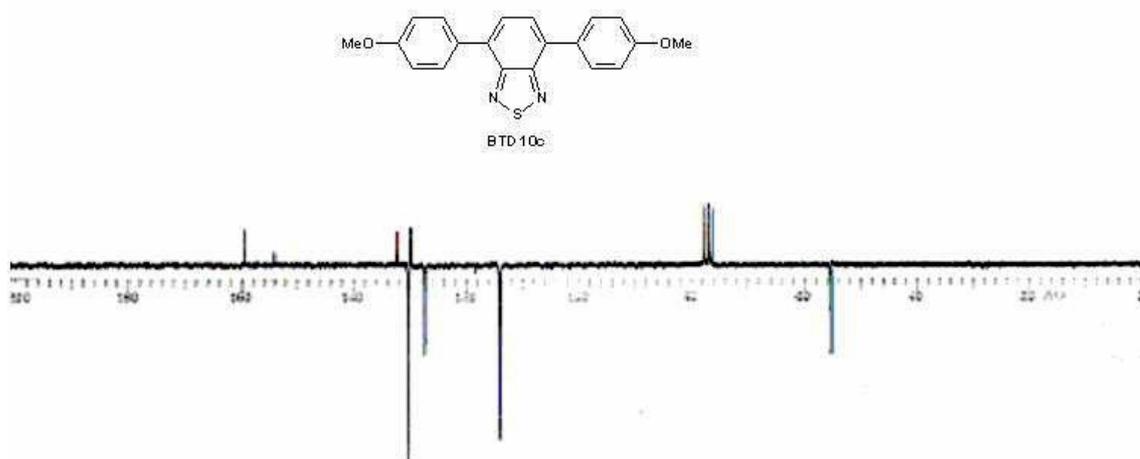
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz): δ ppm 7.99-7.88 (m, 5H), 7.75-7.56 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 1H), 4.31 (t, 2H, J = 8.3 Hz), 1.80-1.26 (m, 12H), 0.89 (t, 3H, J = 5.8 Hz).

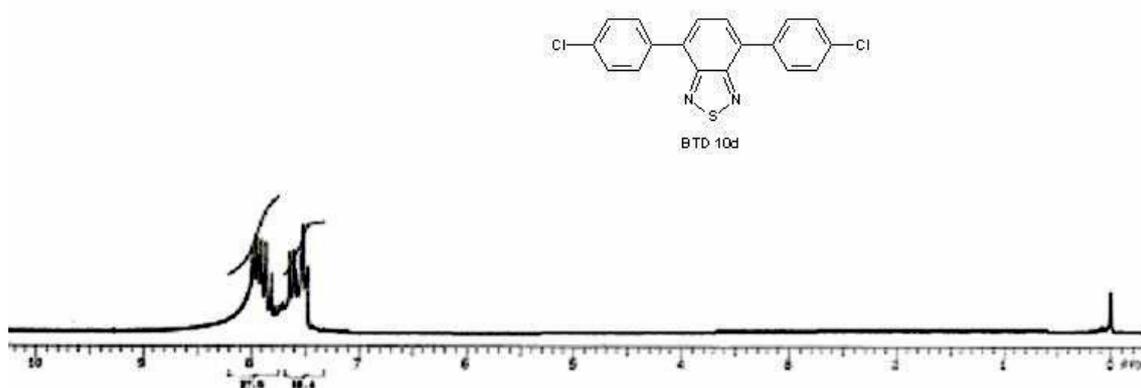
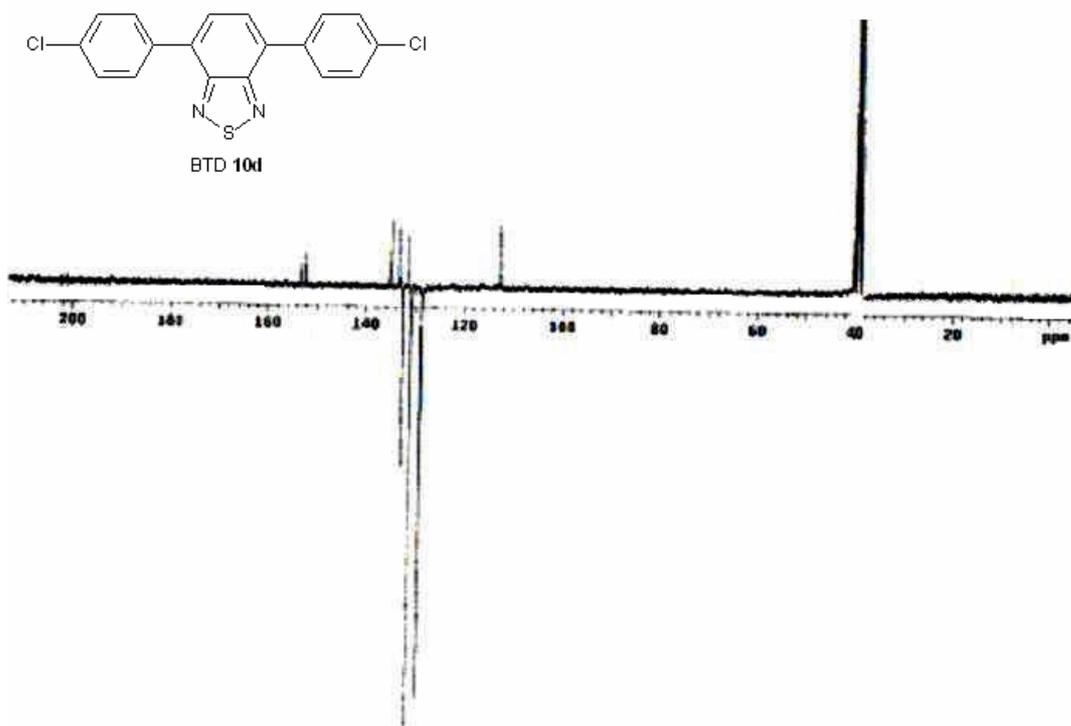
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub> – 75 MHz): δ ppm 165.9, 164.6, 161.3, 153.8, 133.3, 132.4, 131.6, 131.1, 131.0, 130.9, 129.6, 127.9, 127.8, 115.8, 115.5, 77.8, 65.4, 31.8, 29.7, 29.2, 29.1, 28.6, 25.9, 22.6, 14.1.

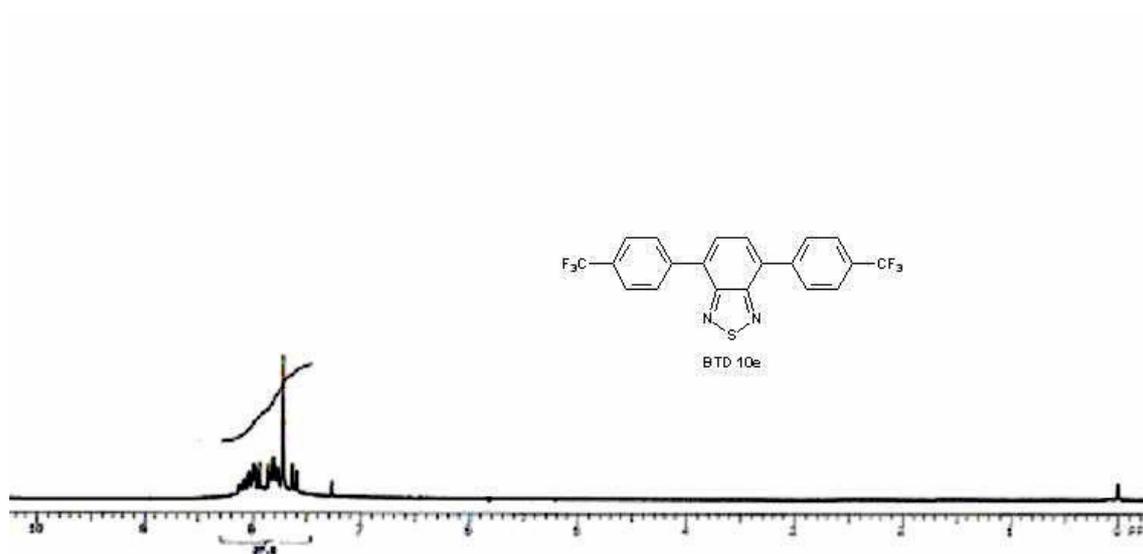
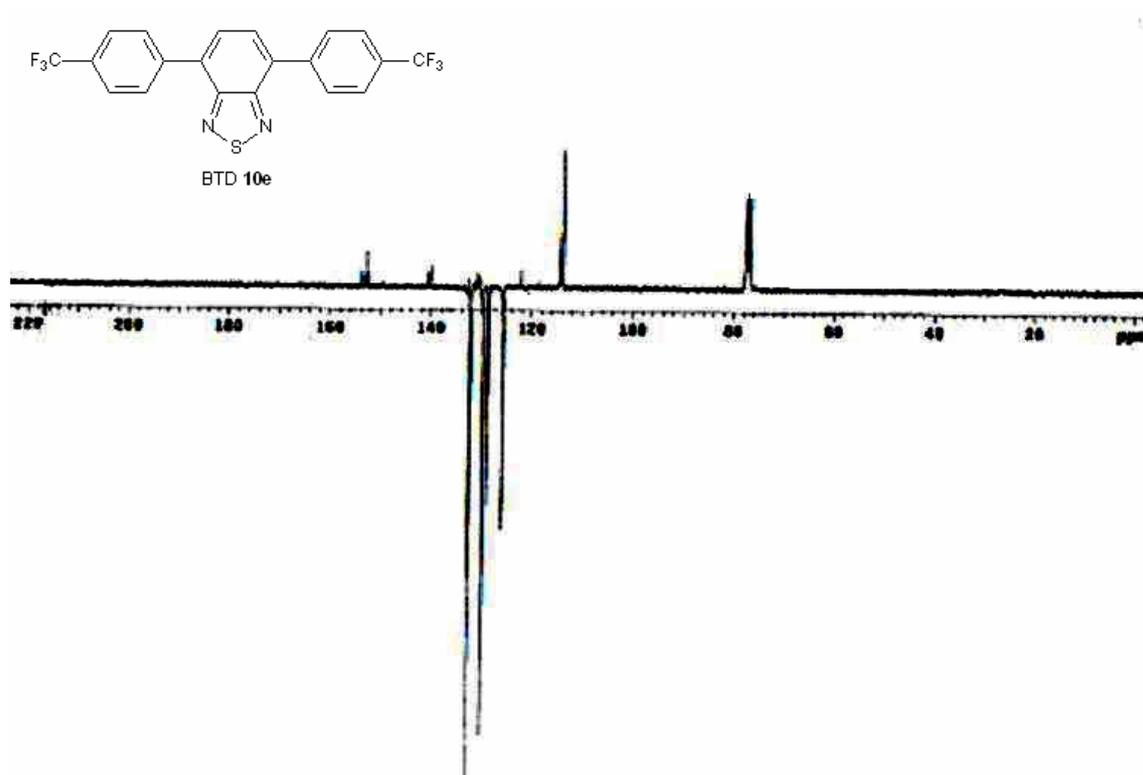
P.F. (°C): 115 °C.

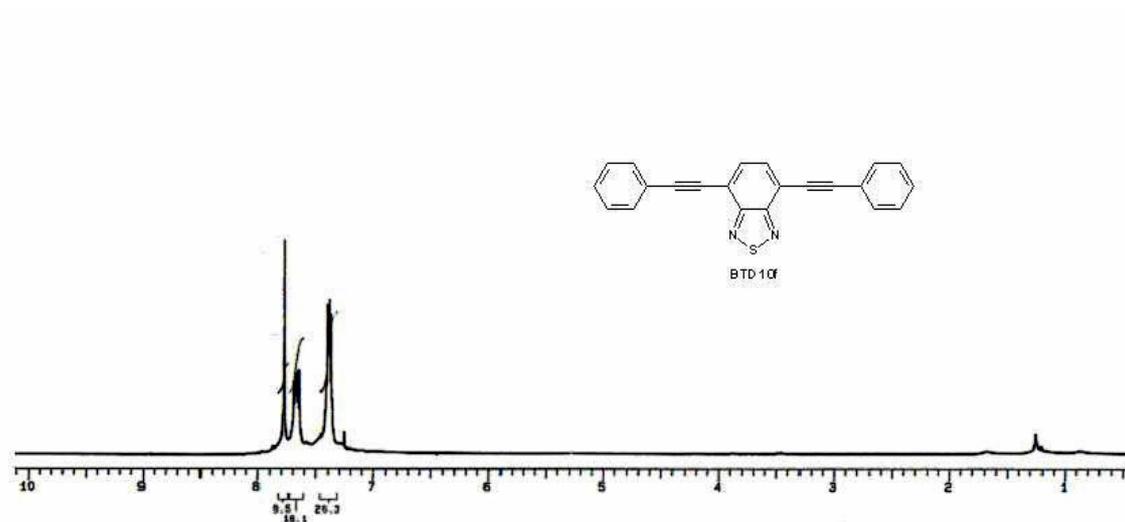
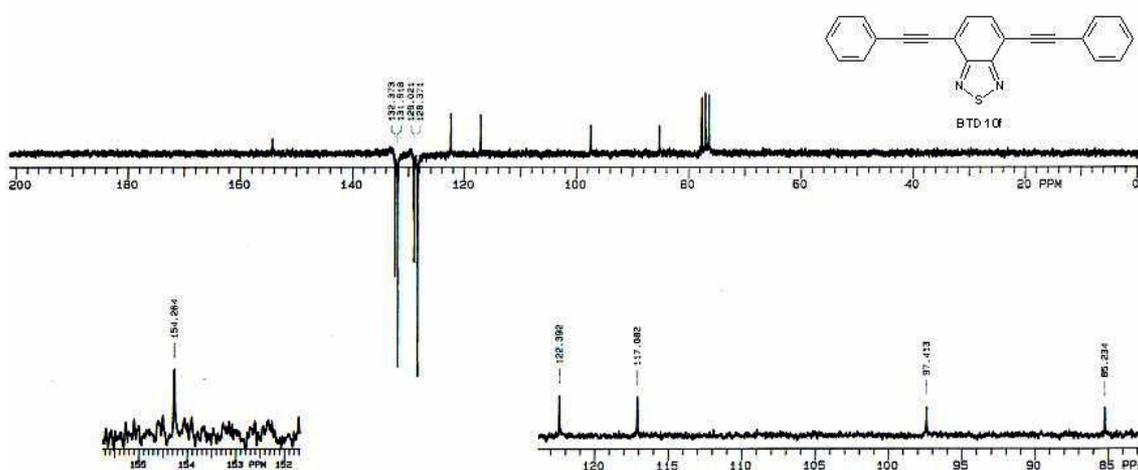


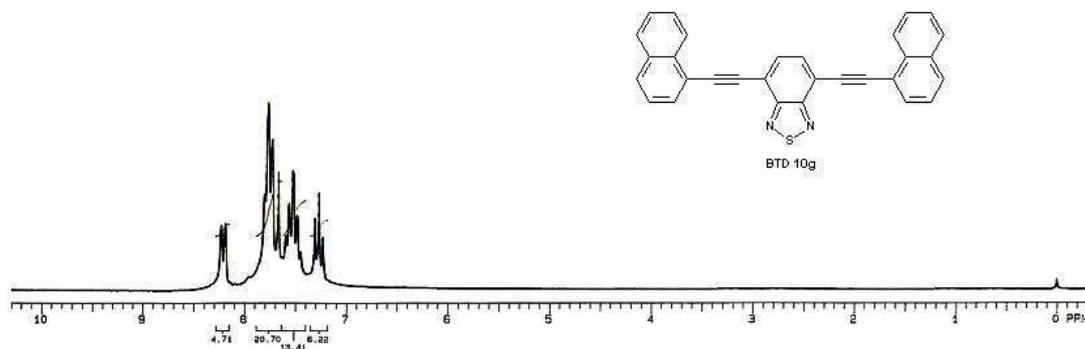
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) de **10b**.Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN-APT (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) de **10b**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10c**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10c**.

