

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

William Gomes de Aguiar

**SÍNTESE DE NOVOS AGENTES FLUORESCENTES: HÍBRIDOS MOLECULARES  
DOADOR-ACEPTOR E LIGANTES CARBOXÍLICOS**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1559

D. 850

William Gomes de Aguiar

**SÍNTESE DE NOVOS AGENTES FLUORESCENTES: HÍBRIDOS MOLECULARES  
DOADOR-ACCEPTOR E LIGANTES CARBOXÍLICOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Luis Donnici

Coorientadora: Prof.a Dr<sup>a</sup>. Maria Helena Araujo

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

A282s Aguiar, William Gomes de.  
2023 Síntese de novos agentes fluorescentes [manuscrito] : híbridos moleculares doador-  
D acceptor e ligantes carboxílicos / William Gomes de Aguiar. 2023.  
170 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Claudio Luis Donnici.  
Coorientadora: Maria Helena de Araujo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 107-115.  
Anexos: f. 116-170.

1. Química orgânica – Teses. 2. Aminas – Teses. 3. Ligantes (Bioquímica) – Teses. 4. Ácidos carboxílicos – Teses. 5. Metais de terras raras – Teses. 6. Luminescência – Teses. 7. Polímeros conjugados – Teses. 8. Diodos emissores de luz – Teses. 9. Espectro infravermelho – Teses. 10. Espectroscopia de ressonância nuclear – Teses. 11. Espectroscopia de ultravioleta – Teses. 12. Cromatografia em camada fina – Teses. I. Donnici, Claudio Luis, Orientador. II. Araujo, Maria Helena de, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEX



"Síntese de Novos Agentes Fluorescentes: Híbridos Moleculares Doador-Aceptor e Ligantes Carboxílicos"

William Gomes de Aguiar

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador  
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo - Coorientadora  
UFMG

Profa. Lucienir Pains Duarte  
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Belo Horizonte, 14 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Luis Donnici, Professor do Magistério Superior**, em 15/07/2023, às 22:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 17/07/2023, às 09:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucienir Pains Duarte, Professora do Magistério Superior**, em 24/07/2023, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 24/07/2023, às 17:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2468900** e o código CRC **16516C2A**.

Referência: Processo nº 23072.243148/2023-93

SEI nº 2468900

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero agradecer a minha mãe, Vanuza, por mais uma vez me apoiar e dar condições para eu realizar a conclusão desta etapa que faz parte de um grande sonho.

Agradeço ao meu melhor amigo, Gilberto, por ter aparecido na minha vida, sua existência vem sendo fundamental para eu concluir objetivos como este. Obrigado por fazer cada segundo do meu dia ser uma eterna lembrança.

Agradeço ao meu grande amigo e “co-co-orientador”, Alexandre, pelas infinitas dicas relacionadas as atividades do laboratório, além dos vários suportes computacionais. Na mesma linha, agradeço as minhas amigas, Leila e Alix, que também fizeram parte da equipe suporte. Agradeço também os meus queridos amigos do laboratório, Cabral, Helcio, Davi e Eliza. Super obrigado pelo carinho de vocês.

Ao meu orientador, Claudio Donnici, pelos conhecimentos e experiência em Química, que foram importantes principalmente nesta reta final do trabalho. Assim, como agradeço a minha querida coorientadora, Mari, pelos sábios conselhos.

Agradeço a banca examinadora deste trabalho, Prof.a Lucienir e o Prof. Fabiano, pelas contribuições.

Aos docentes do Departamento de Química, à secretária da pós-graduação de Química da UFMG, as técnicas do Departamento de Química da UFMG responsáveis pelos laboratórios de RMN, Ivana, de infravermelho, Ana Cristina, e UV-Vis, Mirra. Assim como, a doutoranda, Ana Luísa, do GruTAm, pelos treinamentos nas técnicas de análise térmica e absorção na região do UV-Vis.

Por fim, agradeço a CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Muito obrigado a todas as pessoas que fizeram presentes para a conclusão desta importante fase.

## RESUMO

O presente trabalho relata a síntese de três híbridos moleculares **D-A** binários (**TF-CONH-Ar**) inéditos, formados pela condensação de aminas aromáticas fluorescentes, subunidade elétron-doadora (**Ar-NH-**, **D**), Ar = 9,9-di-hexil-9H-fluoreno, dibenzo[b,d]tiofeno e N-metil-9H-carbazol, e a subunidade elétron-aceptora,  $\beta$ -carboxitiofeno, (**TF-CO-**, **A**), com promissor potencial de emissão na região do infravermelho próximo. Também foram obtidos três ligantes orgânicos conjugados a base de ácidos carboxílicos aromáticos fluorescentes (**Ar-COOH**), (Ar = 9H-fluoreno, dibenzo[b,d]tiofeno e dibenzo[b,d]furano), promissores candidatos para atuarem como “antenas” em complexos de lantanídeos (III). Os três híbridos moleculares inéditos sintetizados, N-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (**5**), N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**6**) e N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**7**) mediante a condensação das subunidades doadoras (**D**), 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (**1**), 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**) e 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**3**), com a subunidade aceptora (**A**), cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**), apresentaram bom rendimento (63 a 81%). Com relação ao comportamento fotofísico das carboxamidas tiofênicas **5**, **6** e **7** observou-se duas bandas de emissão, sendo a primeira de alta intensidade localizada na região do violeta (373,9 a 421,0 nm) e a segunda de baixa intensidade localizada entre as regiões do laranja e vermelho (593,9 a 640,0 nm). Embora, a fotoluminescência não tenha sido observada na região do infravermelho próximo para os híbridos moleculares **D-A** binários inéditos sintetizados neste trabalho, esses são promissores candidatos fluoróforos na região NIR a partir da formação de híbridos poliméricos **D-A-D** ternários, utilizando como subunidade elétron-doadora o **EDOT**, 3,4-etilenodioxítiofeno. Os três ácidos carboxílicos aromáticos obtidos, ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (**8**), ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (**9**) e ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**10**), apresentaram rendimentos entre 28 e 77% e ótima solubilidade na maioria dos solventes comumente empregados em síntese, condição incomum para essa classe de ligantes conjugados. Assim, os ácidos **8**, **9** e **10** são importantes candidatos para síntese de complexos de lantanídeos (III) com boa solubilidade nos solventes empregados em processabilidade.

**Palavras-chave:** híbridos moleculares doador-aceptor; ligantes orgânicos conjugados. Fluoróforos; derivados de tiofeno; aminas aromáticas fluorescentes; ácidos carboxílicos aromáticos.

## ABSTRACT

This work reports the synthesis of three unprecedented **D-A** binary molecular hybrids (**TF-CONH-Ar**), formed by the condensation of fluorescent aromatic amines, an electron-donating subunit (**Ar-NH-**, **D**) - where Ar = 9,9-di-hexyl-9H-fluorene, dibenzo[b,d]thiophene, and N-methyl-9H-carbazole - and an electron-accepting subunit,  $\beta$ -carboxy-thiophene (**TF-CO-**, **A**), with a promising potential for emission in the near-infrared region. Three conjugated organic ligands based on fluorescent aromatic carboxylic acids (**Ar-COOH**) were also obtained (where Ar = 9H-fluorene, dibenzo[b,d]thiophene, and dibenzo[b,d]furan). These ligands are promising candidates to act as "antennas" in lanthanide (III) complexes. The three novel molecular hybrids synthesized, N-(9,9-di-hexyl-9H-fluoren-2-yl)thiophene-3-carboxamide (**5**), N-(dibenzo[b,d]thiophen-3-yl)thiophene-3-carboxamide (**6**), and N-(N-methyl-9H-carbazol-3-yl)thiophene-3-carboxamide (**7**), through the condensation of donor subunits (**D**), 2-amino-9,9-dihexyl-9H-fluorene (**1**), 3-aminodibenzo[b,d]thiophene (**2**), and 3-amino-N-methyl-9H-carbazole (**3**), with an acceptor subunit (**A**), thiophene-3-carbonyl chloride (**4**), exhibited good yields (63 to 81%). Regarding the photophysical behavior of the thiophene carboxamides **5**, **6**, and **7**, two emission bands were observed: the first, with high intensity, was in the violet region (373,9 to 421,0 nm), and the second, with low intensity, was located between the orange and red regions (593,9 to 640,0 nm). Although photoluminescence was not observed in the near-infrared region for the novel **D-A** molecular hybrids synthesized in this study, they are promising fluorophore candidates in the NIR region upon the formation of ternary **D-A-D** polymeric hybrids, using **EDOT** (3,4-ethylenedioxythiophene) as the electron-donating subunit. The three obtained aromatic carboxylic acids, 9H-fluorene-2-carboxylic acid (**8**), dibenzo[b,d]thiophene-2-carboxylic acid (**9**), and dibenzo[b,d]furan-2-carboxylic acid (**10**), showed yields between 28 and 77% and excellent solubility in most employed synthesis solvents, which is uncommon for this class of conjugated ligands. Thus, acids **8**, **9**, and **10** are important candidates for the synthesis of lanthanide (III) complexes with good solubility in the processing solvents.

**Keywords:** donor-acceptor molecular hybrids; conjugated organic ligands; Fluorophores; thiophene derivatives; aromatic fluorescent amines; aromatic carboxylic acids.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Displays de OLED <sup>7.a</sup> e OTFT <sup>8</sup> aplicados na tela do Samsung Galaxy Z Flip4 (tela dobrável), <sup>8.b</sup> no Apple Watch Series 8, <sup>8.c</sup> na televisão com novos conceitos (tela curva e vertical) apresentada na CES 2022 <sup>4.b</sup> (imagens superiores da esquerda para a direita); células fotovoltaicas instaladas nos tetos das estação-tubos de ônibus em Curitiba <sup>9</sup> (imagem inferior esquerda). ....	18
Figura 2: Interações luz-matéria e classificação das diferentes formas de luminescência. <sup>10</sup>	19
Figura 3: Diagrama de Jablonski. <sup>13</sup> .....	20
Figura 4: Estruturas moleculares de agentes fluorescentes clássicos: fluoresceína (I), rodamina (II), "BODIPY" (III), cianinas (IV) e derivados bifenílicos de alta fluorescência (V).	21
Figura 5: Valores de condutividade elétrica assumida pelos polímeros conjugados em comparação aos clássicos materiais. <sup>41</sup> .....	23
Figura 6: Dopagem oxidativa do poliacetileno. ....	24
Figura 7: Principais PICs investigados atualmente com suas respectivas datas de descoberta. ....	24
Figura 8: Diagrama de energia das bandas nos clássicos materiais (a) condutores (b) semicondutores e (c) isolantes. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; Eg: gap ou lacuna de energia. <sup>50</sup> .....	25
Figura 9: Estrutura eletrônica calculada para oligo- e politiofeno (adaptada). ....	25
Figura 10: Modelo de bandas de sóliton (a) positivo, (b) neutro e (c) negativo para o poli(trans-acetileno formados a partir da dopagem. <sup>49</sup> .....	26
Figura 11: Modelo de bandas de um polímero genérico nos estados neutro, no estado pôlaron e no estado bipôlaron (imagem superior, adaptada); Formação dos estados pôlaron, bipôlaron e duplo bipôlaron partindo do politiofeno (imagem inferior, adaptada). ....	27
Figura 12: Estrutura química dos corantes fluorescentes de (a) Martin Pope (Antraceno), (b) Burroughes (poli(p-fenilenovinileno)) e (C) Tang-VanSlyke (C.1) tris(quinolin-8-olato) de alumínio (III) e (C.2) N,N,N',N'-tetrakis(4-metilfenil)benzidina. ....	28
Figura 13: Principais matérias eletroluminescentes estudados atualmente. <sup>43</sup> .....	28
Figura 14: Estrutura química do tiofeno. <sup>56</sup> .....	29
Figura 15: Interconversão entre os confôrmeros planos sin e anti. ....	29
Figura 16: Tipos de regioregularidades de tiofenos $\beta$ -substituídos, onde H: Head (cabeça) e T: Tail (cauda), (imagem da esquerda); derivado politiofênico regioregular, HT-HT (imagem direita superior); derivado polimérico de tiofeno regioaleatório (imagem direita inferior). ....	30
Figura 17: Reação geral de acoplamento cruzado com formação de um dímero. <sup>56</sup> .....	31
Figura 18: Mecanismo de síntese química e eletroquímica para obtenção de polímeros a partir de heterocíclicos de 5 membros. <sup>61</sup> .....	32
Figura 19: Exemplos de estruturas poliméricas de politiofenos: (a) regioregular e (b) regioaleatória. ....	32
Figura 20: Estrutura química do PEDOT. ....	32
Figura 21: Nota de 50 euros irradiada sob luz UV, figuras em vermelho e verde obtidas a partir de compostos de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ . ....	33
Figura 22: $\text{Eu}^{3+}$ (vermelho), $\text{Tb}^{3+}$ (verde) e $\text{Tm}^{3+}$ (azul). <sup>70</sup> .....	34
Figura 23: Efeito Antena e transições de emissão em complexos de európio (III). <sup>67</sup> .....	34