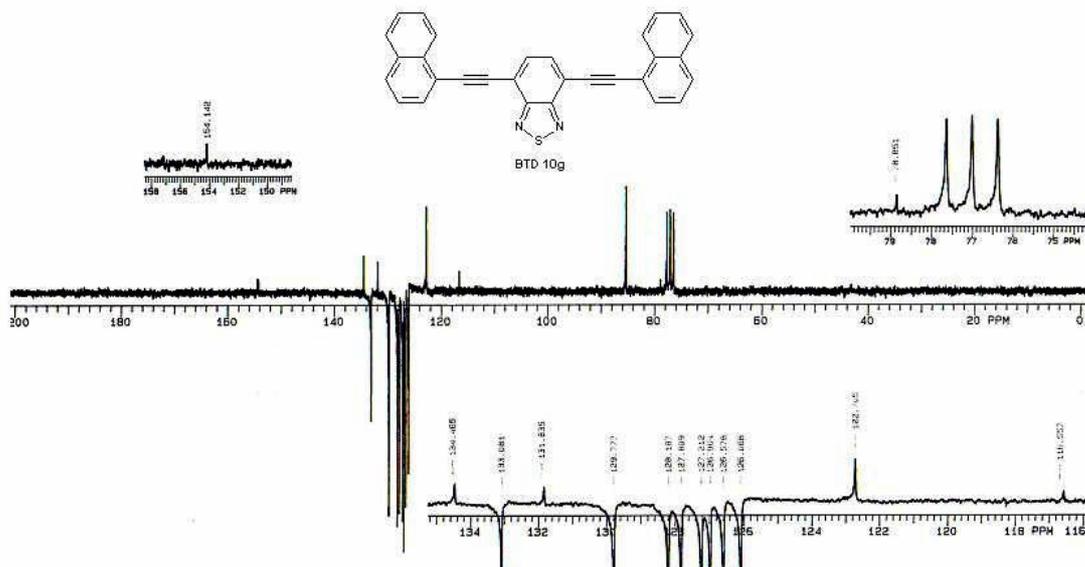
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10d**.Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{DMSO-d}_6$ , 75 MHz) de **10d**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10e**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10e**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10f**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10f**.

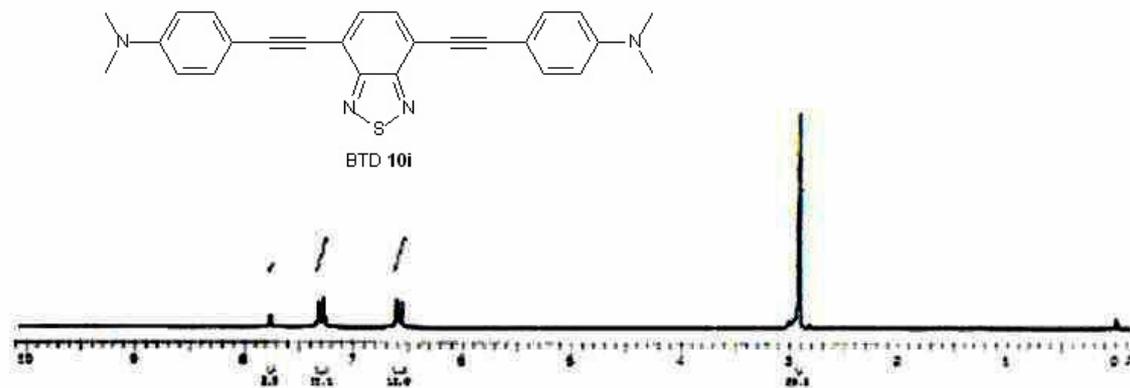
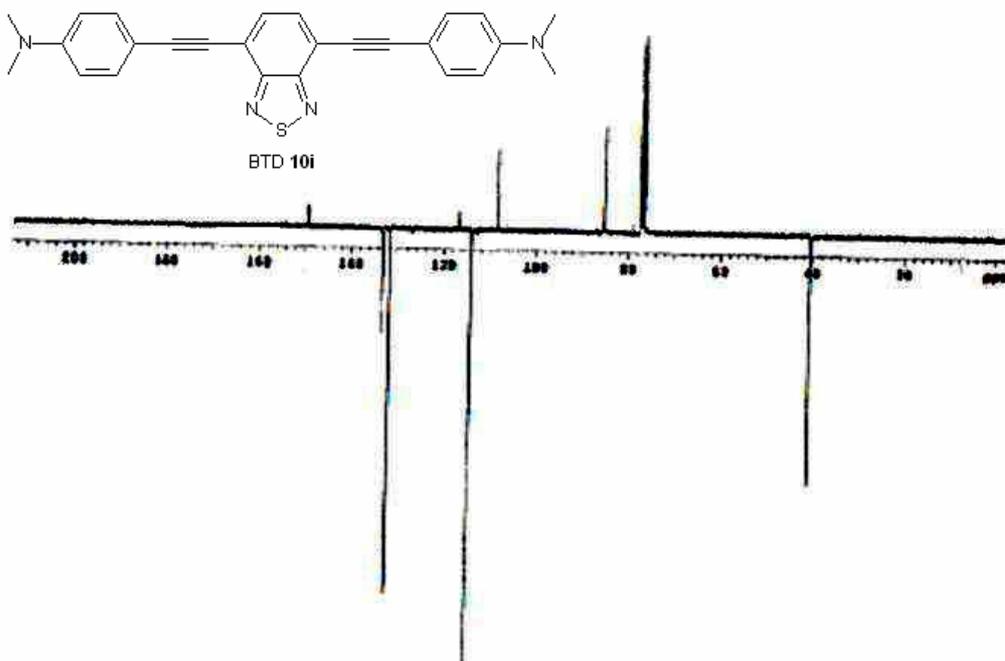


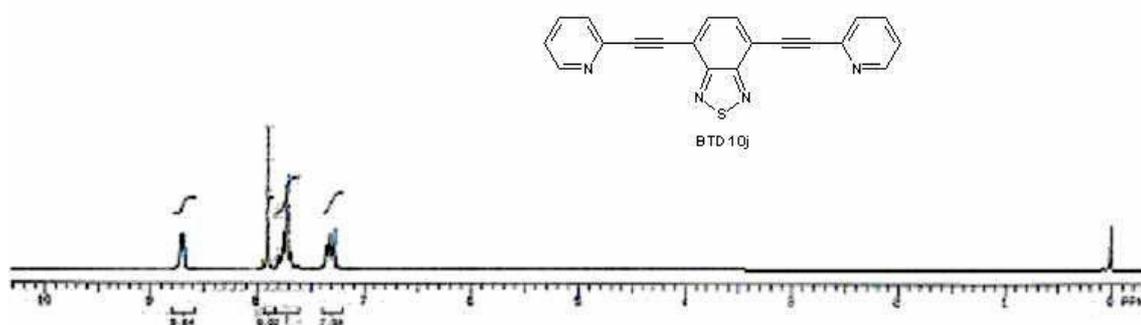
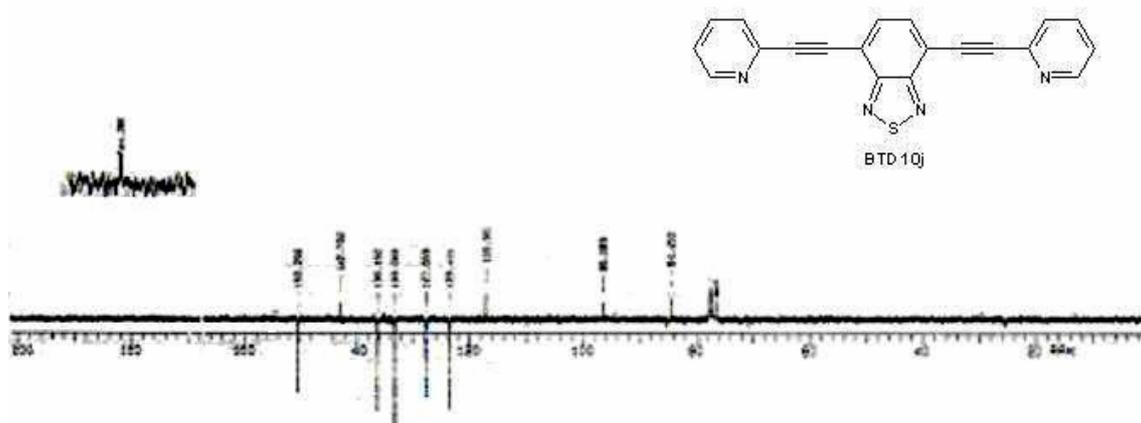
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10g**.

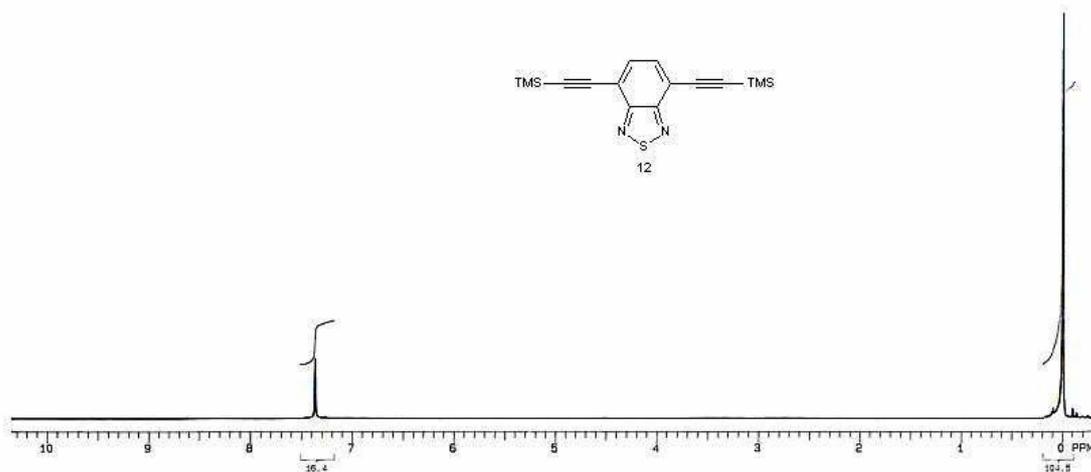
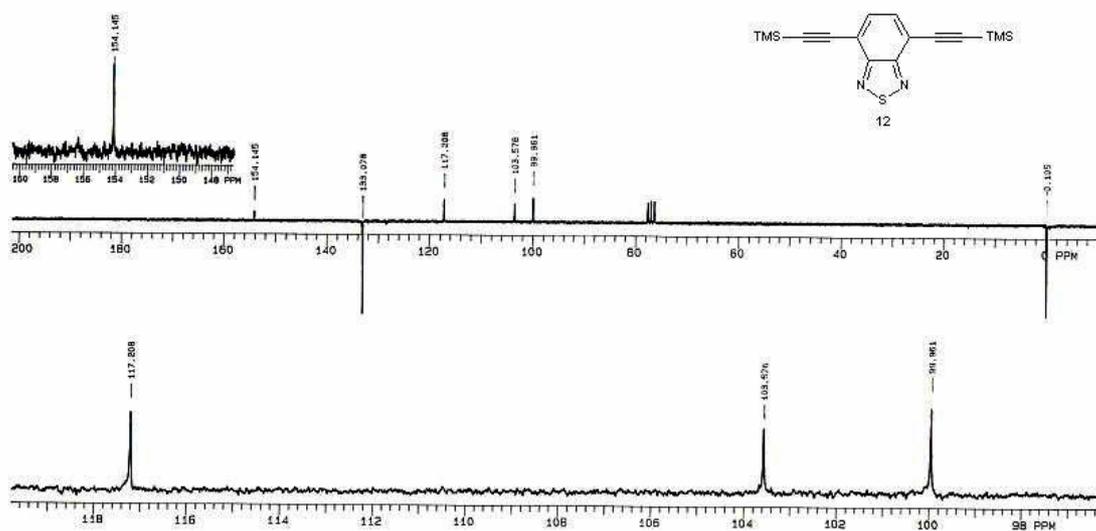


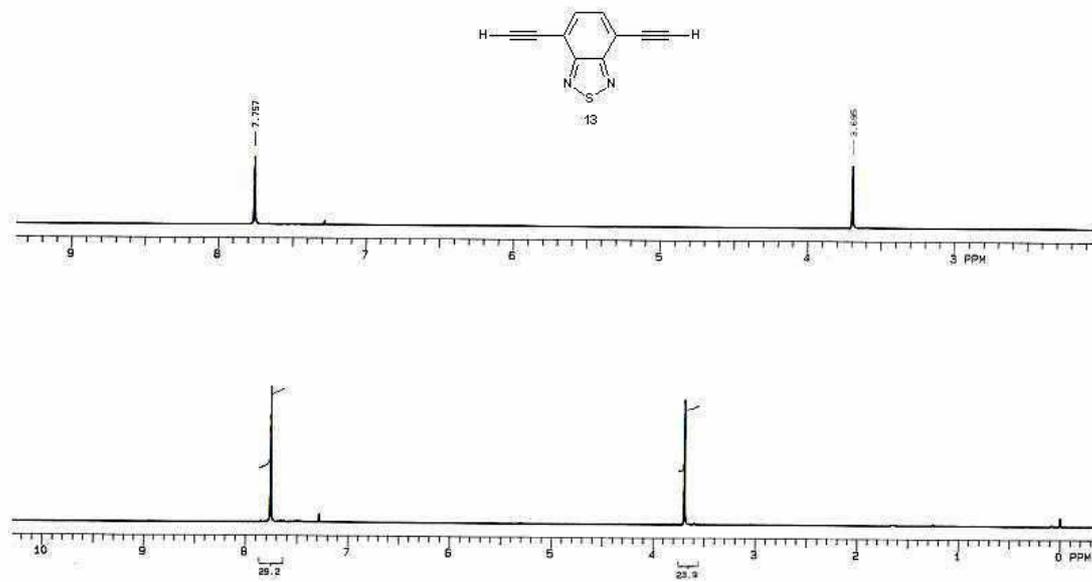
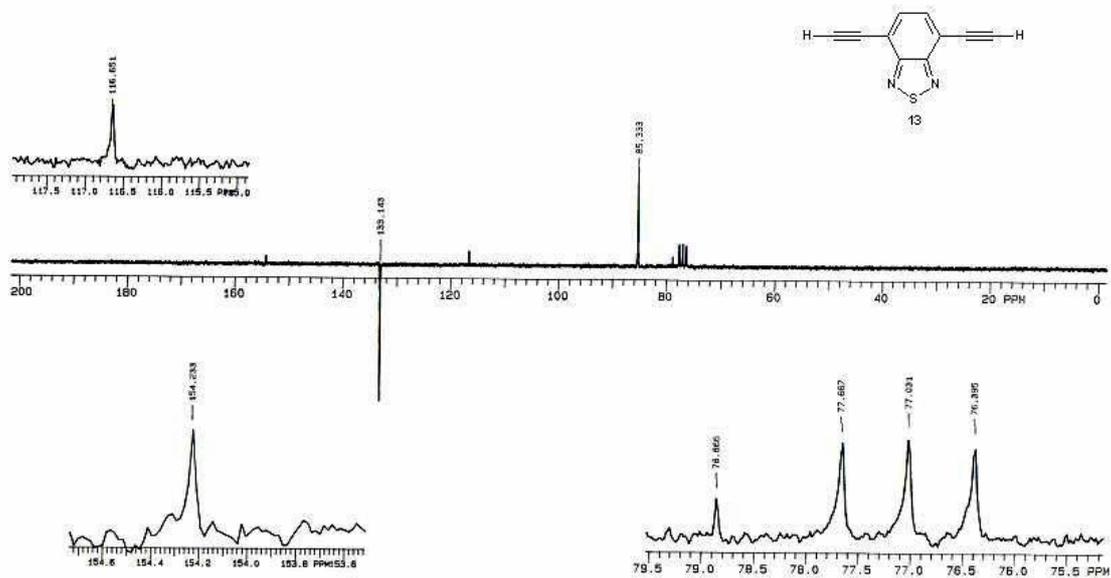
$^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10g**.

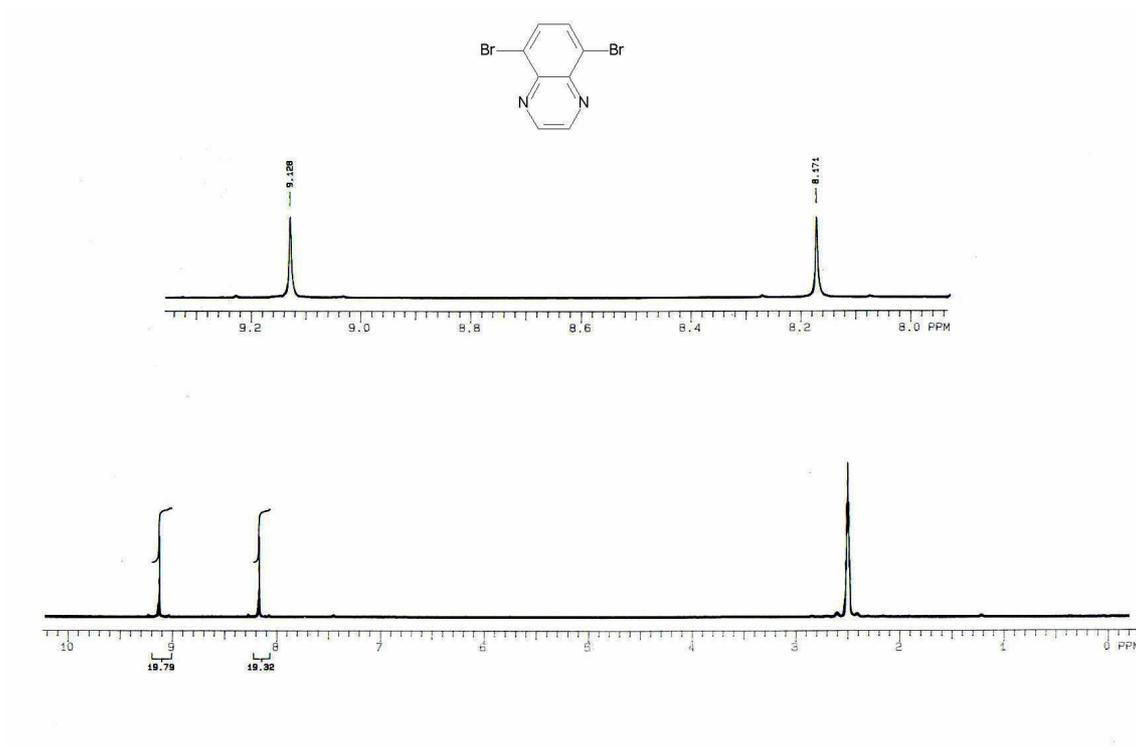
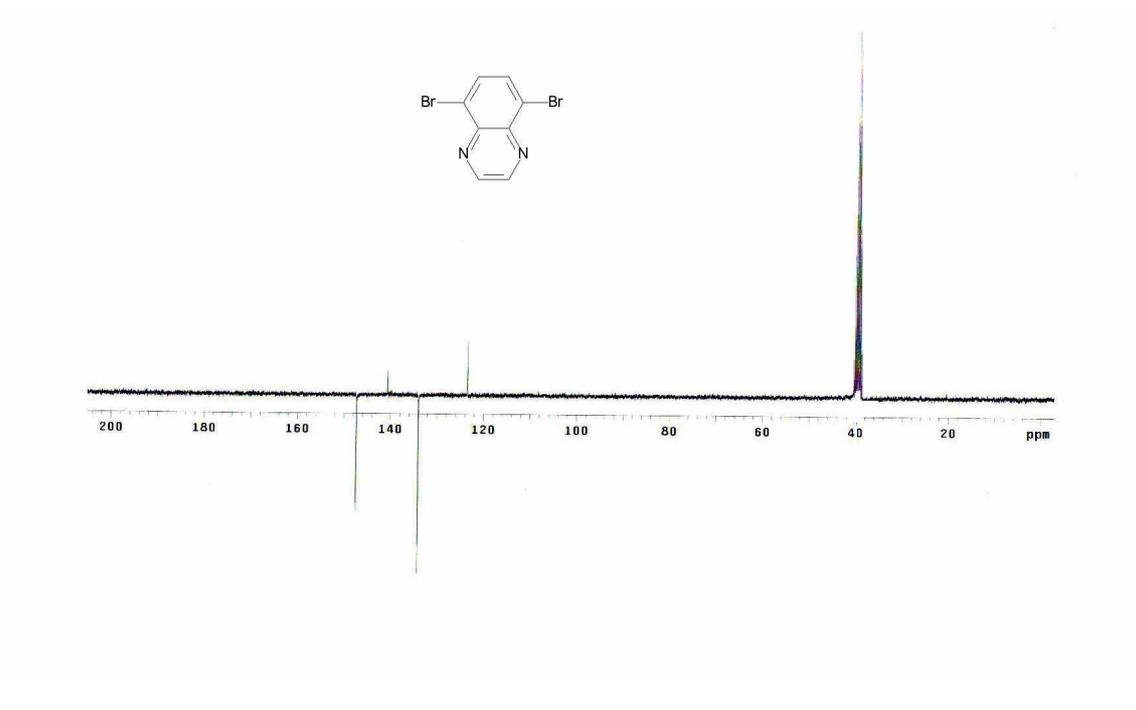


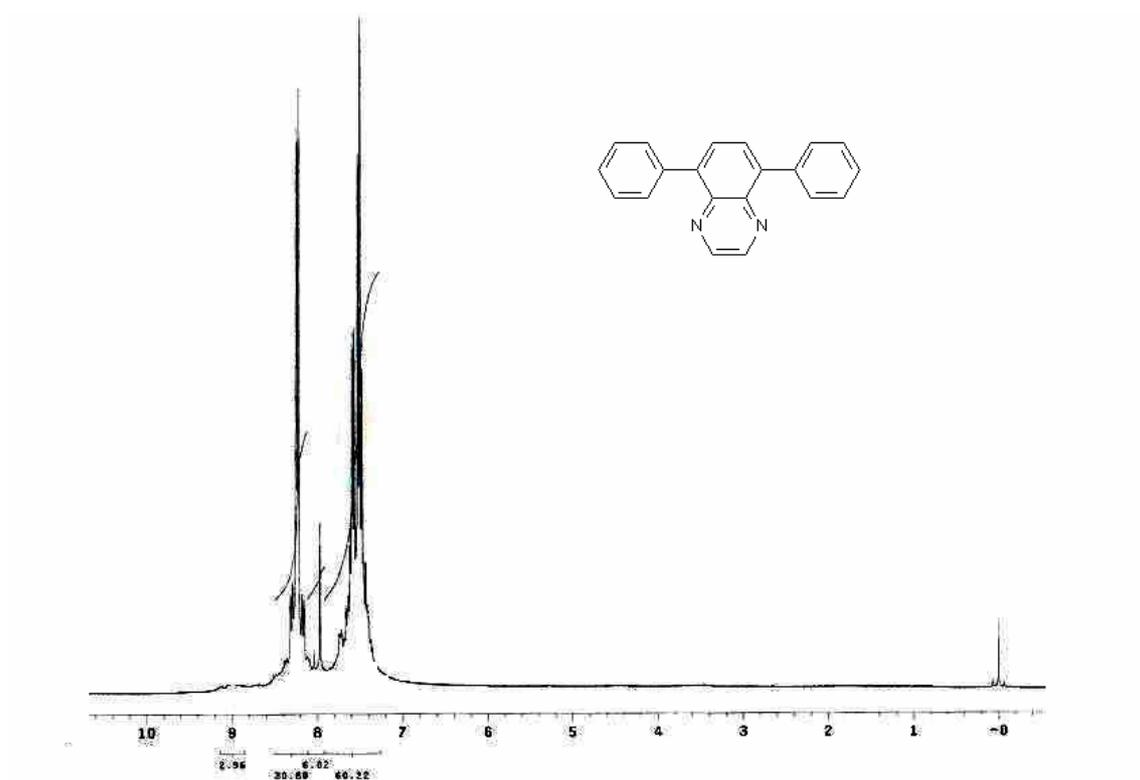
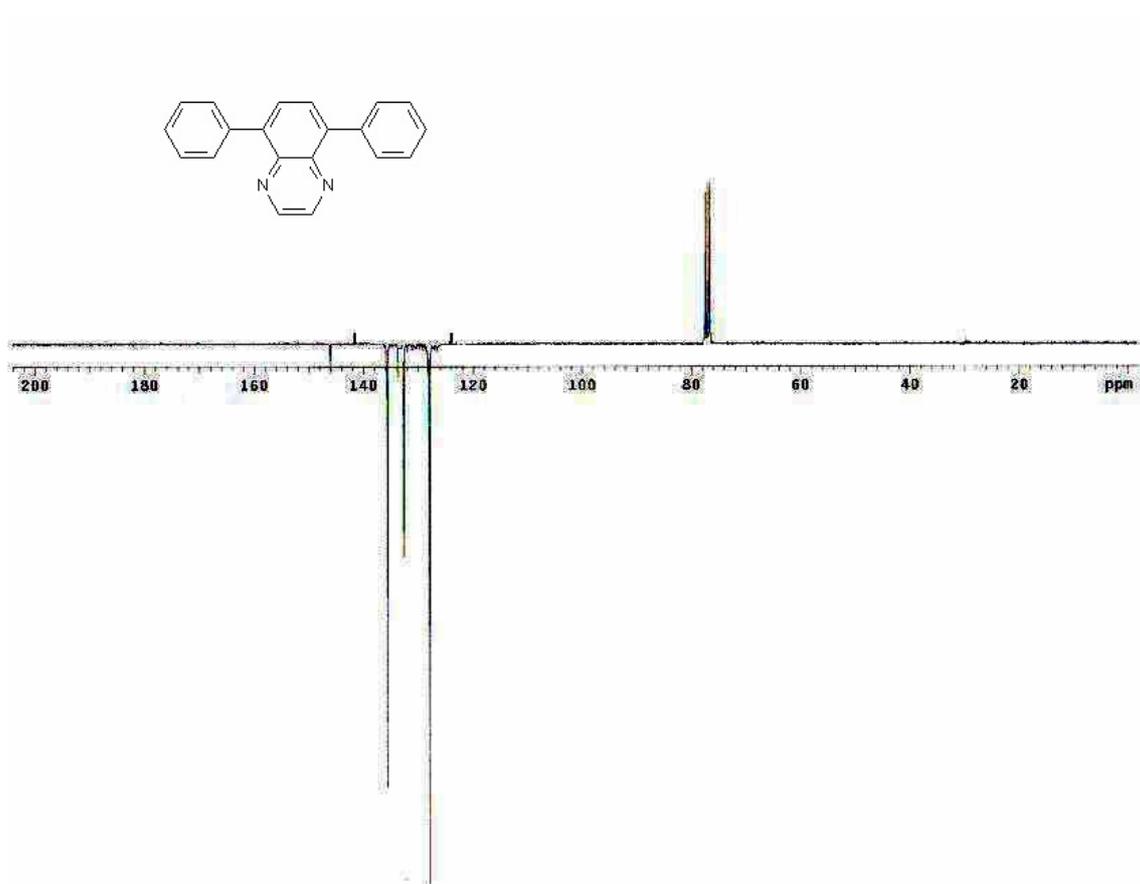
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10i**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **10i**.