Figura 24: Dispositivo de Kido <i>et al.</i> (imagem da esquerda, adaptada); Estrutura do $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ , PMPS (camada injetora de buracos) e PDB (camada de transporte de elétrons) (imagem da direita). <sup>71</sup> .....	35
Figura 25: Hibridização entre os orbitais HOMO-LUMO das subunidades D e A. ....	37
Figura 26: Estruturas químicas das principais subunidades elétron-doadoras (D) utilizadas para formação de híbridos moleculares D-A: derivados de trifenilamina e fenilênicos, derivados carbazólicos e bifenílicos e derivados (poli-)tiofênicos com substituintes elétron-doadores. ....	38
Figura 27: Estruturas moleculares das principais subunidades elétron-doadoras (A) em preparação de híbridos moleculares D-A: derivados dicetopirrol e isoindigo, diimidazóis e N-arilimidazóis perilênicos, derivados benzobistiadiazol, derivados tiofeno-imidas e tiofeno-carboxílicos.....	39
Figura 28: Mono- e bis-2-naftilesquaramidas com fluorescência no infravermelho próximo. ....	39
Figura 29: Estrutura química geral das carboxamidas tiofênicas com as unidades doadoras amino-aromáticas utilizadas destacadas em azul e as sub-unidadesceptoras destacadas em vermelho.....	40
Figura 30: Estrutura química de tiofeno-amidas aromáticas fluorescentes $\text{Tf-C=O-NAr}_2$ propostas. ....	40
Figura 31: Rota retrossintética de obtenção das aminas aromáticas, $\text{Ar-NH}_2$ . ....	42
Figura 32: Rota retrossintética de obtenção do cloreto de tiofeno-3-carbonila, $\text{TF-COCl}$ . ....	42
Figura 33: Estrutura química geral para os híbridos moleculares D-A binários. ....	43
Figura 34: Rota retrossintética para obtenção dos ácidos carboxílicos $\text{Ar-COOH}$ e (b) suas estruturas químicas. ....	43
Figura 35: Rota sintética para obtenção dos híbridos moleculares binários inéditos, $\text{TF-CONH-Ar}$ .....	47
Figura 36: Processo de preparação do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno ( $\text{FLU-2Hex-NH}_2$ , 1). ....	68
Figura 37: Processo de preparação do 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno ( $\text{DBT-NH}_2$ , 2). ....	74
Figura 38: Processo de preparação do 3-amino-N-metil-9H-carbazol ( $\text{CBZ-Me-NH}_2$ , 3). ....	79
Figura 39: Processo de preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila ( $\text{TF-COCl}$ , 4). ....	82
Figura 40: (a) Processo de síntese dos híbridos moleculares D-A binários ( $\text{TF-CONH-Ar}$ ) e (b) mecanismo geral para obtenção de amidas. ....	85
Figura 41: Estruturas de ressonância para uma carboxamida tiofênicagenerica com o grupamento amídico nas posições 2 e 3. ....	92
Figura 42: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos híbridos di-hexilfluorênico (5), dibenzotiofênico (6) e N-metilcarbazólico (7). $C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (DMSO). ....	93
Figura 43: Espectro de emissão por fotoluminescência dos híbridos di-hexilfluorênico (5), dibenzotiofênico (6) e N-metilcarbazólico (7). $C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (DMSO). ....	94
Figura 44: Processo de obtenção dos ácidos carboxílicos conjugados 8, 9 e 10 ( $\text{Ar-COOH}$ ). ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes com seus respectivos fornecedores.....	45
Tabela 2: Medidas fotofísicas de absorção e emissão dos híbridos moleculares D-A 5, 6 e 7. .....	91

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ar	Aromático
ATR	Reflectância Total Atenuada
BC	Banda de condução
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BV	Banda de valência
CCD	Cromatografia em camada delgada
D-A	Doador-acceptor
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
EO	Eletrônica Orgânica
$E_g$	Gap ou Lacuna de energia
GfK	<i>Growth from Knowledge</i>
HH	<i>Head-Head</i>
HT	<i>Head-Tail</i>
KBr	Brometo de potássio
TT	<i>Tail-Tail</i>
LABSTOP	Laboratório de Síntese e Transformação de Optoeletrônica
LASELORG	Laboratório de Síntese e Eletrossíntese Orgânica
LED	<i>Light Emitting Diodes</i>
OLED	<i>Organic Light Emitting Diodes</i>
OTFT	<i>Organic Thin Film Transistors</i>
PC	Polímeros conjugados
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
PL	Fotoluminescência
PV	<i>Photovoltaic devices</i>
RMN $^1\text{H}$	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
RMN $^{13}\text{C}$	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de absorção máximo
NIR	<i>Near Infrared</i>
NIRF	<i>Near Infrared Fluorophores</i>
$S_0$	Estado fundamental singleto
$S_n$	Enésimo estado excitado singleto
$T_n$	Enésimo estado excitado tripleto
UV	Ultravioleta

UV-Vis

Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1 Luminescência: Fluorescência e Eletroluminescência .....	19
1.2 Polímeros Conjugados.....	22
1.3 Polímeros conjugados condutores: “Metais Orgânicos” .....	23
1.4 Polímeros Conjugados Semicondutores: Corantes Eletroluminescentes e OLED's .....	27
1.5 Derivados Polítiofênicos.....	29
1.6 Complexos de Terras-raras com Ligantes Orgânicos .....	33
1.7 Fluoróforos na Região do Infravermelho Próximo .....	36
1.8 Sistemas Híbridos Doador-aceptores (D-A) .....	37
1.8.1 Aplicações de Híbridos Moleculares D-A em Polítiofenos e Derivados Eletroluminescentes .....	37
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	42
2.1 Objetivos Gerais .....	42
2.2 Objetivos Específicos.....	42
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	44
3.1 Equipamentos.....	44
3.2 Materiais e Métodos de Purificação .....	45
3.2.1 Reagentes e Solventes.....	45
3.2.2 Métodos de Purificações de Solventes e Reagentes .....	46
3.3 Métodos Sintéticos.....	47
3.3.1 Síntese dos Híbridos Moleculares Doadores-Aceptores Binários 5, 6 e 7 .....	47
3.3.1.1 Obtenção de Aminas Aromáticas 1, 2 e 3: unidades elétron-doadoras (ArNH-, D).....	48
3.3.1.1.1 Obtenção de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1) .....	48
3.3.1.1.1.1 Preparação de 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.1).....	48
3.3.1.1.1.2 Preparação de 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (1.2).....	49
3.3.1.1.1.3 Obtenção de 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (1) .....	50
3.3.1.1.2 Obtenção de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (2) .....	51
3.3.1.1.2.1 Preparação de 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.1.1) .....	51
3.3.1.1.2.2 Preparação do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.2) .....	52
3.3.1.1.2.3 Obtenção do 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (2) .....	53
3.3.1.1.3 Obtenção do 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3).....	54
3.3.1.1.3.1 Preparação do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (3.2) .....	54
3.3.1.1.3.2 Obtenção do 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3) .....	55

3.3.1.2 Obtenção do Cloreto de tiofeno-3-carbonila (4): Unidade elétron-aceptora (TF-CO-, A) .....	56
3.3.1.2.1 Preparação do Ácido tiofeno-3-carboxílico (4.2).....	56
3.3.1.2.2 Obtenção do Cloreto de tiofeno-3-carbonila (4).....	57
3.3.1.3 Síntese dos Híbridos Moleculares D-A binários – Acoplamento das Unidades D e A.....	58
3.3.1.3.1 Síntese do N-(9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2-il)tiofeno-3-carboxamida (5) .....	58
3.3.1.3.2 Síntese do N-(dibenzo[b,d]tiofeno-3-il)tiofeno-3-carboxamida (6) .....	59
3.3.1.3.3 Síntese do N-(N-metil-9H-carbozol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (7) .....	60
3.3.2 Obtenção dos Ligantes de Ácido Carboxílicos Aromáticos 8, 9 e 10.....	61
3.3.2.1 Obtenção do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8) .....	61
3.3.2.1.1 Preparação do 1-(fluoreno-2-il)etanona (8.1) .....	61
3.3.2.1.2 Método Geral para Obtenção de Ácidos Carboxílicos Aromáticos 8, 9 e 10 – Obtenção do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8) .....	62
3.3.2.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9).....	63
3.3.2.2.1 Preparação do 1-(dibenzo[b,d]tiofeno-2-il)etanona (9.1) .....	63
3.3.2.2.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9) .....	65
3.3.2.3 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10) .....	65
3.3.2.3.1 Preparação do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (10.1).....	65
3.3.2.3.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10).....	66
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>68</b>
4.1 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7 .....	68
4.1.1 Obtenção e Caracterização das Aminas Aromáticas 1, 2 e 3.....	68
4.1.1.1 Obtenção e Caracterização de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1) .....	68
4.1.1.1.1 Preparação e Caracterização Estrutural de 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.1) .....	68
4.1.1.1.2 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 2-nitro-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.2) .....	71
4.1.1.1.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1) .....	72
4.1.1.2 Obtenção e Caracterização de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (2) .....	74
4.1.1.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.1.1).....	75
4.1.1.2.2 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.2).....	76
4.1.1.2.3 Obtenção e Caracterização Espectrométrica de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (2) .....	77

4.1.1.3 Obtenção e Caracterização de 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3).....	79
4.1.1.3.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica de N-metil-3-nitro-9H-carbazol (3.2).....	79
4.1.1.3.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica de 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3).....	81
4.1.2 Obtenção de Cloreto de tiofeno-3-carbonila (4) e Caracterização Espectroscópica do precursor 4.2.....	82
4.1.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do Ácido de Tiofeno-3-carboxílico (4.2).....	83
4.1.2.2 Obtenção do Cloreto de Tiofeno-3-carbonila (4).....	84
4.1.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7.....	85
4.1.3.1 Síntese e Caracterização Espectroscópica do N-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (5).....	85
4.1.3.2 Síntese e Caracterização Espectrométrica do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (6).....	87
4.1.3.3 Síntese e Caracterização Espectroscópica do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (7).....	89
4.2 Caracterização Fotofísica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7 .....	91
4.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Ligantes Orgânicos Conjugados 8, 9 e 10 .....	95
4.3.1 Obtenção e Caracterização do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8).....	95
4.3.1.1 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do 1-(fluoren-2-il)etanona (8.1).....	95
4.3.1.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8).....	97
4.3.2 Obtenção e Caracterização do Ácido Dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9) .....	99
4.3.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (9.1) .....	99
4.3.2.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9).....	101
4.3.3 Obtenção e Caracterização do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10).....	102
4.3.3.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (10.1) .....	102
4.3.3.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10).....	104
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE: Espectros de RMN e IV .....</b>	<b>116</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A descoberta das propriedades ópticas e eletrônicas em pequenas moléculas e polímeros orgânicos conjugados, assim como a possibilidade de aplicação dessas substâncias em dispositivos eletrônicos nas décadas de 1970 e 1980, possibilitaram o nascimento da “Eletrônica Orgânica” (EO, em inglês, *Organic Electronics*) e o surgimento de um novo mercado de dispositivos tecnológicos baseados em materiais orgânicos.<sup>1,2</sup>