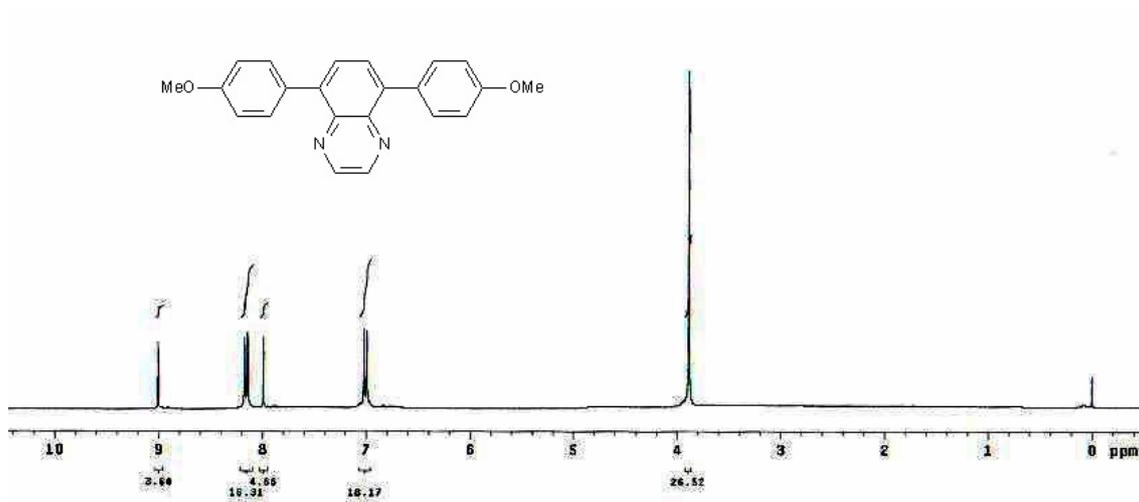
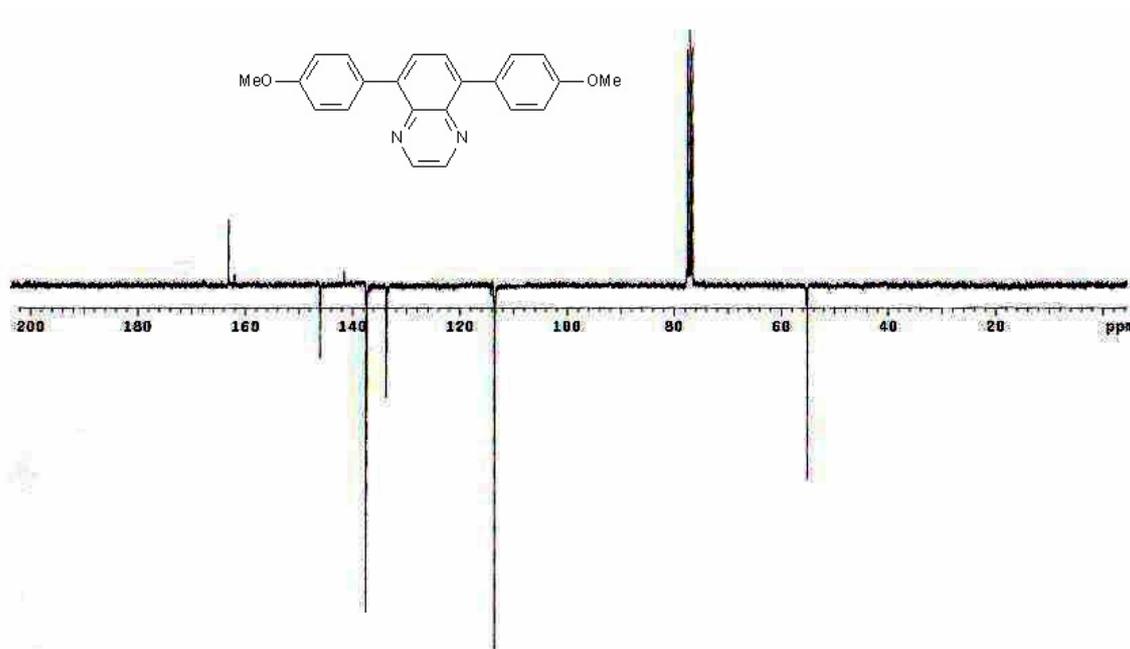
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10j**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10j**.

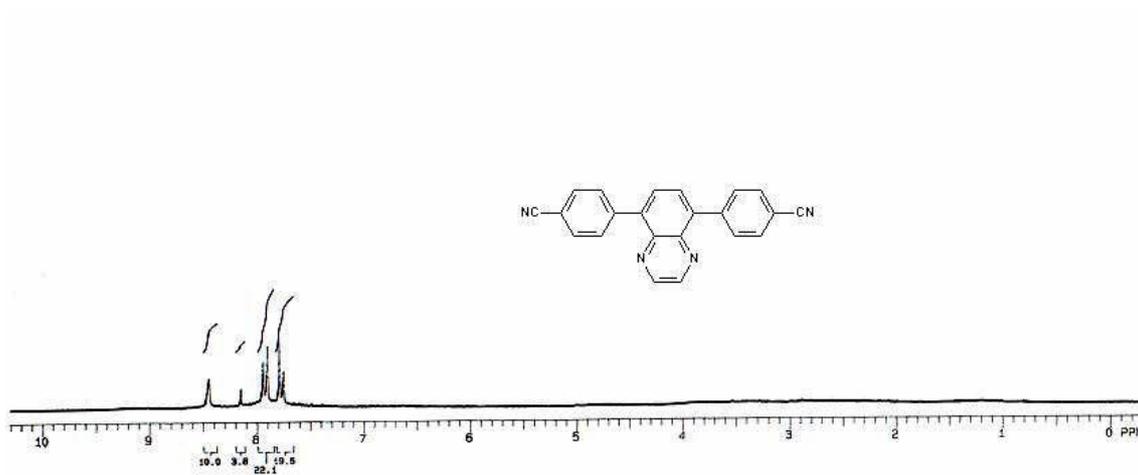
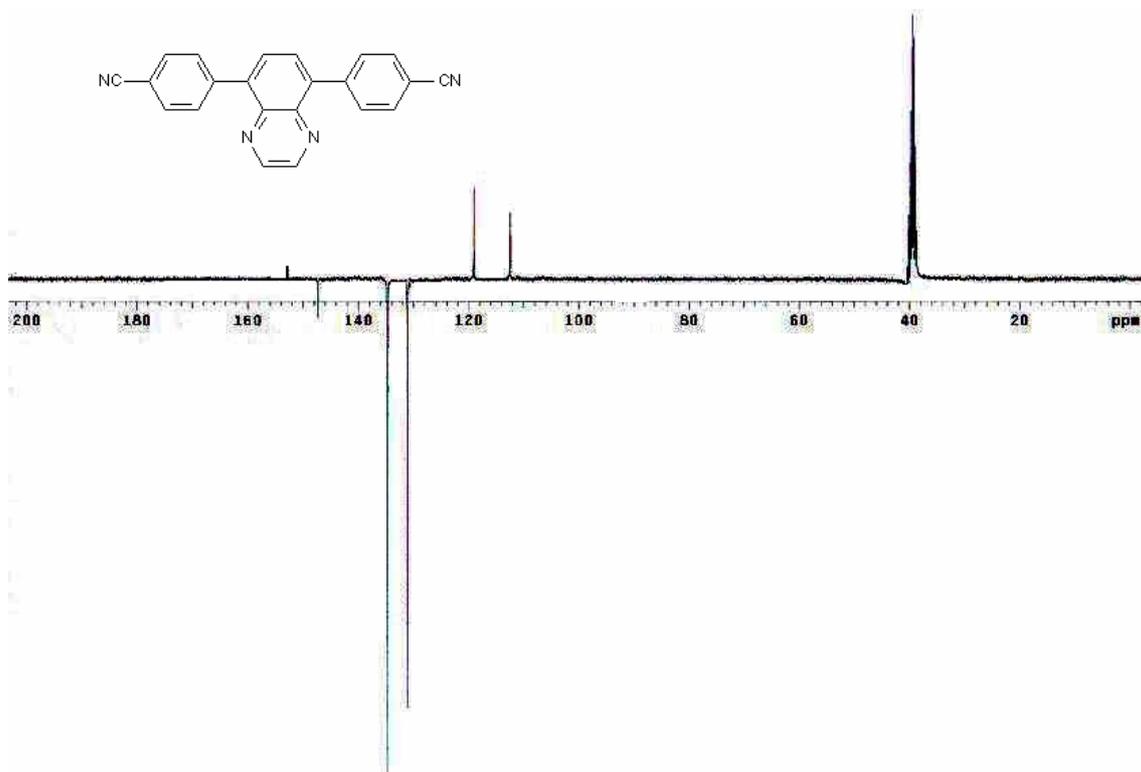
Espectro de <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) de **12**.<sup>13</sup>C RMN-APT (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) de **12**.

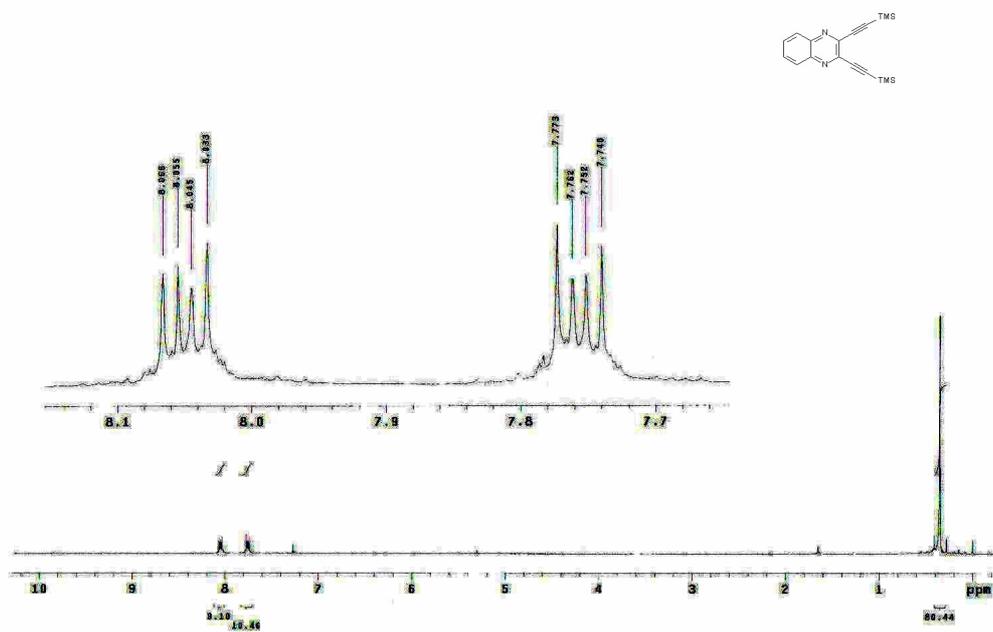
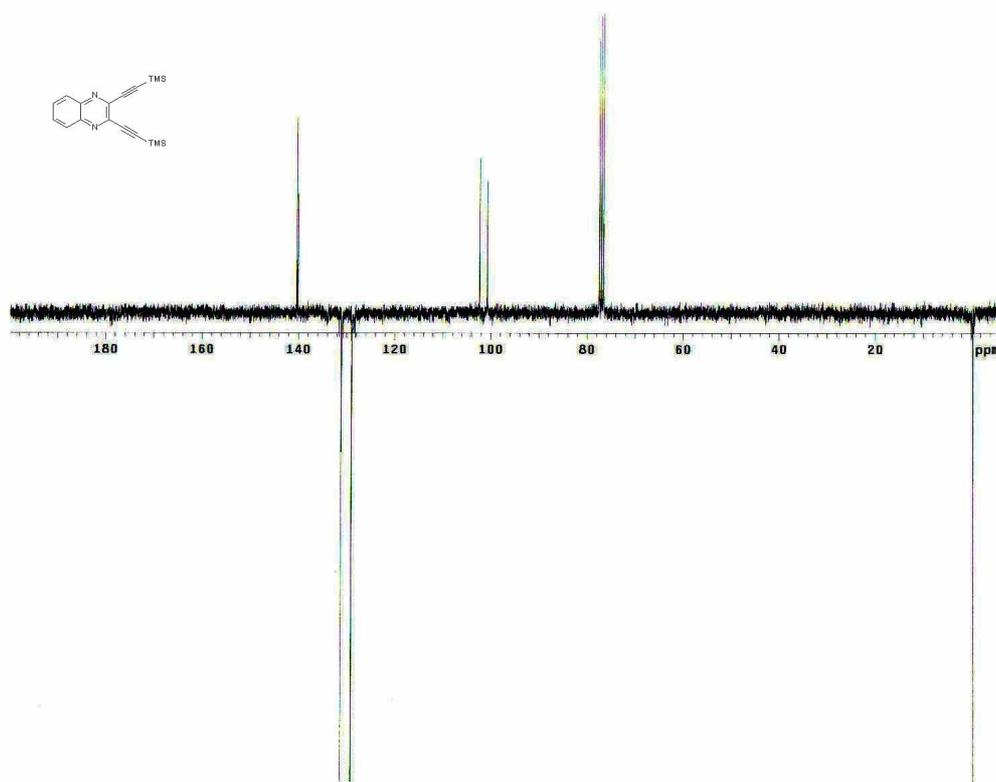
Espectro de <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) de **13**.<sup>13</sup>C RMN-APT (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) de **13**.

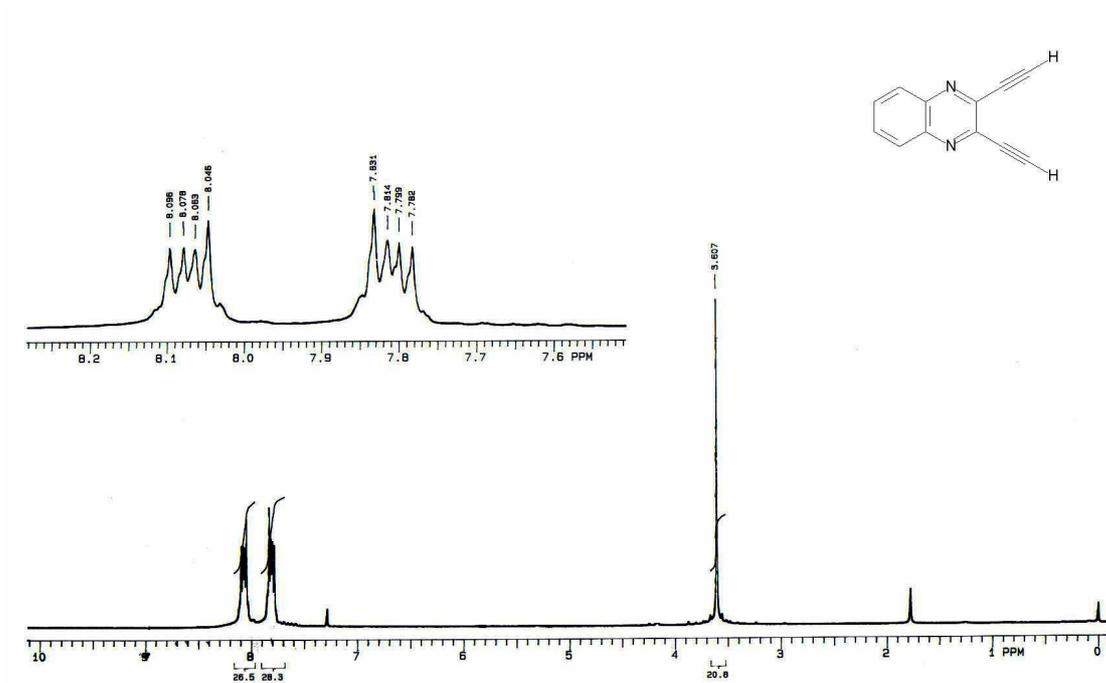
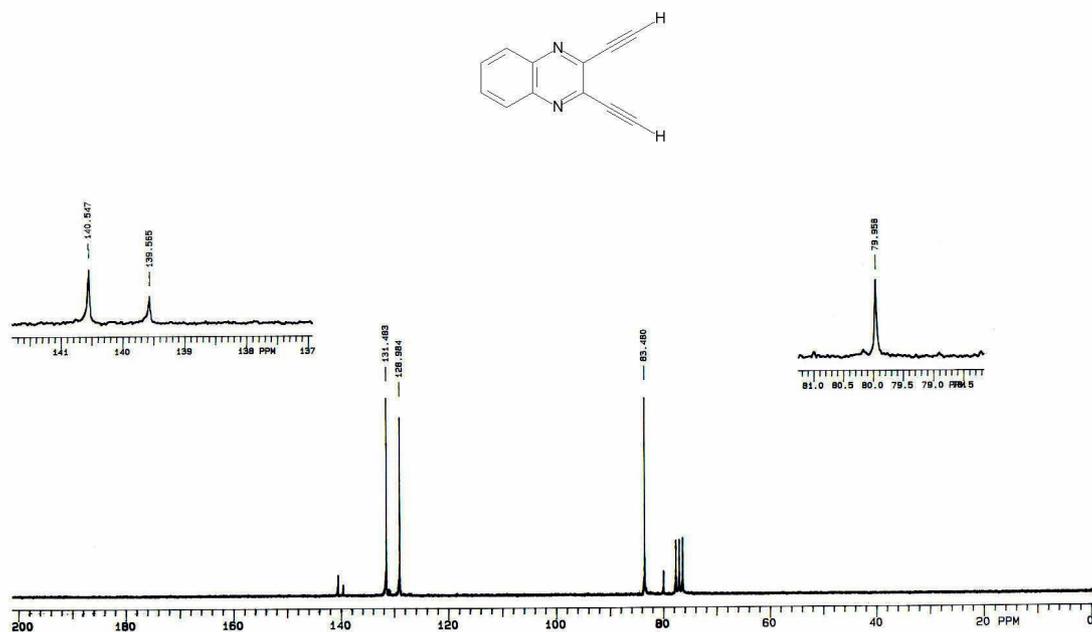
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) de **16a**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) de **16a**.

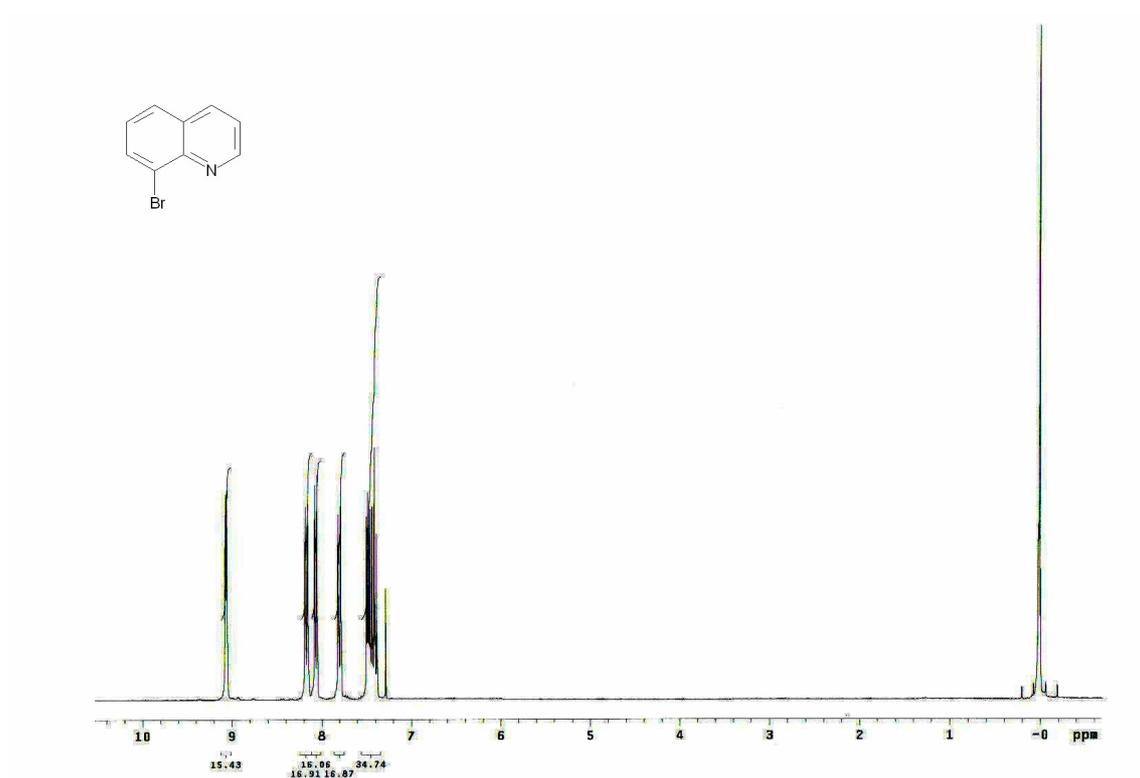
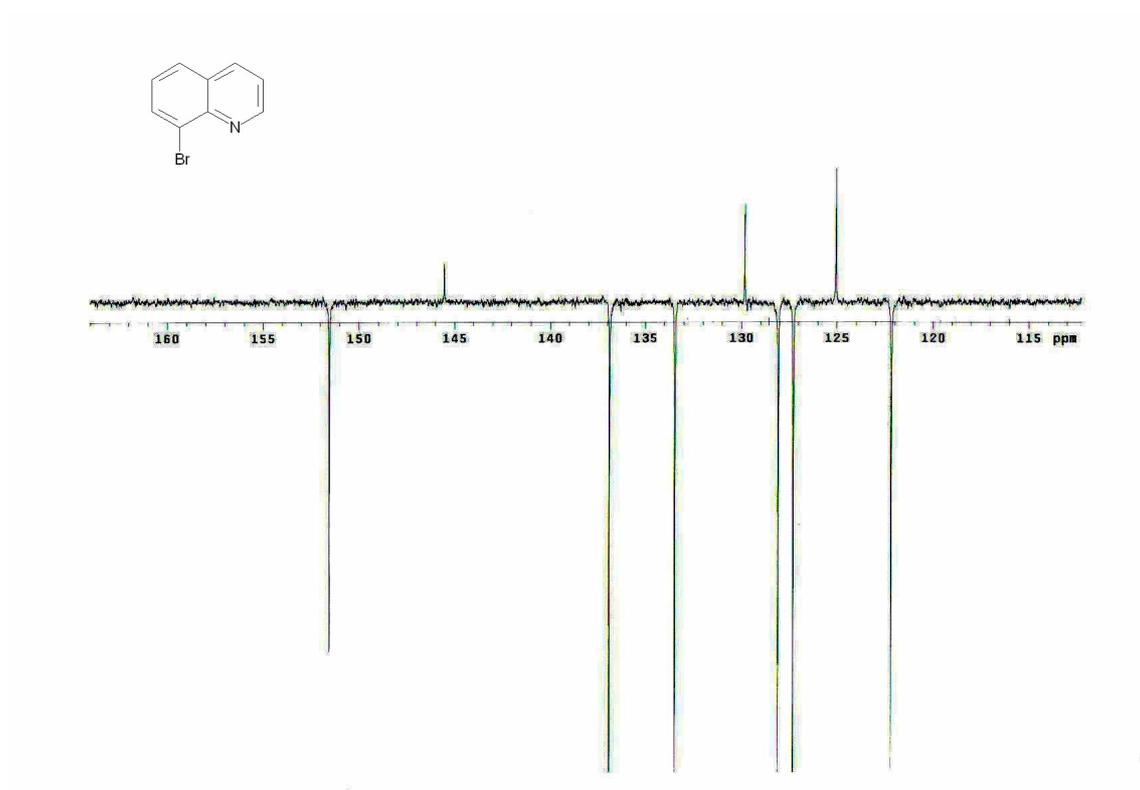
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de **16b**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **16b**.

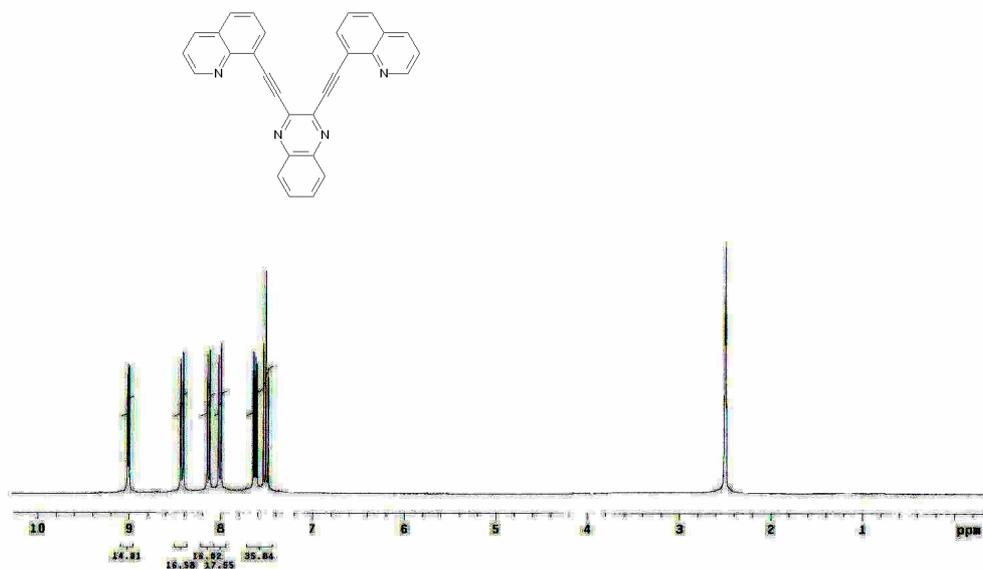
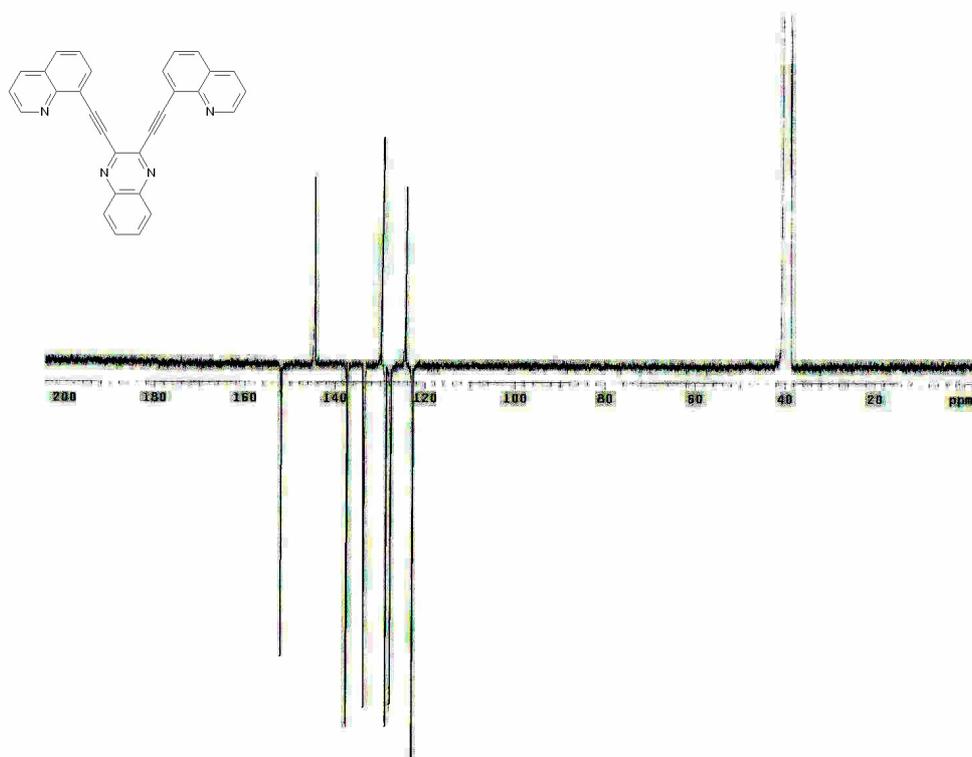
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **16c**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **16c**.