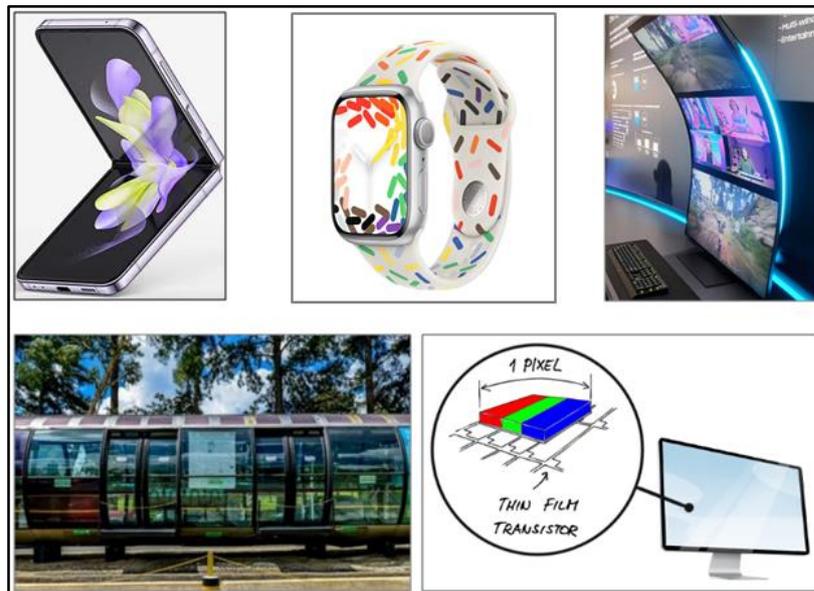
Segundo a IDTechEx, o recente mercado de dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos conjugados vem arrecadando anualmente no mundo um montante de R\$ 5 bilhões, com estimativas desse valor atingir R\$ 600 bilhões nos próximos 15 anos, sendo o Brasil responsável por R\$ 18 bilhões.<sup>3</sup> As diversas possibilidades de aplicações tecnológicas desses novos materiais em função de suas propriedades e de seus benefícios econômicos e ambientais têm movimentado vários países da Europa, Estados Unidos da América, Japão, Coreia e China a realizarem investimentos nesse novo setor da Eletrônica. Alguns países veem a EO como uma forma de reativar as suas economias. Em 2008, o Brasil a partir de investimentos do BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) passa a reconhecer a EO como uma promissora área tecnológica.<sup>4</sup>

De acordo com a CUPONATION, responsável por reunir as tendências de consumo de celulares, estimou-se que em 2022 fossem vendidos 6,5 bilhões de aparelhos celulares com displays de OLED (*Organic Light Emitting Diodes*, ou Diodos Orgânicos Emissores de Luz), aumento de 4,92% em relação a 2021.<sup>4.a</sup> Enquanto no segmento televisivo, a GfK (*Growth from Knowledge*) previu que 10,5 milhões de televisões com telas de OLED seriam comercializadas no ano de 2022, aumento de 5% em comparação a 2021.<sup>4.b</sup> Recentemente, o mercado global de telas OLED deverá ser avaliado em US \$ 48,81 bilhões até 2023, assim, há um enorme interesse no desenvolvimento e produção de materiais mais eficientes para estes dispositivos tecnológicos que movimentam bilhões de dólares em todo o mundo.<sup>5</sup>

Além das propriedades ópticas e eletrônicas, os compostos empregados na EO apresentam uma mecânica flexível que garantem as condições para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais modernos, inovadores, com novos designs e conceitos que não seriam possíveis utilizando os clássicos materiais inorgânicos da Eletrônica Convencional.<sup>6,7</sup> A compatibilidade de impressão em uma série de substratos (vidros transparentes, polímeros flexíveis)<sup>6</sup> e a extinção das “salas limpas” e sistemas de vácuo para fabricação de componentes eletrônicos<sup>3</sup> são outras importantes vantagens dos materiais aplicados à Eletrônica Orgânica.<sup>1,2</sup>

Nesse sentido, a busca por novos materiais mais apropriados vem sendo feita mediante processos de modificações estruturais realizadas por métodos sintéticos, assim como mudanças na arquitetura dos componentes e dos dispositivos eletrônicos.<sup>6</sup>

A Eletrônica Orgânica vem apresentando dia após dia o potencial de aplicação de suas entidades químicas (complexos organometálicos, polímeros conjugados) nos modernos dispositivos tecnológicos a partir dos magníficos displays de OLED<sup>7.a</sup> e transistores orgânicos de filme fino (OTFT, *Organic Thin Film Transistors*)<sup>8</sup> introduzidos nas telas das novas *smart TV*,<sup>4.b</sup> *smartphones*<sup>8.b</sup> e relógios,<sup>8.c</sup> células solares com corantes sensibilizadores (DSSC, *Dye Sensitized Solar Cells*)<sup>9</sup> (Figura 1).

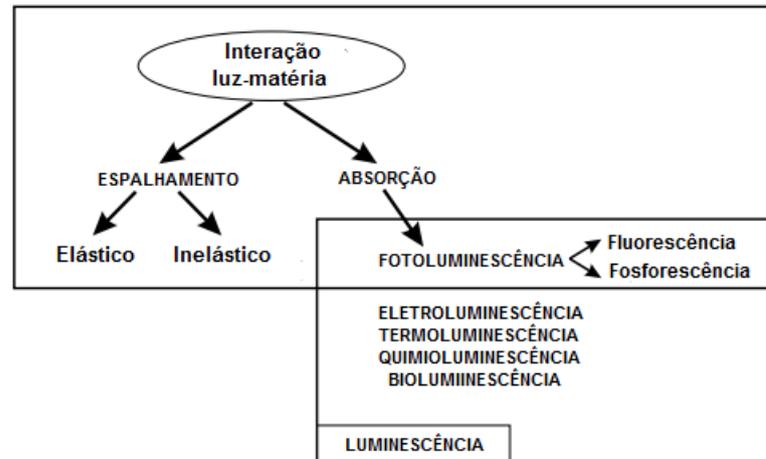


**Figura 1:** Displays de OLED<sup>7.a</sup> e OTFT<sup>8</sup> aplicados na tela do Samsung Galaxy Z Flip4 (tela dobrável),<sup>8.b</sup> no Apple Watch Series 8,<sup>8.c</sup> na televisão com novos conceitos (tela curva e vertical) apresentada na CES 2022<sup>4.b</sup> (imagens superiores da esquerda para a direita); células fotovoltaicas instaladas nos tetos das estação-tubos de ônibus em Curitiba<sup>9</sup> (imagem inferior esquerda).

Na verdade, os constituintes fundamentais e imprescindíveis utilizados nos dispositivos fotoeletrônicos das usuais e hipnotizantes telas dos nossos aparelhos celulares, smartphones, TVs de tela plana, e monitores computacionais de alta resolução destes conhecidos como *OLEDs*, são “corantes avançados” com propriedades especiais. No caso dos corantes tradicionais, as colorações observadas são relacionadas com os fenômenos de absorção e de emissão de luz que ocorrem na região visível do espectro eletromagnético. Porém, para estes novos “corantes avançados” atuais, em dispositivos fotoeletrônicos, a propriedade ainda mais específica é a fluorescência e a eletroluminescência, que serão brevemente discutidas a seguir.<sup>10</sup>

## 1.1 Luminescência: Fluorescência e Eletroluminescência

A luz pode interagir com a matéria a partir de dois fenômenos: i) espalhamento elástico ou inelástico e ii) absorção da radiação eletromagnética ao entrar em contato com a matéria.<sup>11</sup> Este último tipo de interação pode ser responsável pela ocorrência do processo de fotoluminescência, no entanto, o fenômeno de luminescência pode ser observado por meio de outras fontes de excitação do elétron, tais como as descritas na Figura 2.<sup>12</sup>



**Figura 2:** Interações luz-matéria e classificação das diferentes formas de luminescência.<sup>10</sup>

A luminescência recebe diferentes denominações de acordo com a fonte responsável pela excitação do elétron. Dentre os diferentes estímulos energéticos que o elétron pode receber para ocasionar sua transição eletrônica, destacam-se a fotoluminescência (absorção de radiação eletromagnética), eletroluminescência (passagem de corrente elétrica pelo material), quimiluminescência (geração de espécies excitadas através de reações químicas), bio-, mecano-, termo-, radio-luminescência, dentre outras.<sup>13</sup> Apesar destes diversos tipos de luminescência, no presente texto somente serão destacados a fotoluminescência e a eletroluminescência, devido à sua importância mais direta neste trabalho.

A luminescência corresponde a um fenômeno óptico, em que átomos ou moléculas emitem luz mediante o retorno do elétron do estado eletrônico excitado para o estado fundamental. A fotoluminescência em especial encontra-se subdividida em fluorescência e fosforescência, sendo estas diferenciadas quanto ao tempo necessário para o elétron retornar do estado excitado para o fundamental e quanto a conservação de seu número quântico de spin. Nessas condições, a fluorescência está relacionada a transição do elétron do estado excitado singleto para o estado fundamental (transição permitida), havendo conservação do seu número quântico de spin, tal decaimento apresenta um tempo de vida

na ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-7}$  s. A fosforescência, no entanto, exibe inversão do número quântico de spin do elétron (transição proibida), além de apresentar maior tempo de vida ( $10^{-6}$  a 1 s) para retornar ao estado fundamental partindo do estado excitado tripleto.<sup>10</sup>

As transições realizadas pelos elétrons encontram-se divididas em transições radiativas (absorção ou emissão de fóton) e as transições não-radiativas (não envolvem ganho ou perda de energia por parte do sistema via fóton). As transições não-radiativas apresentam-se subdivididas em conversão interna ( $S_n \rightarrow S_0$ ), cruzamento intersistemas (ou conversão externa,  $T_n \rightarrow S_0$ ) e relaxamento vibracional, tais transições eletrônicas são esquematizadas no “Diagrama de Jablonski” (ou diagrama das transições) Figura 3.<sup>13,14,15</sup>

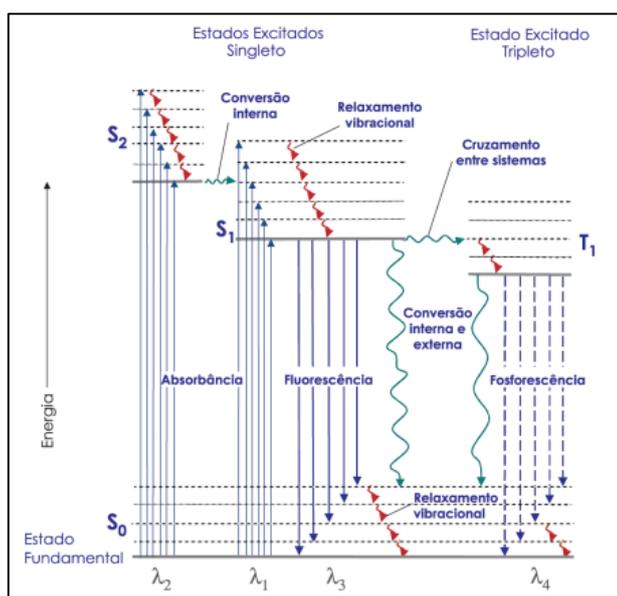
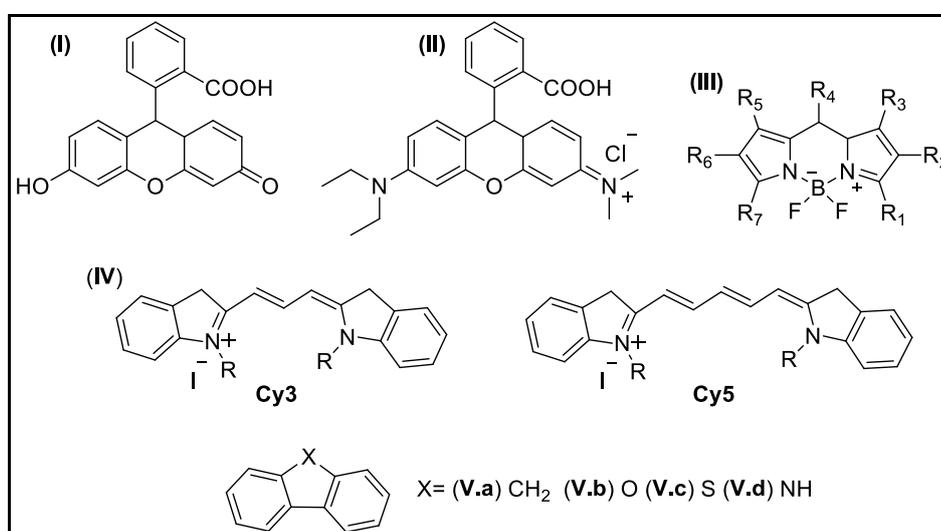


Figura 3: Diagrama de Jablonski.<sup>13</sup>

Os fenômenos de fotoluminescência em moléculas orgânicas devem-se a presença de grupos insaturados responsáveis pela absorção de luz na região do ultravioleta ou visível, esses são conhecidos como grupos cromóforos ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ ,  $NO_2$ ). Se um composto absorve a luz na região visível (400-800 nm), as moléculas passam para um estado excitado de maior energia, a subseqüentemente emissão de luz, que ocorre próximo à região visível, permitindo-se uma interação com a visão humana fazendo com que apareça a cor.

Como já citado, para os compostos fluorescentes, ditos fluoróforos, há absorção de energia em comprimento de onda na região do UV e emissão de energia em comprimentos de onda na região do visível ou, ainda mais especial e modernamente além do vermelho,<sup>16</sup> e de fato, existem muitas aplicações científicas e tecnológicas de grande importância da fluorescência, tais como: medicina, sensores químicos, marcação fluorescente, corantes, detectores biológicos, detecção de raios cósmicos e lâmpadas fluorescentes.<sup>17,18,19,20</sup>

Dentre os diversos tipos de compostos químicos fluorescentes sintéticos avançados de alta aplicabilidade podem destacar-se: nanopartículas inorgânicas, por exemplo, os “*quantum dots*” de seleneto de cádmio,<sup>21</sup> compostos de coordenação com lantanídeos,<sup>22</sup> os “*carbon dots*”. Ainda mais diretamente ligados a este trabalho, há os compostos orgânicos de alta conjugação usuais, a saber: fluoresceína (I), rodamina (II),<sup>23</sup> os derivados “BODIPY” (III),<sup>24</sup> as cianinas, Cy3 e Cy5 (IV),<sup>25,26</sup> e destacando-se também as unidades mais simples e altamente fluorescentes, tais como bifenilo (V), fluoreno (V.a), dibenzofurano (V.b), dibenzotiofeno (V.c) e carbazol (V.d) chamados de derivados bifenílicos em ponte (“*bridged biphenyl derivatives*”) que apresentam alta densidade eletrônica e proeminentes propriedades fluorescentes, Figura 4.



**Figura 4:** Estruturas moleculares de agentes fluorescentes clássicos: fluoresceína (I), rodamina (II), “BODIPY” (III), cianinas (IV) e derivados bifenílicos de alta fluorescência (V).

Observando-se as estruturas moleculares descritas na Figura 4, nota-se que algumas características estruturais são comuns, tais como: planaridade e rigidez de sistemas aromáticos e alta conjugação fazem com que os eventos de transição radiativa prevaleçam sobre as transições não-radiativas pois, há menor possibilidade de mudança conformacional e conseqüentemente menor transferência de energia por conversão interna, além disto estas estruturas possuem alta simetria e mostram espectros de absorção e fluorescência com bandas vibrônicas bem resolvidas, pois as transições não-radiativas se tornam menos propensas a ocorrer.<sup>27,28</sup>

Deve-se destacar que a partir da espectroscopia de fotoluminescência é possível determinar uma série de parâmetros ópticos associados aos fluoróforos (substâncias emissoras de luz), como por exemplo, o rendimento quântico ( $\Phi$ ) que está relacionado com a intensidade (brilho) da luz emitida. Matematicamente o rendimento quântico trata-se de uma razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos (Equação 1).

A aproximação do rendimento quântico de fluorescência a unidade (baixas transições não-radiativas) favorece aos fluoróforos maior brilho.<sup>29</sup>

$$\Phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + K_{nr}}, (0 \leq \Phi \leq 1)$$

**Equação 1:** Expressão matemática do rendimento quântico ( $\Phi$ ).

$\Gamma$ : Constante de velocidade para relaxação radiativa,

$K_{nr}$ : Constante de velocidade para relaxação não-radiativa.<sup>29</sup>

Como citado anteriormente para os modernos dispositivos fotoeletrônicos da área de Eletrônica Orgânica, a propriedade mais específica é a eletroluminescência, produção de radiações luminosas resultante da aplicação de um campo elétrico a um substrato. Estes corantes eletroluminescentes são imprescindíveis para o funcionamento destes aparatos tecnológicos modernos, tais como os OLEDs, e também para conversores de luz solar em eletricidade, os chamados dispositivos fotovoltaicos (PV, *Photovoltaic Devices*)<sup>30,31</sup> e DSSCs (*Dye Sensitized Solar Cells*, células solares com corantes sensibilizadores).<sup>32</sup>

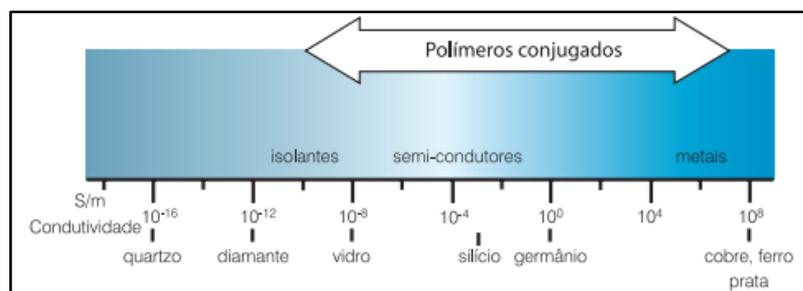
No final da década de 1980, Steven Van Slyke e Ching W. Tang, pesquisadores da Empresa Kodak, desenvolveram os princípios da chamada EO dos OLEDs, das células solares e as bases tecnológicas das inovações destes materiais que capturam e transformam a energia solar.<sup>33,34</sup> Pouco tempo depois, os cientistas Shogo Saito, Tetsuo Tsutsui e Chihaya Adachi pesquisadores do Centro de Química do Futuro, Divisão de Optoeletrônica e Fotônica da Universidade Kyushu descobriram uma nova geração de diodos emissores de luz com corantes orgânicos fluorescentes e foram responsáveis pelas maiores contribuições para a comercialização de OLEDs pela Sanyo, TDK e Pioneer, sendo atualmente muito ativos no desenvolvimento de OLEDs de alta eficiência.<sup>35,36</sup> Adicionalmente, em 1990, Burroughes, Bradley e Friend publicaram um outro trabalho fundamental para a evolução dos OLEDs: descobriram a eletroluminescência de um polímero conjugado permitindo a emissão de luz por eletroluminescência e o possível processamento do polímero com facilidade e robustez.<sup>37</sup>

## 1.2 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados (PCs) são substâncias artificiais contendo em sua estrutura química ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) alternadas,<sup>38</sup> responsáveis pelas propriedades elétricas e ópticas dessa moderna classe de materiais.<sup>39</sup> Essas macromoléculas ainda contam com as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros convencionais, como flexibilidade, moldagem, baixa densidade, transparência, baixo custo

de produção,<sup>40</sup> relativa facilidade de fabricação, além de demandarem poucos recursos tecnológicos.<sup>41</sup> Como resposta a tais características, os polímeros conjugados vêm demonstrando ampla aplicação nos aparatos tecnológicos modernos, como os displays de OLED, painéis fotovoltaicas, transistores, sensores, dentre outros.<sup>40</sup>

A facilidade em realizar modificações estruturais nos polímeros conjugados, a partir da introdução de grupos substituintes laterais, aumento da extensão da conjugação, ou por dopagem, possibilita esses materiais emitirem luz em diferentes comprimentos de onda,<sup>41</sup> assim como apresentarem condutividade elétrica desde valores assumidos pelos isolantes (vidro) até os clássicos condutores elétricos (metais) (Figura 5), tornando esses versáteis para aplicação nos dispositivos eletrônicos e ópticos.<sup>42</sup>



**Figura 5:** Valores de condutividade elétrica assumida pelos polímeros conjugados em comparação aos clássicos materiais.<sup>41</sup>

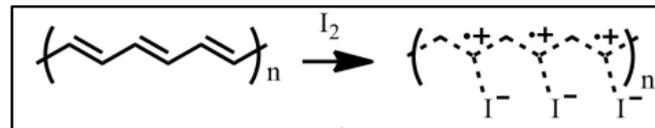
Em relação aos pontos negativos apresentados por esses materiais conjugados, destacam-se a baixa estabilidade química em relação aos semicondutores inorgânicos e organometálicos, além de apresentarem dificuldades de formação de filmes finos e de espessura uniforme devido a sua baixa solubilidade (empilhamento  $\pi$ ).<sup>43</sup>

Os polímeros sintéticos podem ser obtidos mediante reações de polimerização do tipo química ou eletroquímica, de forma que um mesmo monômero pode originar polímeros com propriedades elétricas, químicas e estados organizacionais diferentes dependendo do caminho reacional escolhido.<sup>44</sup>

### 1.3 Polímeros conjugados condutores: “Metais Orgânicos”

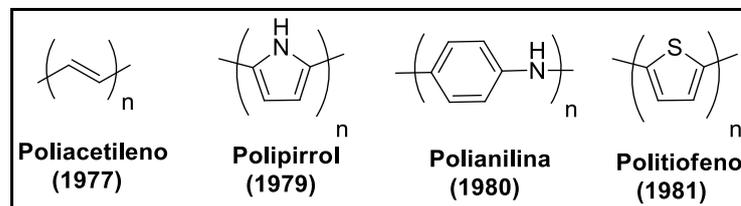
Em meados da década de 1970, o químico japonês Hideki Shirakawa descobriu propriedades semicondutoras em um polímero conjugado a base acetileno. Posteriormente, 1977, Shirakawa juntamente com o químico Alan G. MacDiarmid e o físico Alan J. Heeger realizaram a dopagem oxidativa do poliacetileno na presença de iodo (Figura 6) e descobriram o primeiro material orgânico condutor (condutividade próximo de  $5 \text{ S m}^{-1}$ ).<sup>45</sup>

Materiais como o poliacetileno dopado são conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores (PICs, em inglês *Intrinsically Conductive Polymer*) ou “metais sintéticos” (*synthetic metals*) por apresentarem propriedades semelhantes aos metais quando se encontram no estado dopado.<sup>46</sup> Frente às descobertas e as posteriores contribuições que essa nova classe de materiais trouxe para o nascimento e avanço da eletrônica orgânica os cientistas Shirakawa, MacDiarmid e Heeger foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2020.<sup>47</sup>



**Figura 6:** Dopagem oxidativa do poliacetileno.

Após as descobertas feitas por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger e o merecido reconhecimento por seus trabalhos a partir do prêmio máximo de química, várias novas famílias de polímeros conjugados foram desenvolvidas para aplicação em dispositivos eletrônicos e fotoeletrônicos. A Figura 7 apresenta as principais classes de polímeros conjugados condutores que vem sendo exaustivamente estudadas.<sup>38</sup>



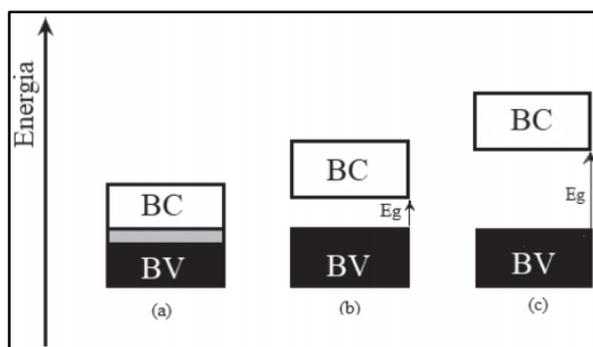
**Figura 7:** Principais PICs investigados atualmente com suas respectivas datas de descoberta.