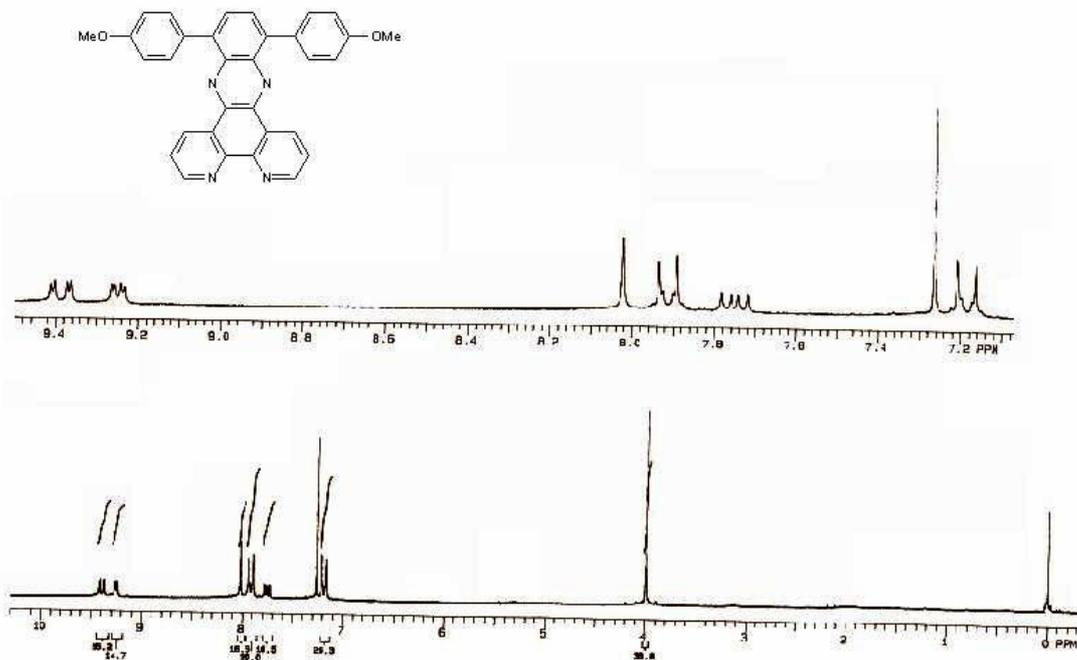
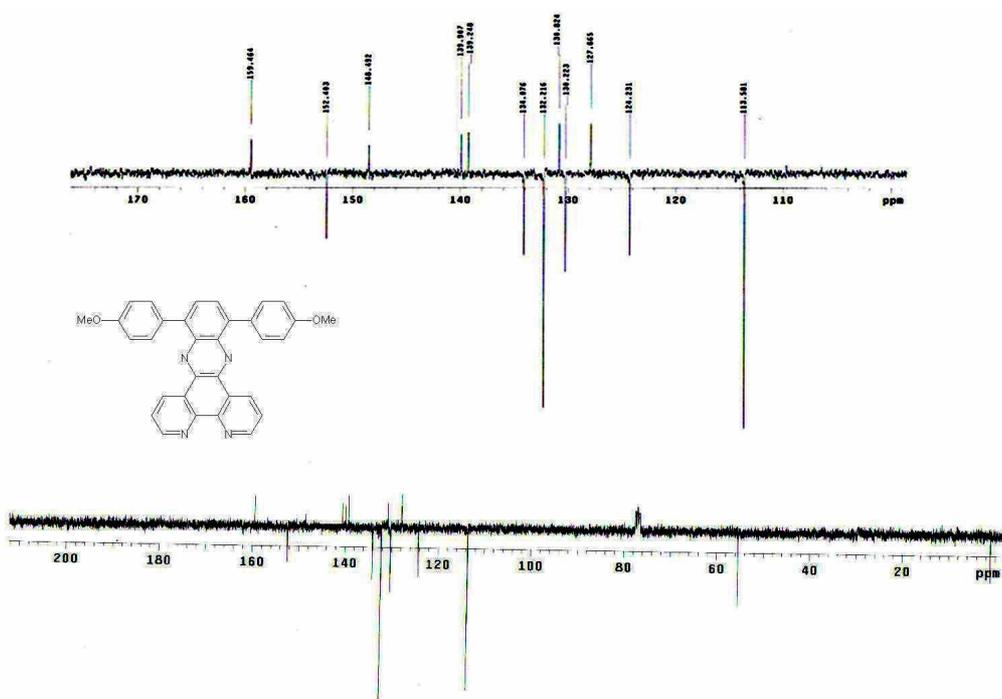
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **16d**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{DMSO-d}_6$ , 75 MHz) de **16d**.

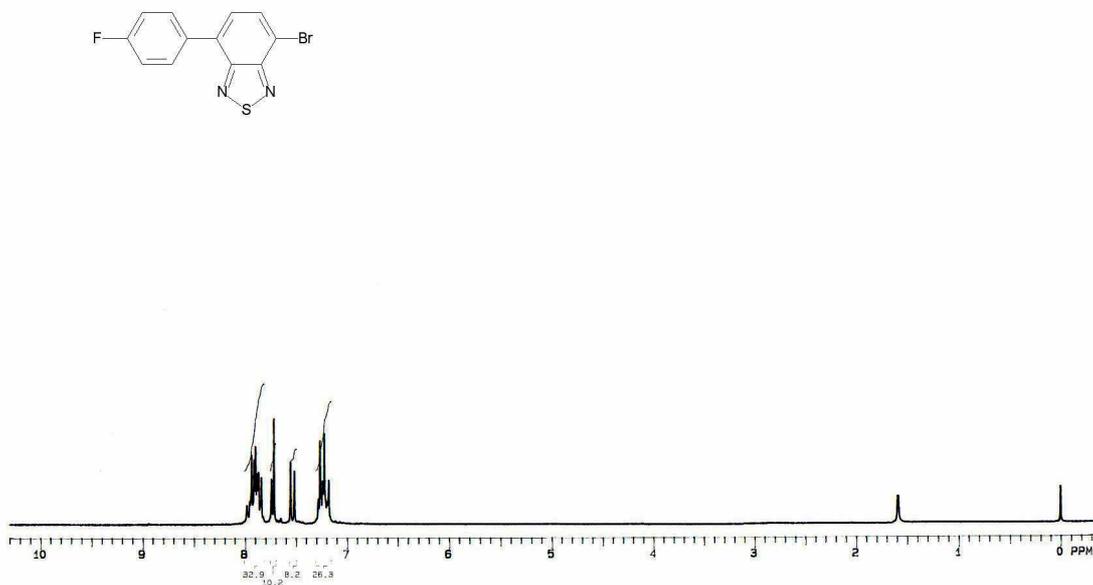
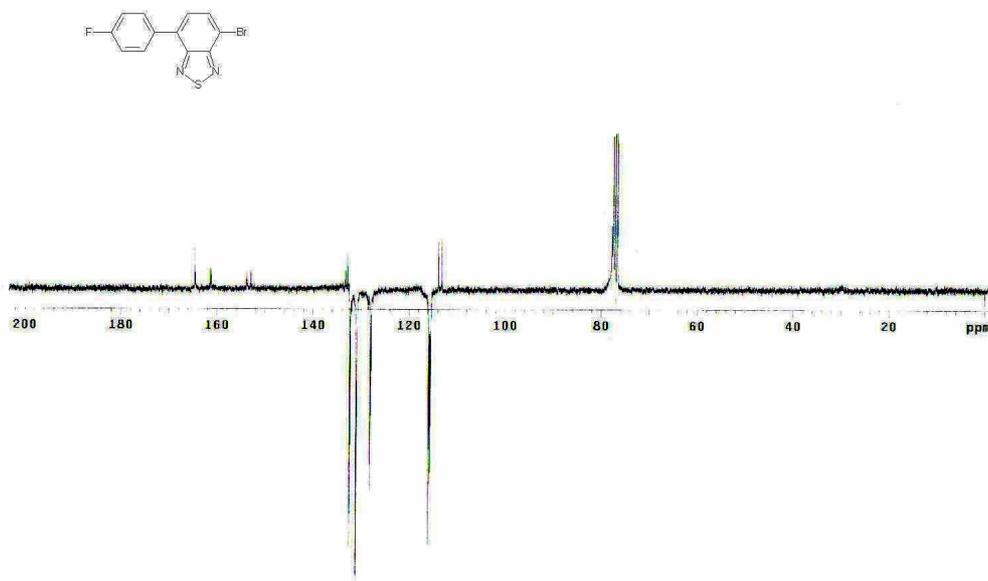
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de **22**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **22**.

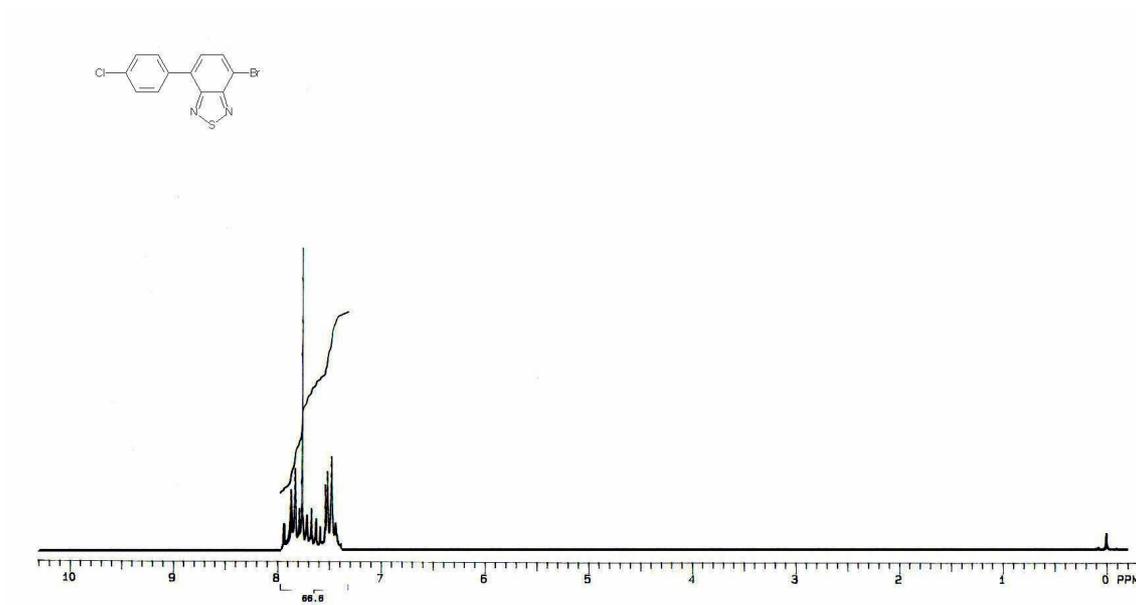
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **23**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **23**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) de **26**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) de **26**.

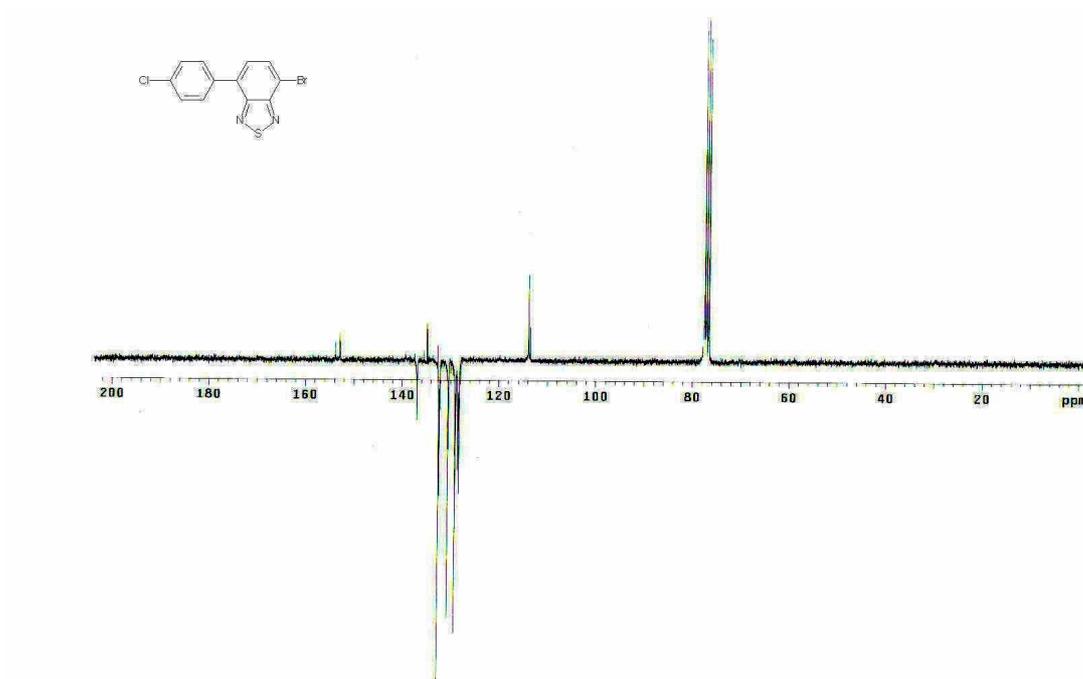
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de 27. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{DMSO-d}_6$ , 75 MHz) de 27.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **31**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **31**.

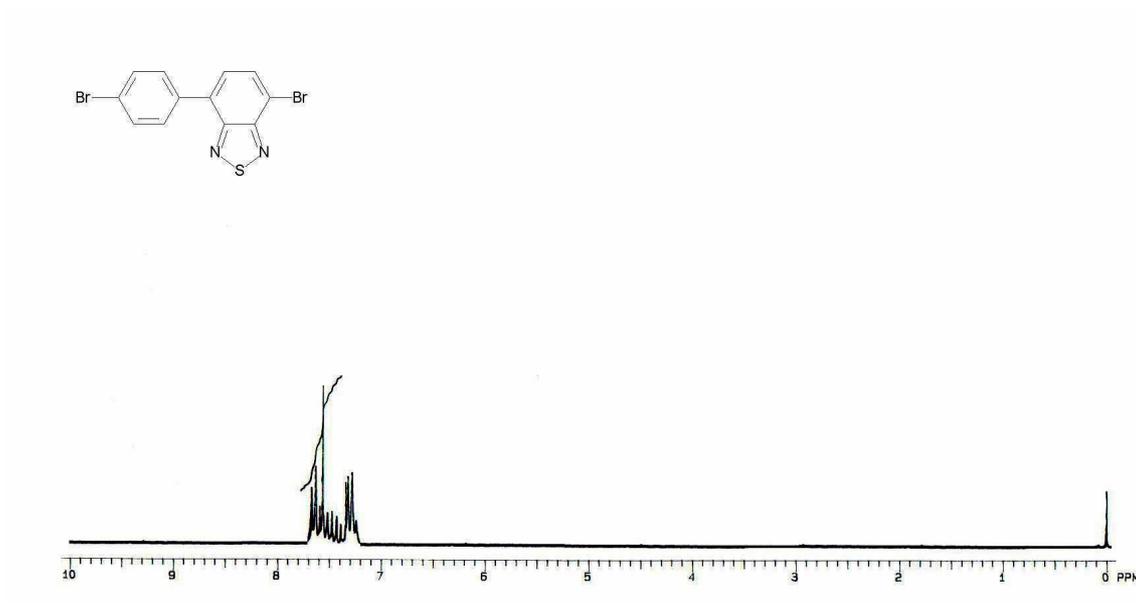
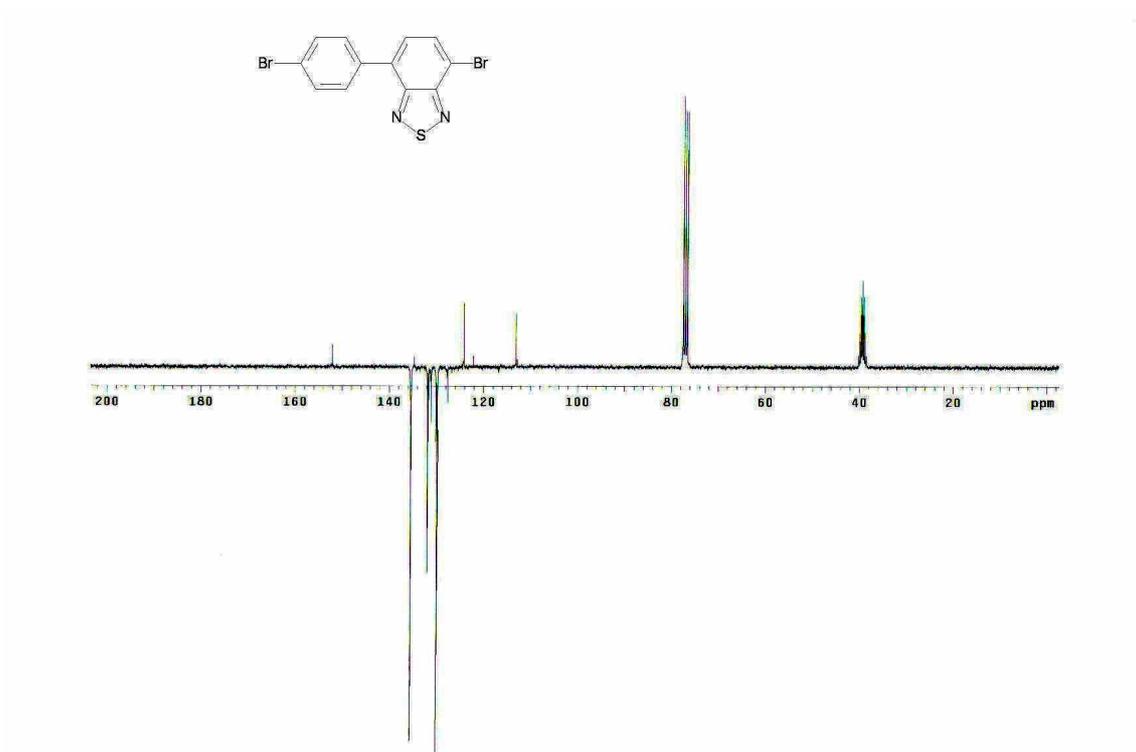
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10m**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **10m**.