A condutividade elétrica em um sólido está diretamente relacionada com o número de portadores de carga elétrica e sua capacidade de mobilidade pelo material. A mobilidade elétrica por sua vez, trata-se de uma função da cristalinidade, pureza e defeitos estruturais presentes no material sólido, ou seja, quanto maior for a cristalinidade e a pureza e menor for o número de defeitos presentes no sólido, maior será a mobilidade das cargas no interior desse.<sup>7</sup>

Os polímeros conjugados por mais que apresentem um número significativo de portadores de cargas (elétrons do sistema  $\pi$ ), esses materiais apresentam uma baixa mobilidade dos elétrons  $\pi$  em decorrência da alta desordem e alta reticulação das cadeias poliméricas (defeitos estruturais).<sup>7</sup> Nesse sentido, o sistema de elétrons  $\pi$  dos polímeros conjugados não é suficiente para promover uma condutividade elétrica no nível dos metais.<sup>48</sup>

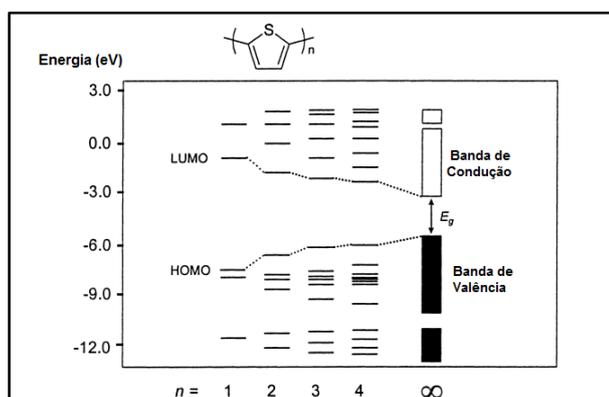
Dentre as medidas adotadas para melhorar a capacidade de condução elétrica nos materiais conjugados tem-se empregado o uso da dopagem redox (mais usual), processo aleatório e reversível de introdução de cargas na cadeia polimérica mediante reações de oxidação (dopagem tipo p, geração de cargas positivas) e reações de redução (dopagem tipo n, geração de cargas negativas).<sup>49</sup>

De forma análoga aos materiais isolantes, semicondutores e condutores clássicos, os polímeros conjugados podem ter seu comportamento elétrico representado e explicado pelo modelo de bandas de energia, Figura 8.<sup>50</sup>



**Figura 8:** Diagrama de energia das bandas nos clássicos materiais (a) condutores (b) semicondutores e (c) isolantes. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; Eg: gap ou lacuna de energia.<sup>50</sup>

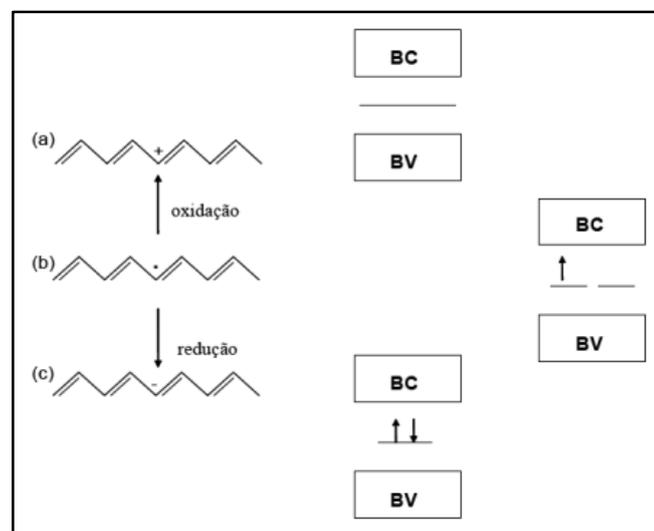
O conjunto de orbitais  $\pi$  ocupados de maior energia correspondem à banda de valência, e os orbitais  $\pi^*$  desocupados de menor energia, correspondem à banda de condução e a diferença energética entre estas bandas é chamada de lacuna de energia (band gap) do semicondutor ( $E_g$ ).<sup>51</sup> A região entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  é conhecida como Banda Proibida e conta com o gap ou lacuna de energia (band gap).<sup>52</sup> A formação de uma estrutura eletrônica de polímeros conjugados pode ser exemplificada pela macromolécula a base de tiofeno segundo a Figura 9 .



**Figura 9:** Estrutura eletrônica calculada para oligo- e politiofeno (adaptada).

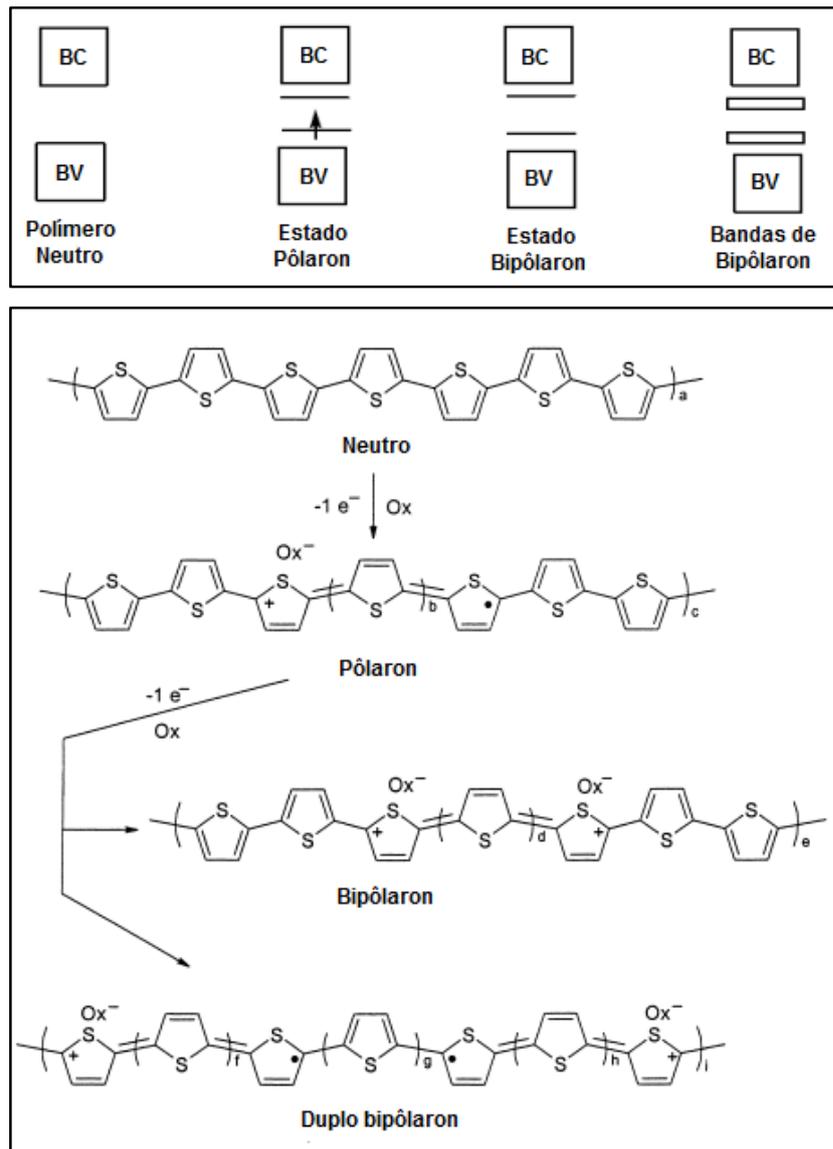
Novos modelos de banda foram desenvolvidos para explicar o mecanismo de condução nos polímeros conjugados, dado que os clássicos materiais apresentavam a condução exclusivamente a partir de elétrons desemparelhados (portadores de spin 1/2), e nos novos materiais também se observa a movimentação de elétrons emparelhados (portadores de spin nulo). Tais modelos resultam-se de defeitos estruturais (perda de elétrons) gerados durante a polimerização e/ou dopagem.<sup>49,53</sup>

No modelo de sóliton há a formação de estados fundamentais degenerados na região proibida, esse pode ser nulo (perda de um elétron, spin 1/2) ou carregado (originado do sóliton neutro mediante dopagem, spin nulo). Como representante clássico de modelo tem-se o poli(trans-acetileno), Figura 10.<sup>49,53</sup>



**Figura 10:** Modelo de bandas de sóliton (a) positivo, (b) neutro e (c) negativo para o poli(trans-acetileno) formados a partir da dopagem.<sup>49</sup>

No modelo de pôlaron e bipôlaron há a formação de estados fundamentais não-degenerados na região proibida. O estado pôlaron consiste na perda de 1 elétron (formação de um cátion radical), enquanto o estado bipôlaron refere-se a perda de um segundo elétron (formação de um bicátion), termodinamicamente não há a formação de dois pôlarons, ou seja, após a formação de um pôlaron sempre será seguida a formação de um bipôlaron. Heterociclos aromáticos como polipirrol<sup>49,53</sup> e tiofeno são representados por esse tipo de modelo de bandas, Figura 11.

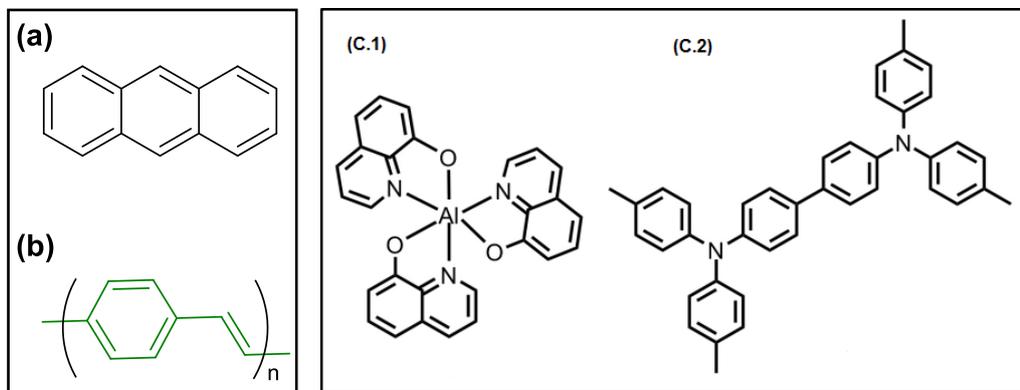


**Figura 11:** Modelo de bandas de um polímero genérico nos estados neutro, no estado pôlaron e no estado bipôlaron (imagem superior, adaptada); Formação dos estados pôlaron, bipôlaron e duplo bipôlaron partindo do politiofeno (imagem inferior, adaptada).

#### 1.4 Polímeros Conjugados Semicondutores: Corantes Eletroluminescentes e OLED's

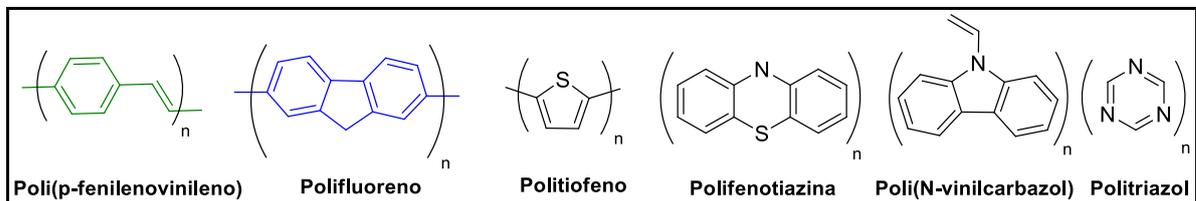
Em 1963 o físico-químico americano Martin Pope desenvolveu o primeiro LED orgânico da história, sendo a camada emissora constituída de cristal de antraceno, este apresentou baixa eficiência luminosa e alta tensão de operação, impossibilitando sua aplicação além de suspender as pesquisas nessa área por mais de duas décadas.<sup>54</sup> No ano de 1987 os cientistas Ching W. Tang e Steven VanSlyke da Eastman Kodak Company foram os responsáveis pelo desenvolvimento do primeiro OLED com potencial para aplicações em dispositivos tecnológicos. O LED de Tang e VanSlyke é composto por uma dupla camada de tris(quinolin-8-olato) de alumínio (III) e N,N,N',N'-tetrakis(4-

metilfenil)benzidina, apresentando boa luminosidade ( $> 1000 \text{ cd m}^{-2}$ ) operando em baixa tensão ( $< 10\text{V}$ ) e considerável eficiência luminosa de  $1,5 \text{ ln W}^{-1}$ , não podendo esquecer que esse OLED marca o nascimento da Eletrônica Orgânica e dos LEDs baseados em materiais orgânicos.<sup>55</sup> Em 1990 foi a vez do desenvolvimento do primeiro OLED baseado em polímeros semicondutores orgânicos conjugados pelas mãos de Burroughes e colaboradores. Esse PLED (*Polymer Light Emitting Diodes*) é constituído pelo poli(p-fenilenovinileno) e apresenta eletroluminescência de cor verde quando submetido a passagem de corrente elétrica.<sup>37</sup> A Figura 12 apresenta a estrutura química dos corantes fluorescentes empregados nos dispositivos emissores de luz desenvolvidos por Martin Pope, Tang-VanSlyke e Burroughes *et al.*



**Figura 12:** Estrutura química dos corantes fluorescentes de (a) Martin Pope (Antraceno), (b) Burroughes (poli(p-fenilenovinileno)) e (C) Tang-VanSlyke (C.1) tris(quinolin-8-olato) de alumínio (III) e (C.2) N,N,N',N'-tetrakis(4-metilfenil)benzidina.

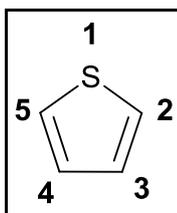
A Figura 13 apresenta as principais classes de materiais eletroluminescentes que vem sendo amplamente estudadas atualmente para fabricação de OLEDs, sendo elas os derivados de poli(p-fenilenovinileno), polifluoreno, politiofeno, polifenotiazina, poli(N-vinilcarbazol), e os derivados da polifenotiazina e politriazina.<sup>43</sup>



**Figura 13:** Principais matérias eletroluminescentes estudados atualmente.<sup>43</sup>

## 1.5 Derivados Politiofênicos

O tiofeno consiste em um anel heteroaromático de 5 membros (Figura 14), sendo na eletrônica orgânica as posições  $\beta$ - e  $\beta'$ - (3- e 4-, respectivamente) encontram-se reservadas para a introdução de grupos substituintes, enquanto as posições  $\alpha$ - e  $\alpha'$  (2- e 5-) são utilizadas para as reações de polimerização.<sup>56</sup>

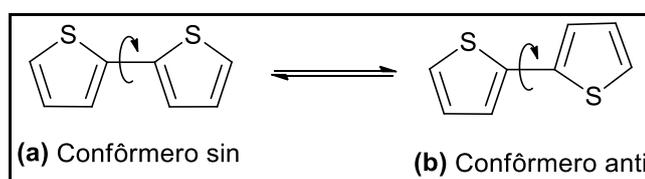


**Figura 14:** Estrutura química do tiofeno.<sup>56</sup>

Para a eletrônica orgânica, o tiofeno comporta-se como um importante bloco de construção (*building block*) para a confecção de dispositivos eletrônicos em resposta a suas múltiplas propriedades, como boa estabilidade e processabilidade na forma de solução, possibilidade de formação de polímeros regioregulares<sup>57</sup> e principalmente a capacidade de ajuste de suas propriedades eletrônicas, óptica e redox mediante a variação dos grupos substituintes.<sup>58</sup>

A facilidade de realizar substituições no anel de tiofeno permite a obtenção de uma classe de polímeros com possibilidade de emissão de luz em quase todo espectro do visível assim como na região do infravermelho próximo. Tal propriedade óptica torna os derivados politiofênicos importantes candidatos para aplicação em dispositivos eletrocromáticos e fotoeletrônicos.<sup>59</sup>

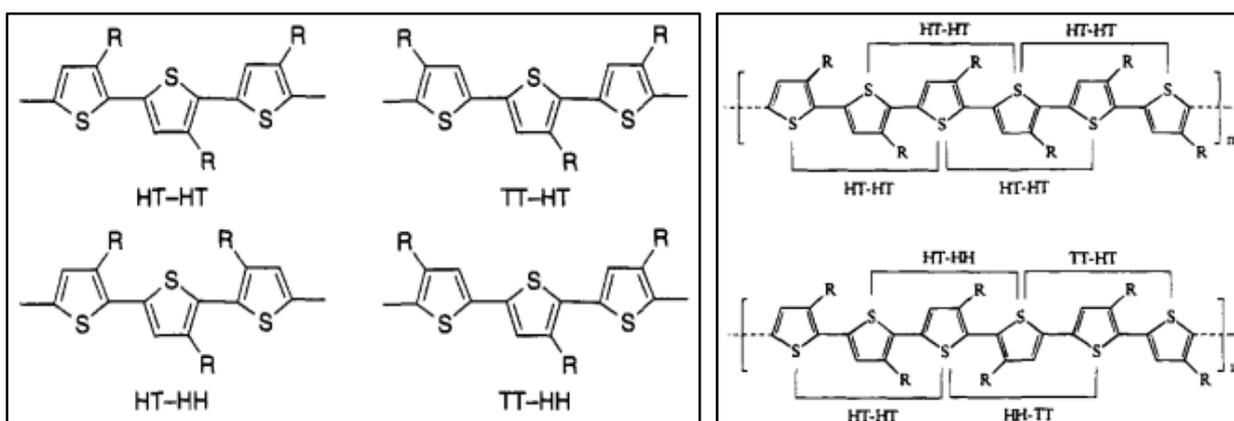
O politiofeno apresenta diferentes conformações em função da possibilidade de rotação livre entre as unidades de repetição que compõem a estrutura química do polímero. A remoção da planaridade entre anéis adjacentes causada pela rotação dos grupos é responsável pela redução da conjugação ao longo da matriz polimérica, ocasionando assim aumento do band gap. As conformações sin e anti representadas na Figura 15 apresentam sobreposição orbitalar  $p$  máxima, além de apresentarem pequena barreira de energia de interconversão, o que favorece os processos de mobilidade conformacional.<sup>56</sup>



**Figura 15:** Interconversão entre os confômeros planos sin e anti.

Andersson e colaboradores<sup>60</sup> demonstraram o efeito dos grupos substituintes introduzidos nas posições  $\beta$ - e/ou  $\beta'$ - na extensão da conjugação na cadeia polimérica. A interação estérica existente entre grupos laterais de unidades adjacentes forçam o polímero assumir a conformação planar do tipo anti, alterando-se assim a estrutura eletrônica do material e consequentemente suas propriedades.<sup>60</sup>

Assim como a introdução de grupos substituintes no tiofeno são responsáveis pela geração de sistemas politiofênicos com extensões de conjugação diferentes, a regioregularidade dessas macromoléculas também são responsáveis pelo comprimento da conjugação desses materiais. Neste sentido, o acoplamento entre três unidade tiofênicas  $\beta$ -substituídas gera derivados poliméricos com 4 regioregularidades diferentes (Figura 16). A regioregularidade do tipo HT-HH apresenta uma menor extensão de conjugação em relação as demais, devido a existência de impedimento estérico entre duas unidades alternadas, ocasionando assim a rotação desses grupos ao longo da matriz politiofênica.<sup>57</sup>

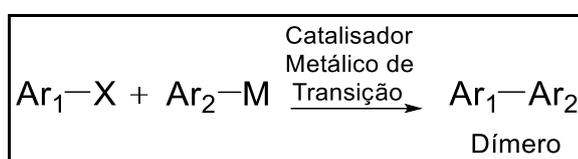


**Figura 16:** Tipos de regioregularidades de tiofenos  $\beta$ -substituídos, onde H: Head (cabeça) e T: Tail (cauda), (imagem da esquerda); derivado politiofênico regioregular, HT-HT (imagem direita superior); derivado polimérico de tiofeno regioleatatório (imagem direita inferior).

Várias outras estratégias podem ser empregadas de modo a obter polímeros de tiofeno com maior conjugação entre as unidades de repetição, como por exemplo, a formação de politiofenos partindo de oligômeros. A polimerização de oligotiofenos minimiza a possibilidade de formação de acoplamentos indesejados ( $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ ) restringindo-se a conjugação a cadeia principal. A explicação para este fato deve-se a maior estabilidade energética do cátion radical de um oligômero em relação ao monômero, o que possibilita a formação de uma macroestrutura com menores defeitos estruturais (maior grau de conjugação).<sup>61</sup>

Os oligotiofenos e politiofenos podem ser obtidos empregando-se metodologias de síntese química, como as clássicas reações de acoplamento cruzado (Kumada, Negishi, Suzuki, Stille, Ullmann, Heck) e métodos com oxidantes de haletos metálicos, ou a partir de eletrossíntese.<sup>44</sup>

As reações de acoplamento cruzado inicialmente empregadas para obtenção de poli(3-alkiltiofenos) com alta regioregularidade, apresenta de forma geral três etapas: a) reação de substituição no areno 1 ( $Ar_1$ ) por bons grupos abandonadores (Cl, Br, I, TfO); b) reação de substituição no areno 2 ( $Ar_2$ ) por compostos organometálicos ( $SnR_3$ ,  $B(OR)_3$ ,  $ZnR$ ,  $MgBr$ ) e c) acoplamento entre as unidades  $Ar_1$  e  $Ar_2$  substituídas na presença de catalisadores de metais de transição (paládio, níquel, outros), Figura 17.<sup>56</sup>

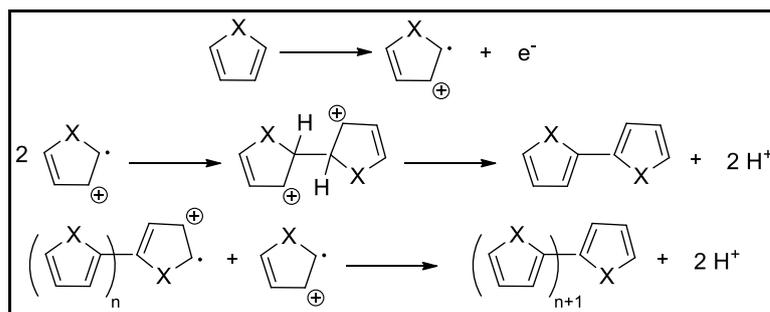


**Figura 17:** Reação geral de acoplamento cruzado com formação de um dímero.<sup>56</sup>

Paralelamente as reações de acoplamento cruzado, são empregados os métodos químicos de oxidação radicalar a partir de haletos metálicos como agentes de iniciação, sendo o sal de cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) o mais empregado nesse tipo de reação. Essa metodologia caracteriza-se por ser simples, rápida, eficiente e com possibilidade de aplicação para formação de copolímeros. Dentre as desvantagens desse tipo de reação, destaca-se a formação de polímeros com defeitos regioquímicos responsável pelo aumento do band gap, prejudicando assim as propriedades ópticas e elétricas do material.<sup>44</sup>

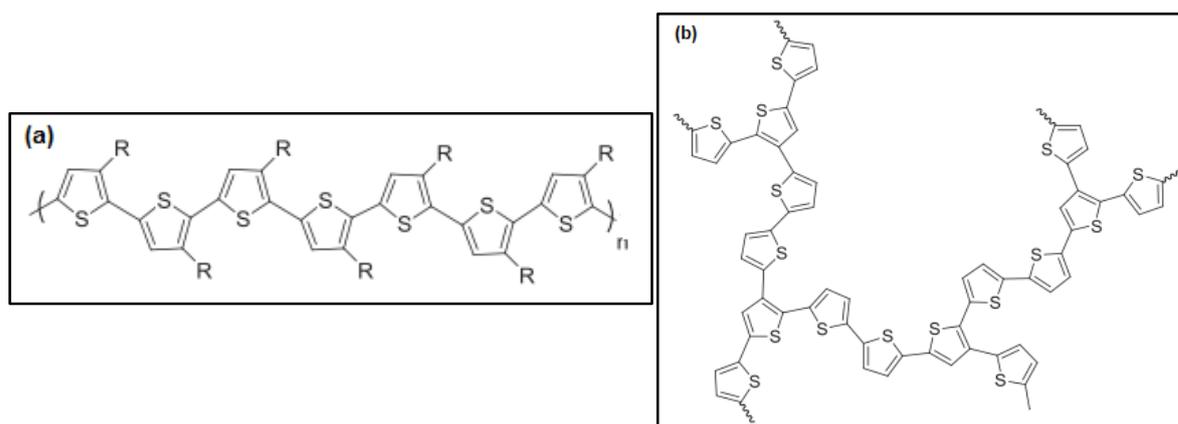
A síntese eletroquímica de oligômeros e polímeros segue uma reação de oxidação radicalar do monômero na superfície de um eletrodo de uma célula convencional. Nesse tipo de síntese é possível realizar a formação de homopolímeros não-dopados e dopados, copolímeros, além da possibilidade de obter polímeros com diferentes propriedades a partir do controle dos parâmetros de síntese: concentração do monômero, tipo e concentração do eletrólito, etc. Dentre as técnicas de eletropolimerização destacam-se as técnicas de voltametria cíclica (VC), cronopotenciometria e cronoamperometria.<sup>44</sup>