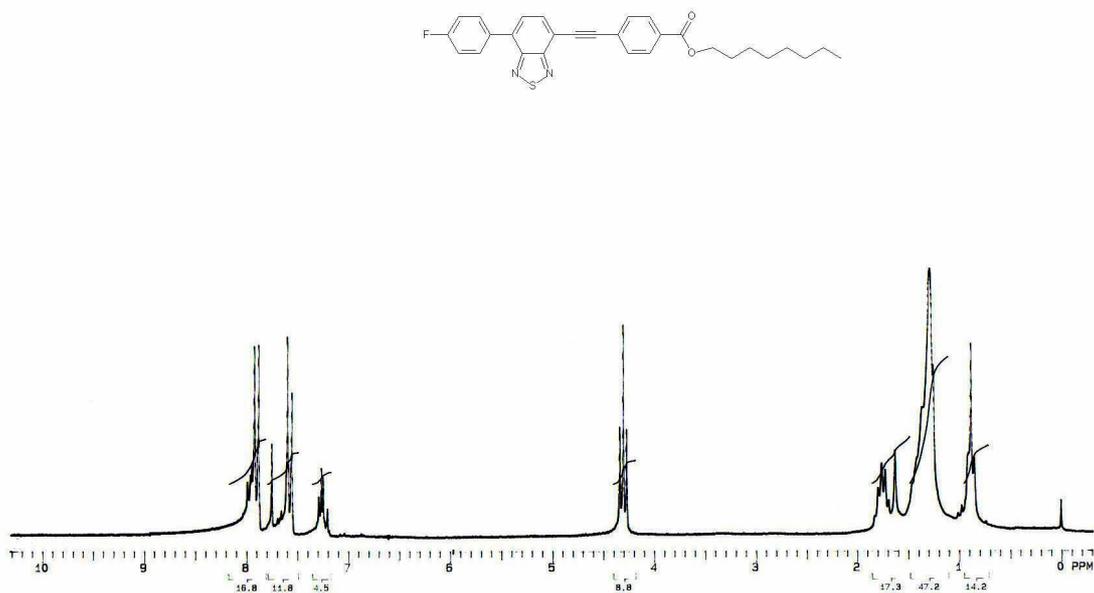
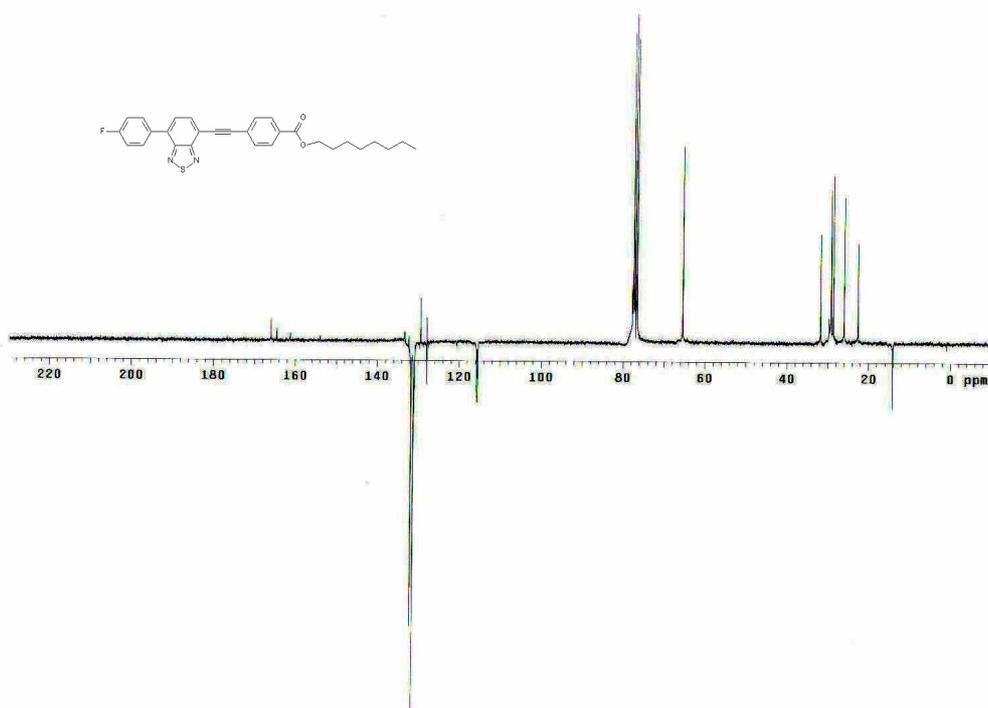


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10n**.



$^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de **10n**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10o**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ , 75 MHz) de **10o**.

Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de **10r**. $^{13}\text{C}$  RMN-APT ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de **10r**

## Referências

- <sup>1</sup> Abrams, B. L.; Holloway, P. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5783-5801.
- <sup>2</sup> *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Valeur, B. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, p. 5.
- <sup>3</sup> *Dicionário Internacional de Teologia do Novo Testamento*. Brown, C; Chown, G. (organizadores), 2<sup>a</sup> ed., São Paulo: Vida Nova, 2000, p. 2272.
- <sup>4</sup> Stokes, G. G. *Phil. Trans.* **1852**, *142*, 463-562.
- <sup>5</sup> Becquerel, E. *Annales de Chimie et Physique* **1842**, *9*, 257-322.
- <sup>6</sup> Perrin, F. *Tese de Doutorado* **1929**, Paris; *Annales de Physique* **1929**, *12*, 2252-2254.
- <sup>7</sup> Para detalhes ver: Nickel, B. *EPA Newsletter* **1996**, *58*, 9-38.
- <sup>8</sup> *Modern Molecular Photochemistry*. Turro, N. J. University Science Books, 1991.
- <sup>9</sup> (a) Lee, M. T.; Yen, C. K.; Yang, W. P.; Chen, H. H.; Liao, C. H.; Tsai, C. H.; Chen, C. H. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1241-1244. (b) Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248. (c) Shen, W. J.; Dodda, R.; Wu, C. C.; Wu, F. I.; Liu, T. H.; Chen, H. H.; Chen, C. H.; Shu, C. F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 930-934.
- <sup>10</sup> Sun, S.-S.; Lees, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8956-8967.
- <sup>11</sup> (a) Tonzola, C. J.; Alam, M. M.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13548-13558. (b) Cui, Y.; Zhang, X.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3824-3826. (c) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Wu, S. K.; Yan, Z. L.; Zhang, X. H. *Synth. Met.* **1999**, *105*, 141-144. (d) Kim, D. Y.; Lee, S. K.; Kim, J. L.; Kim, J. K.; Lee, H.; Cho, H. N.; Hong, S. I.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1707-1708.
- <sup>12</sup> (a) Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 579-589. (b) Yang, C. J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180-1196. (c) Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11172-11177. (d) Jegou, G.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7926-7928.
- <sup>13</sup> Vardeny, Z. V.; Heeger, A. J.; Dodabalapur, A. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 1-3.
- <sup>14</sup> <http://pt.wikipedia.org/wiki/Oled> - acessado em junho de 2006.
- <sup>15</sup> (a) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915. (b) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *65*, 3610-3616.
- <sup>16</sup> Para exemplos ver: (a) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573 e referências contidas. (b) Chen, C.-T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389-4400.
- <sup>17</sup> Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- <sup>18</sup> (a) Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632-643. (b) Hwu, J. R.; Chuang, K.-S.; Chuang, S. H.; Tsay, S.-C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1545-1548.
- <sup>19</sup> Fang, Q.; Xu, B.; Jiang, B.; Fu, H.; Chen, X.; Cao, A. *Chem. Commun.* **2005**, 1468-1470.
- <sup>20</sup> Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 957-965.
- <sup>21</sup> (a) Strukelj, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Miller, T. M.; Rothberg, L. J. *Science* **1995**, *67*, 1969-1972. (b) Wang, C.; Jung, G. Y.; Hua, Y.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Batsanov, A. S.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1167-1173. (c) Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughs, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793-2795.
- <sup>22</sup> (a) Chen, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1224-1226. (b) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y.-T.; Chuen, C.-H. *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 83-90. (c) Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Imaeda, K. *Chem. Commun.* **1997**, 1851-1852. (d) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791-6792.
- <sup>23</sup> Tomura, M.; Yamashita, Y. *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, *218*, 555-556.
- <sup>24</sup> Lee, Y.-S.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2609-2617.
- <sup>25</sup> Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808-3811.
- <sup>26</sup> (a) Kiebooms, R.; Hoogmartens, I.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4961-4969. (b) Hoogmartens, I.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Quattrochi, C.; Lazzaroni, R.; Bredas, J. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7347-7356.

- <sup>27</sup> (a) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448-3481. (b) Zerbi, G.; Magnoni, M. C.; Hoogmartens, I.; Kiebooms, R.; Carleer, R.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1027-1030.
- <sup>28</sup> Jenekhe, S. A. *Nature* **1986**, *322*, 345-347.
- <sup>29</sup> Suzuki, T.; Tsuji, T.; Okubo, T.; Okada, A.; Obana, Y.; Fukushima, T.; Miyashi, T.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8954-8960.
- <sup>30</sup> (a) Bangcuyo, C. G.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Synlett* **2004**, 169-172. (b) Zhang, X.; Gorohmaru, H.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901-1904. (c) Kohler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Gerhard, A.; Bassler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9457-9463. (d) Kitamura, C.; Saito, K.; Ouchi, M.; Yoneda, A.; Yamashita, Y. *J. Chem. Research-S* **2002**, 511-513.
- <sup>31</sup> (a) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570-578. (b) Geng, Y.; Chen, A. C. A.; Ou, J. J.; Chen, S. H.; Klubek, K.; Vaeth, K. M.; Tang, C. W. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4352-4360. (c) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573. (d) Cabanillas-Gonzalez, J.; Fox, A. M.; Hill, J.; Bradley, D. D. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4705-4710 (e) Kim, Y.; Cook, S.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4812-4818 (f) Aldred, M. P.; Eastwood, A. J.; Kelly, S. M.; Vlachos, P.; Contoret, A. E. A.; Farrar, S. R.; Mansoor, B.; O'Neill, M.; Tsoi, W. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4928-4936. (g) Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5032-5040 (h) Renner, M. W.; Barkigia, K. M.; Melamed, D.; Smith, K. M.; Fajer, J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5120-5121. (i) Ito, Y.; Miyake, T.; Hatano, S.; Shima, R.; Ohara, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880-11893. (j) Frey, G. L.; Reynolds, K. J.; Friend, R. H.; Cohen, H.; Feldman, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5998-6007. (k) Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1942-1943. (l) Huang, F.; Hou, L.; Wu, H.; Wang, X.; Shen, H.; Cao, W.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9845-9853 (m) Yan, H.; Lee, P.; Armstrong, N. R.; Graham, A.; Evmenenko, G. A.; Dutta, P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3172-3183. (n) Muller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhorn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature* **2003**, *421*, 829-833. (o) Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12890-12899. (p) Jorgensen, M.; Krebs, F. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6004-6017. (q) Sancho-Garcia, J. C.; Foden, C. L.; Grizzi, I.; Greczynski, G.; de Jong, M. P.; Salaneck, W. R.; Bredas, J. L.; Cornil, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5594-5599. (r) Karabunarliev, S.; Bittner, E. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10219-10225. (s) Dhanabalan, A.; van Dongen, J. L. J.; van Duren, J. K. J.; Janssen, H. M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2495-2501. (t) Bangcuyo, C. G.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7592-7594. (u) Jonforsen, M.; Johansson, T.; Inganas, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1638-1643. (v) Liu, M. S.; Jiang, X.; Liu, S.; Herguth, P.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3532-3538. (w) Huang, J.; Niu, Y.; Yang, W.; Mo, Y.; Yuan, M.; Cao, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6080-6082. (x) Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094-6100. (y) Bangcuyo, C. G.; Ellsworth, J. M.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2003**, *36*, 546-548.
- <sup>32</sup> (a) Yamamoto, T.; Fang, Q.; Morikita, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4262-4267. (b) Yang, R.; Tian, R.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7453-7460. (c) Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q.; Yong Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1211-1218. (d) Kim, J. S.; Ho, P. K. H.; Murphy, C. E.; Friend, R. H.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 2861-2871. (e) Banach, M. J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6079-6085. (f) Hou, Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6299-6305. (g) Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zhang, C.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 244-253. (h) Jukes, P. C.; Heriot, S. Y.; Sharp, J. S.; Jones, R. A. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2030-2032. (i) Yasuda, T.; Imase, T.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7378-7385. (j) Witker, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7636-7644. (k) Chiesa, M.; Burgi, L.; Kim, J. S.; Shikler, R.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 559-563. (l) Zhang, F. L.; Gadisa, A.; Inganas, O.; Svensson, M.; Andersson, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3906-3908. (m) Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1653-1655. (n) Yohannes, T.; Zhang, F.; Svensson, A.; Hummelen, J. C.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Thin Solid Films* **2004**, *449*, 152-157. (o) Muhlbacher, D.; Neugebauer, H.;