As reações química e eletroquímicas de oxidação radicalar em compostos heterocíclicos de 5 membros, seguem um mecanismo composto por três etapas: i) formação do cátion-radical com perda da aromaticidade; ii) acoplamento entre 2 cátion-radicais com restauração da aromaticidade após a saída de 2 prótons; e iii) propagação de novos acoplamentos, Figura 18.<sup>61</sup>



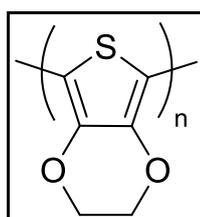
**Figura 18:** Mecanismo de síntese química e eletroquímica para obtenção de polímeros a partir de heterocíclicos de 5 membros.<sup>61</sup>

As reações de polimerização de derivados tiofeno pode originar diferentes estruturas, como por exemplo, as cadeias regioregulares do tipo cabeça-cauda (HT) com elevada conjugação entre as unidades monoméricas,<sup>62</sup> e as matrizes poliméricas com alta deformação estrutural ocasionadas por acoplamentos indesejados ( $\alpha$ - $\beta$ ), proporcionando alargamento do band gap, Figura 19.<sup>63</sup>



**Figura 19:** Exemplos de estruturas poliméricas de politiofenos: (a) regioregular e (b) regioaleatória.

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno), **PEDOT**, **Figura 20**, foi desenvolvido em meados de 1980 com o objetivo de evitar os acoplamentos do tipo  $\alpha$ - $\beta$  e  $\beta$ - $\beta$  e hoje é considerado um dos principais *building block* da Eletrônica Orgânica para desenvolvimento de dispositivos fotoeletrônicos e eletrônicos devido a suas incríveis propriedades de condução elétrica ( $2,0 \times 10^4 \text{ s m}^{-1}$ ), boa estabilidade<sup>64</sup> e capacidade de formação de copolímeros **D-A** com baixo band gap ( $\leq 1,0 \text{ eV}$ ).<sup>65</sup>



**Figura 20:** Estrutura química do PEDOT.

Como citado acima, a luminescência de grande aplicabilidade também pode ser observada em compostos inorgânicos, como exemplificado pelos sais por alguns derivados de terras-raras.<sup>10</sup>

## 1.6 Complexos de Terras-raras com Ligantes Orgânicos

Os séculos XVIII e XIX foram marcados pela descoberta de vários elementos químicos metálicos que ficaram conhecidos como lantanídeos ou terras-raras, são eles os lantânio (La, 57), cério (Ce, 58), praseodímio (Pr, 59), neodímio (Nd, 60), promécio (Pm, 61), samário (Sm, 62), európio (Eu, 63), gadolínio (Gd, 64), térbio (Tb, 65), disprósio (Dy, 66), hólmio (Ho, 67), érbio (Er, 68), túlio (Tm, 69), itérbio (Yb, 70), lutécio (Lu, 71), ítrio (Y, 39) e escândio (Sc, 21).<sup>66</sup>

Os lantanídeos apresentam características químicas semelhantes, como por exemplo, a formação de íons trivalentes estáveis ( $\text{Ln}^{3+}$ ,  $[\text{Xe}] 4f^n$ ,  $n=0-14$ ), no entanto, esses elementos exibem diferenças em suas propriedades físicas (magnetismo, luminescência), o que tornam esses materiais interessantes para aplicações tecnológicas.<sup>67</sup> Devido às suas propriedades os complexos contendo íons trivalentes de lantanídeos despertam o interesse gerando-se trabalhos de grande valor científico e tecnológico, pois, apresentam grande aplicabilidade em diversas áreas (Figura 21).<sup>68,22,69</sup>



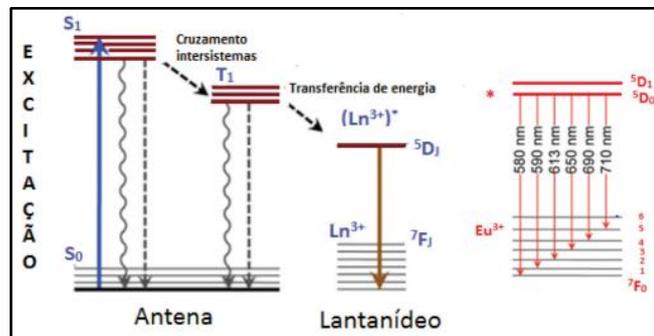
**Figura 21:** Nota de 50 euros irradiada sob luz UV, figuras em vermelho e verde obtidas a partir de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

Destaca-se para estes complexos as altas intensidades de luminescência, em cor característica de cada lantanídeo devido às transições eletrônicas responsáveis pelas cores serem atômicas, assim sendo o európio é vermelho, o samário é laranja, o disprósio é amarelo, o térbio é verde e o túlio é azul, Figura 12.<sup>70</sup>



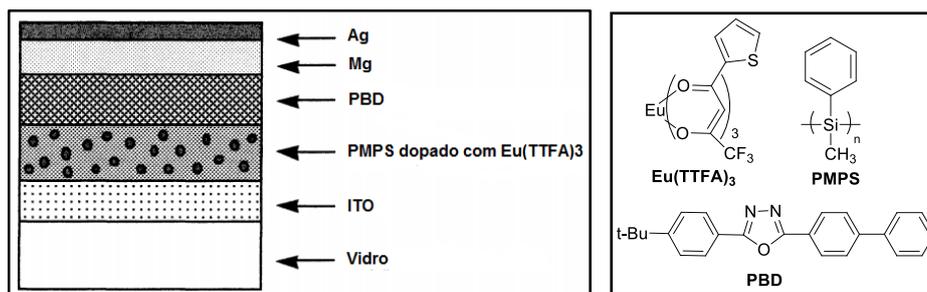
**Figura 22:**  $\text{Eu}^{3+}$  (vermelho),  $\text{Tb}^{3+}$  (verde) e  $\text{Tm}^{3+}$  (azul).<sup>70</sup>

O efeito antena consiste em um processo de transferência de energia intramolecular de um composto orgânico para íons de terras-raras ( $\text{Ln}^{3+}$ ) de modo a aprimorar suas propriedades ópticas. O mecanismo de transferência energética inicia-se com a excitação do elétron do ligante orgânico do estado fundamental singleto para o primeiro estado excitado singleto ( $S \rightarrow S_1$ ), o elétron então passa por um cruzamento intersistemas ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) e transfere a energia para o estado excitado de menor energia do centro metálico ( $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ ), onde este por sua vez devolve a energia para o meio ( ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ ) (Figura 23) na forma de luz, com cor característica e agora com alta eficiência luminosa, tornando-se assim potenciais candidatos para aplicação em dispositivos luminescentes.<sup>66</sup>



**Figura 23:** Efeito Antena e transições de emissão em complexos de európio (III).<sup>67</sup>

Kido e colaboradores<sup>71</sup> foram os responsáveis pelo desenvolvimento dos primeiros dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos de terras-raras contendo ligantes orgânicos conjugados. Em 1991 esses pesquisadores desenvolveram um dispositivo contendo uma camada de poli(metilfenilsilano) (PMPS) dopada com 20% em peso de um complexo de európio-( $\beta$ -dicetona), európio(III)-tris-(tiofenil-2-trifluoroacetato)  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ , que exibiu eletroluminescência no vermelho em baixa tensão de acionamento (18 volts). Apesar do baixo valor do potencial elétrico requerido para o funcionamento do equipamento, os cientistas verificaram baixa luminescência ( $0,3 \text{ cd m}^{-2}$ ) do filme emissor, a qual atribuíram a pequena intensidade luminosa à configuração da célula desenvolvida (Figura 24).



**Figura 24:** Dispositivo de Kido *et al.* (imagem da esquerda, adaptada); Estrutura do  $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ , PMPS (camada injetora de buracos) e PDB (camada de transporte de elétrons) (imagem da direita).<sup>71</sup>

Após as descobertas de Kido *et al.*, vários novos complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos de  $\beta$ -dicetona (ou 1,3-dicetona) foram desenvolvidos, sendo até hoje a classe de ligantes mais estudadas nessa área. No entanto, os complexos de  $\beta$ -dicetona apresentam baixa estabilidade luminosa e térmica, o que dificulta sua aplicação em dispositivos ópticos.<sup>72</sup>

Como alternativa a baixa estabilidade de trabalho oferecida pelas 1,3-dicetonas, os ligantes carboxilados aromáticos veem apresentando-se como promissores candidatos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes em função de suas propriedades, como facilidade de coordenação com íons trivalentes de terras-raras e apresentam alta energia do estado excitado tripleto, o que tornam excelentes “antenas” para sensibilização de luminescência de diferentes  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>73</sup> Além das características dos ligantes, os complexos de carboxilatos de lantanídeos (III) possuem alta estabilidade foto e térmica em comparação as  $\beta$ -dicetonas.<sup>72</sup>

Como desvantagem os ligantes carboxilados conjugados, estes podem apresentar baixa volatilidade, impossibilitando assim a sua processabilidade em métodos usuais como o de deposição a vácuo para formação de filmes finos. Entretanto, diferentes abordagens vem sendo empregadas de forma a melhorar sua aplicabilidade tecnológica, como por exemplo, a utilização de métodos alternativos (spin-coating), formação de complexos com ligantes mistos<sup>72</sup> e modificações estruturais no carboxilato.<sup>74</sup>

Qin e colaboradores<sup>75</sup> em 2002 desenvolveram um dispositivo eletroluminescente baseado em complexo de térbio (III) contendo como ligantes mistos acetilsalicilato (AS) e 1,10-fenantrolina (Phen),  $\text{Tb}(\text{AS})_3\text{Phen}$ . O estudo de eletroluminescência do filme fino contendo o complexo de  $\text{Tb}^{3+}$  formado pelo método spin-coating apresentou alta pureza de cor verde (banda fina) e eficiência de luminescência de  $22 \text{ cd m}^{-2}$  em 18 V.