- Cravino, A.; Sariciftci, N. S.; van Duren, J. K. J.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *385*, 205-212. (p) Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709-712. (q) Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 255-262. (r) van Duren, J. K. J.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1587-1588. (s) Admassie, S.; Zhang, F.; Manoj, A. G.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 133-141. (t) Wu, W.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C. *Polymer* **2006**, *47*, 527-538. (u) Pai, C.-L.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Polymer* **2006**, *47*, 699-708. (v) Jayakannan, M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 251-261. (w) Jayakannan, M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2360-2372. (x) Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. S. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737-1750. (y) Li, F.; Solomesch, O.; Mackie, P. R.; Cupertino, D.; Tessler, N. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 013101.
- <sup>33</sup> (a) Skorda, K.; Papaefstathiou, G. S.; Vafiadis, A.; Lithoxidou, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Psycharis, V.; Bakalbassis, E.; Tangoulis, V.; Perlepes, S. P. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 53-64. (b) Papaefstathiou, G. S.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Vicente, R.; Gantis, A.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Bakalbassis, E. G. *J. of Solid State Chem.* **2001**, *159*, 371-378. (c) Whitehead, K. S.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 181-185. (d) Ritonga, M. T. S.; Sakurai, H.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9009-9013. (e) Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403*, 373-379. (f) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086. e referências citadas. (g) Luo, J.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 261103. (h) Xia, R. D.; Campoy-Quiles, M.; Heliotis, G.; Stavrinou, P.; Whitehead, K. S.; Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 274-278. (i) Lim, E.; Jung, B. J.; Shim, H. K. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 243-253.
- <sup>34</sup> Sandanayaka, A. S. D.; Matsukawa, K.; Ishi-i, T.; Mataka, S.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19995-20004.
- <sup>35</sup> (a) Karastatiris, P.; Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. K.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7867-7878. (b) Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C.-H.; Tao, Y.-T. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1860-1866. (c) Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553-1563.
- <sup>36</sup> (a) Starke, I.; Sarodnick, G.; Ovcharenko, V. V.; Pihlaja, K.; Kleinpeter, E. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6063-6078. (b) Zhao, Z.; Wisnoski, D. D.; Wolkenberg, S. E.; Leister, W. H.; Wang, Y.; Lindsley, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4873-4876.
- <sup>37</sup> (a) Sakurai, H.; Ritonga, M. T. S.; Shibatani, H.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2754-2762. (b) Suzuki, T.; Saito, M.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Tsuji, T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 329-333. (c) Komin, A. P.; Carmack, M. J. *Heterocyclic Chem.* **1976**, *13*, 13-22. (d) Aldakov, D.; Palacios, M. A.; Anzenbacher, P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5238-5241.
- <sup>38</sup> Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553-1563.
- <sup>39</sup> (a) Karastatiris, P.; Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7867-7878. (b) Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C. H.; Tao, Y.-T. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1860-1866.
- <sup>40</sup> (a) Yamamoto, T.; Sugiyama, K.; Kushida, T.; Inoue, T.; Kanbara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3930-3937. (b) Cui, Y.; Zhang, X.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3824-3826.
- <sup>41</sup> Mao, L. S.; Sakurai, H.; Hirao, T. *Synthesis* **2004**, 2535-2539.
- <sup>42</sup> Khan, M. S.; Al-Suti, M. K.; Al-Mandhary, M. R. A.; Ahrens, B.; Bjernemose, J. K.; Mahon, M. F.; Male, L.; Raithby, P. R.; Friend, R. H.; Köhler, A.; Wilson, J. S. *Dalton Trans.* **2003**, 65-73.
- <sup>43</sup> Miao, S. B.; Banguayo, C. G.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 661-665.
- <sup>44</sup> Choudhury, S. D.; Basu, S. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 736-739.
- <sup>45</sup> (a) DelBarrio, J. I.; Rebato, J. R.; Tablas, F. M. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6836. (b) Pavlopoulos, T. G. *Spectrochim. Acta A* **1987**, *43*, 715. (c) Grabowska, A. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 1113. (d) Hirata, Y.; Tanaka, I. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 568.
- <sup>46</sup> Dhar, S.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8876-8883.
- <sup>47</sup> Chewa, S.; Wang, P.; Wong, O.; Hong, Z.; He, M.; Zhang, R.; Kwong, H.; Tang, J.; Sun, S.; Lee, C. S.; Lee, S.-T. *Synth. Metals* **2006**, *156*, 185-189.

- <sup>48</sup> Roncali, J. *Chem Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
- <sup>49</sup> *Molecular Electronic Devices*; Carter, F. L., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1982.
- <sup>50</sup> Baigent, D. R.; Hamer, P. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2175.
- <sup>51</sup> Greeham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, *365*, 628.
- <sup>52</sup> (a) Lorcy, D.; Cava, M. P. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 562. (b) Musinanni, S.; Ferraris, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 172.
- <sup>53</sup> Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1251.
- <sup>54</sup> Kato, S.; Matsumoto, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Yamashita, Y.; Mataka, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2342-2343.
- <sup>55</sup> Zhang, X.; Gorohmaru, H.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901-1904.
- <sup>56</sup> Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Tanaka, S. *Tetrahedron* **1997**, *29*, 10169-10178.
- <sup>57</sup> Kitamura, C.; Saito, K.; Ouchi, M.; Yoneda, A.; Yamashita, Y. *J. Chem. Research-S* **2002**, 511-513.
- <sup>58</sup> (a) Sakurai, H.; Ritonga, M. T. S.; Shibatani, H.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2754-2762. (b) Ritonga, M. T. S.; Sakurai, H.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9009-9013.
- <sup>59</sup> Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Roe, M. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1737-1740.
- <sup>60</sup> (a) Suzuki, T. *Asahi Garasu Zaidan Josei Kenkyu Seika Hokoku* **1994**, 149-153. (b) Tomura, M.; Akhtaruzzaman, M.; Suzuki, K.; Yamashita, Y. *Acta Cryst. C: Crystal Structure Comm.* **2002**, *58*, o373-o375.
- <sup>61</sup> (a) Khaletskii, A. M.; Pesin, V. G.; Chi-Chun, C. *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **1956**, *106*, 88-91. *Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 13885c. (b) Hinsberg, O. *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 2895-2902. (c) Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handelsman, B.; Tull, R. J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2823-2829. (d) Komim, A. P.; Street, R. W.; Carmack, M. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2749-2752. (e) Bryce, M. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 2591-2593.
- <sup>62</sup> Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629-633.
- <sup>63</sup> Neto, B. A. D.; Lopes, A. S. *Espaço Química* **2004**, *1*, 16-19. Disponível gratuitamente no endereço: [http://www.iq.ufrgs.br/espaco\\_quimica/](http://www.iq.ufrgs.br/espaco_quimica/)
- <sup>64</sup> Pesin, V. G.; Khaletskii, A. M.; Chzi-chzhun, C. *J. Gen. Chem. (USSR), Engl. Transl.*, **1957**, *27*, 1648.
- <sup>65</sup> (a) Rosa, G. R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Synthesis* **2003**, 2894-2897. (b) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527-2571.
- <sup>66</sup> (a) Fang, Q.; Tanimoto, A.; Yamamoto, T. *Synth. Met.* **2005**, *73*, 150. (b) Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Brisset, H.; Akoudad, S.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2000**, 939-940.
- <sup>67</sup> Masui, K.; Mori, A.; Okano, K.; Takamura, K.; Kinoshita, M.; Ikeda, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2011-2014.
- <sup>68</sup> Velusamy, M.; Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Hsu, Y.-C.; Ho, K.-C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899-1902.
- <sup>69</sup> Ortiz, R. P.; Delgado, M. C. R.; Casado, J.; Hernández, V.; Kim, O.-K.; Woo, H. Y.; Navarrete, J. T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13363-13376.
- <sup>70</sup> Susumo, K. Duncan, T. V.; Thierien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5186-5195.
- <sup>71</sup> Shi, C.; Wu, Y.; Zeng, W.; Xie, Y.; Yang, K.; Cao, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1114-1125.
- <sup>72</sup> (a) Consorti, C. S.; Ebeling, G.; Rodembusch, F.; Stefani, V.; Livotto, P. R.; Rominger, F.; Quina, F. H.; Yihwa, C.; Dupont, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 530-536. (b) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527-2571.
- <sup>73</sup> Chen, X.; Wang, K.; Li, H.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 989-993.
- <sup>74</sup> Kato, S.-i.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi-i, T.; Mataka, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2303-2317.
- <sup>75</sup> (a) Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7813-7818. (b) Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 873-874.
- <sup>76</sup> Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2953-2958.
- <sup>77</sup> Masui, K.; Mori, A.; Okano, K.; Takamura, K.; Kinoshita, M.; Ikeda, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2011-2014.

- <sup>78</sup> (a) Pilgram, K. H. US 3577427, **1971**. (b) Vanelle, P.; Liegeois, C. T.; Meuche, J.; Maldonado, J.; Crozet, M. P. *Heterocycles* **1997**, *45*, 955-962.
- <sup>79</sup> Naef, R.; Balli, H. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2958-2973.
- <sup>80</sup> Corey, E. J.; Kühnle, F. N. M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8631.
- <sup>81</sup> (a) Mataka, S.; Eguchi, H.; Takahashi, K.; Hatta, T.; Tashiro, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3127-3131. (b) Mataka, S.; Ikezaki, Y.; Takahashi, K.; Torii, A.; Tashiro, M. *Heterocycles* **1992**, *33*, 791-800. (c) Dyachenko, E. K.; Pesin, V. G.; Papirnik, M. P. *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 421-424.
- <sup>82</sup> Jonas, R.; Prucher, H.; Wurziger, H. *Eur. J. Med. Chem.* **1993**, *28*, 141-148.
- <sup>83</sup> (a) Tsubata, Y.; Suzuki, T.; Miyashi, T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6749-6755. (b) Zibarev, A. V.; Miller, A. O. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *50*, 359-363.
- <sup>84</sup> (a) Ito, Y.; Kojima, Y.; Suginome, M.; Murakami, M. *Heterocycles* **1996**, *42*, 597-615. (b) Suzuki, T.; Okubo, T.; Okada, A.; Yamashita, Y.; Miyashi, T. *Heterocycles* **1993**, *35*, 395-406.
- <sup>85</sup> Prashad, M.; Liu, Y.; Repic, O. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2277-2279.
- <sup>86</sup> (a) Lee, G. H.; Youn, I. K.; Choi, E. B.; Lee, H. K.; Yon, G. H.; Yang, H. C.; Pak, C. S. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1263-1287. (b) Lee, G. H.; Lee, H. K.; Choi, E. B.; Kim, B. T.; Pak, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5607-5608. (c) Lee, G. H.; Choi, E. B.; Lee, E.; Pak, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4541-4542. (d) Lee, G. H.; Choi, E. B.; Lee, E.; Pak, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2195-2196.
- <sup>87</sup> Fan, X.; Zhang, X.; Zhang, Y. *Journal of Chem. Res.* **2005**, 21-22.
- <sup>88</sup> (a) Ganem, B.; Heinzman, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6801-6802. (b) McManis, J. S.; Ganem, B. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2041-2042. (c) Osby, J. O.; Heinzman, S. W.; Ganem, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 67-72.
- <sup>89</sup> Baird, D. B.; Baxter, I.; Cameron, D. W.; Phillips, W. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 31.
- <sup>90</sup> Ong, C. W.; Liao, S.-C.; Chang, T. H.; Hsu, H.-F. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3181-3185.
- <sup>91</sup> (a) Abrams, B. L.; Holloway, P. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5783-5801. (b) Glazer, E. C.; Magde, D.; Tor, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4190-4192 (c) Liu, Y.; Chouai, A.; Degtyareva, N. N.; Lutterman, D. A.; Dunbar, K. R.; Turro, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10796-10797. (d) Welter, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belsler, P.; Sonar, P.; Grimdale, A. C.; Mullen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4706-4718. (e) Bergman, S. D.; Gut, D.; Kol, M.; Sabatini, C.; Barbieri, A.; Barigelletti, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7943-7950. (f) Ramiro, P.; Garcia-Fresnadillo, D.; Orellana, G. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9478-9483. (g) Cai, P.; Li, M. X.; Duan, C. Y. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1011-1016. (h) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.
- <sup>92</sup> Wilton-Ely, J. D. E. T.; Pogorzelec, P. J.; Honarkhah, S. J.; Reid, D. H.; Tocher, D. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 2862-2874.
- <sup>93</sup> (a) Herberhold, M.; Hill, A. F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 323-336. (b) Herberhold, M.; Hill, A. F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 207-218. (c) Herberhold, M.; Hill, A. F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 195-206. (d) Herberhold, M.; Hill, A. F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 327-332. (e) Herberhold, M.; Hill, A. F. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 315-326. (f) Hill, A. F.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Herberhold, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 357-362.
- <sup>94</sup> Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Roe, M. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1737-1740.
- <sup>95</sup> Aldred, M. P.; Vlachos, P.; Dong, D.; Kitney, S. P.; Tsoi, W. C.; O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Liquid Crystals* **2005**, *32*, 951-965.
- <sup>96</sup> (a) Bellman, E.; Shaheen, S. E.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Grubbs, R. H.; Marder, S. R.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1668-1676. (b) Contoret, A. E. A.; Farrar, S. R.; Jackson, P. O.; May, L.; O'Neill, M.; Nicholls, J. E.; Kelly, S. M.; Richards, G. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 971-974. (c) Contoret, A. E. A.; Farrar, S. R.; O'Neill, M.; Nicholls, J. E.; Richards, G. J.; Kelly, S. M.; Hall, A. W. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1477-1487.
- <sup>97</sup> Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049-3051.
- <sup>98</sup> (a) Russowsky, D.; Neto, B. A. D. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2923-2926. (b) Russowsky, D.; Neto, B. A. D. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1437-1440.
- <sup>99</sup> Kanbara, T.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3464.