## 1.7 Fluoróforos na Região do Infravermelho Próximo

O espectro de infravermelho (IV) corresponde a região do espectro eletromagnético que compreende as radiações com comprimento de onda de 780 nm a 1 mm, podendo esse intervalo ser subdividido nas seguintes regiões: infravermelho próximo (NIR, *Near Infrared*, 780-2500 nm), infravermelho médio (MIR, *Mid Infrared*, 2500 nm - 50  $\mu$ m) e infravermelho distante (FIR, *Far Infrared*, 50  $\mu$ m - 1 mm).<sup>76</sup>

Os fluoróforos no infravermelho próximo (NIRF, *Near Infrared Fluorophores*) apresentam aplicações únicas em diversas áreas, como por exemplo, a utilização de OLEDs para o desenvolvimento de monitores de visão noturna, geração de sensores químicos e como destaque tem-se a obtenção de imagens moleculares amplamente utilizadas pela pesquisa e na biomedicina, como por exemplo, na microscopia de fluorescência.<sup>77,78</sup>

A microscopia de fluorescência é uma técnica muito utilizada por pesquisadores e biomédicos para obtenção de imagens moleculares a partir de radiações na região do visível e no infravermelho próximo (Vis/NIR-I). Inicialmente as imagens de fluorescência eram obtidas a partir de radiações com comprimento de onda de 400 até 900 nm, sendo possível realizar estudos de vários processos biológicos vitais (funcionamento celular, interação entre proteínas) e detecção de doenças em células e tecidos orgânicos *in vitro*.<sup>79</sup> Posteriormente, com os avanços na microscopia e a ampliação da faixa espectral na região do infravermelho próximo (NIR-II, 900-1700 nm) novas informações passaram a ser obtidas, como a visualização de estruturas funcionais mais internas, acompanhamento de cirurgias guiadas por imagem, detecção e tratamento de doenças (câncer, infecções) *in vivo*, etc.<sup>80</sup> Estas novas aplicações da microscopia de fluorescência deve-se a menor dispersão da luz NIR-II em tecidos biológicos, possibilitando assim maior profundidade de penetração de radiações com alto comprimento de onda, como observa-se nessa região.<sup>81</sup>

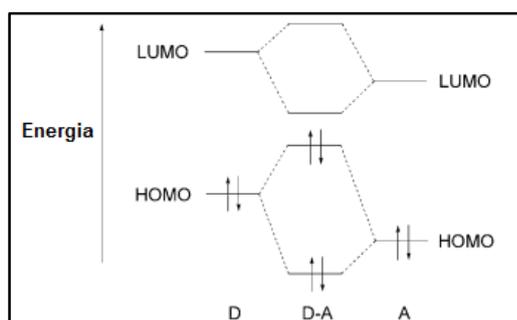
Os fluoróforos emissores no NIR-II conhecidos (compostos inorgânicos, nanotubos de carbono, pontos quânticos, nanopartículas de terras-raras) geralmente apresentam baixa biocompatibilidade, impossibilitando por exemplo sua aplicação para obtenção de bioimagens no NIR. Os corantes orgânicos conjugados são promissores candidatos para serem empregados na biomedicina em função de sua alta biocompatibilidade e possibilidade de modulação da luz de emissão mediante modificações estruturais.<sup>82</sup> Além disso, a região do visível apresenta uma extensa biblioteca de agentes fluorescentes, condição esta que não é observada para os fluoróforos correspondentes a faixa espectral do NIR.<sup>79</sup>

Neste contexto, a abordagem de formação de sistemas híbridos doador-aceptores (D-A) vem mostrando-se ser eficiente para o desenvolvimento de corantes orgânicos conjugados com alta intensidade de luminescência, elevada eficiência luminosa e biocompatibilidade para utilização em aplicações tecnológicas na região do NIR.<sup>77,80,81,82</sup>

## 1.8 Sistemas Híbridos Doador-aceptores (D-A)

Os sistemas híbridos doador-aceptores (**D-A**) são formados pela ligação química entre uma subunidade rica em densidade eletrônica, conhecida como elétron-doadora (**D**, ou elétron-excedente, “*eletron rich*”) e outra subunidade pobre em densidade eletrônica, referenciada como elétron-aceptora (**A**, ou elétron-deficiente, “*eletron poor*”). A metodologia sintética **D-A** vem sendo amplamente empregada para o planejamento de novos materiais moleculares e poliméricos com propriedades eletrônicas e ópticas avançadas.<sup>83</sup>

As estruturas moleculares e poliméricas apresentando a configuração **D-A** tem suas características potencializadas em função do aumento da extensão da conjugação, além do favorecimento da transferência de carga intramolecular (*Intramolecular Charge Transfer*) a partir da polarização das espécies durante o processo de ressonância,  $[D-A \leftrightarrow {}^+D=A]$ .<sup>78</sup> A hibridização entre os orbitais HOMO-LUMO das subunidades **D** e **A** resulta na formação de uma nova estrutura eletrônica, onde observa-se um abaixamento de energia entre os orbitais de fronteira, favorecendo assim os processos fotofísicos e de condução elétrica, Figura 25.<sup>65</sup>



**Figura 25:** Hibridização entre os orbitais HOMO-LUMO das subunidades D e A.

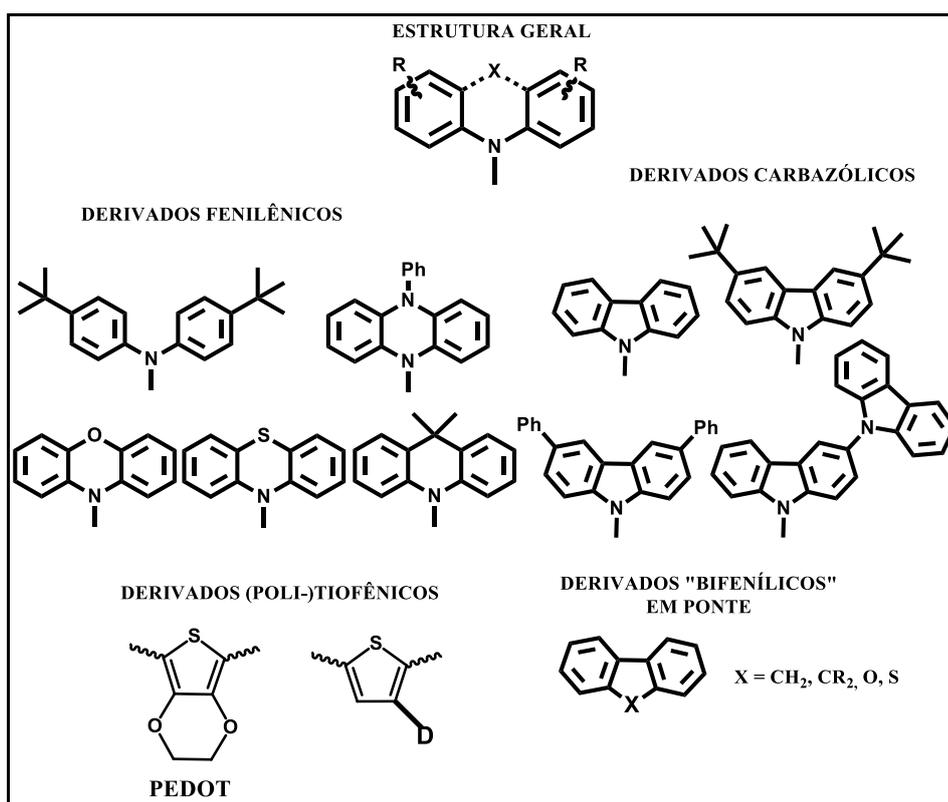
### 1.8.1 Aplicações de Híbridos Moleculares D-A em Polítiofenos e Derivados Eletroluminescentes

A utilização da metodologia de hibridação molecular Doador-Aceptor (**D-A**) fornece a possibilidade de se preparar sistemas moleculares e macromoleculares  $\pi$  conjugados com melhores propriedades fotoeletroquímicas (maior fluorescência, maior eficiência e melhor conjugação) e tem sido muito utilizada com sucesso para a produção de agentes híbridos eletroluminescentes de alta eficiência.<sup>84,85,86</sup>

A literatura nesta área é extensa, segundo a base de dados SciFinder® (com investigação dos termos “donating acceptor” e “electroluminescence”) nos últimos anos há mais de 110 artigos científicos sobre a aplicação da metodologia **D-A** em eletroluminescência. Contudo, neste texto destaca-se alguns estudos e as estruturas de

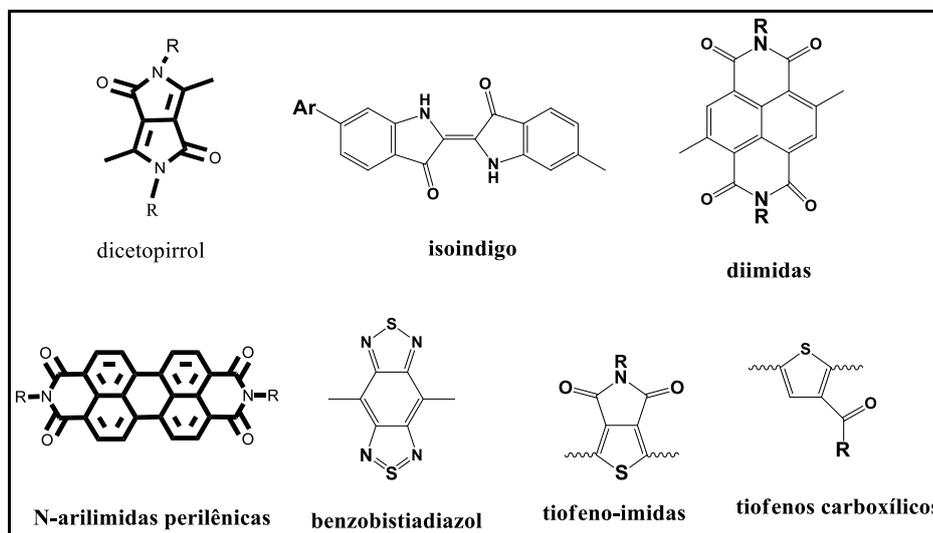
subunidades moleculares elétron-doadoras (**D**) mais comuns nestes sistemas (Figura 26) e aquelas com estruturas mais similares às investigadas neste trabalho, a saber: difenil-amina ( $X=H$ ) e derivados fenilênicos, devido ao forte carácter elétron-doador e outros sistemas heterocíclicos para formar os sistemas conhecidos como acridina, fenazina, fenotiazina, fenoxazina; derivados heterocíclicos fundidos pela introdução de um átomo de ponte ( $X=N, CR_2, O, S$ ) como o sistema carbazólico e derivados, além dos sistemas fluorênico, dibenzofurânico, dibenzotiofênico, todas unidades moleculares altamente fluorescentes.<sup>87</sup>

Os tiofenos funcionalizados (Figura 26) como o 3,4-etileonodioxi-tiofeno (**EDOT**) e outros tiofenos substituídos com grupos elétron-doadores (**D**) e a formação de homopolímeros e/ou co-polímeros análogos com diversos outros grupos funcionais também merecem destaque. A copolimerização é uma técnica que permite a polimerização do material na presença de um outro derivado tiofênico podendo-se formar polímeros mistos ou copolímeros com características sinérgicas. A técnica de copolimerização é muito útil no caso de espécies monoméricas de difícil oxidação, e polimerização devido à baixa densidade eletrônica e alto potencial de oxidação.<sup>88,89,90,91,92,93</sup>



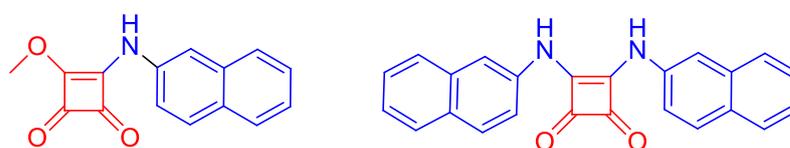
**Figura 26:** Estruturas químicas das principais subunidades elétron-doadoras (**D**) utilizadas para formação de híbridos moleculares **D-A**: derivados de trifenilamina e fenilênicos, derivados carbazólicos e bifenílicos e derivados (poli-)tiofênicos com substituintes elétron-doadores.

As subunidades elétron-ceptoras (A), também mais comumente investigadas nestes estudos de híbridos moleculares eletroluminescentes e similares às investigadas, são mostradas na Figura 27 a seguir: dicetopirrol,<sup>39,94</sup> isoindigo derivados,<sup>95</sup> diimida,<sup>96</sup> N-arilimidias perilênicas,<sup>97,98,99</sup> benzobistiadiazol,<sup>92</sup> tiofeno-imidas,<sup>100,88</sup> e derivados do tiofeno.<sup>101,102</sup>



**Figura 27:** Estruturas moleculares das principais subunidades elétron-doadoras (A) em preparação de híbridos moleculares D-A: derivados dicetopirrol e isoindigo, diimidias e N-arilimidias perilênicas, derivados benzobistiadiazol, derivados tiofeno-imidas e tiofeno-carboxílicos.

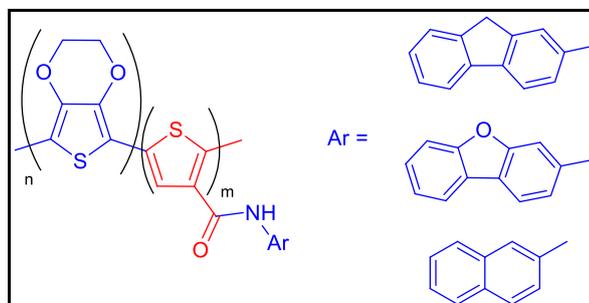
Recentemente, o grupo de pesquisa **LASELORG/LABSTOP** da UFMG desenvolveu novos sistemas híbridos doador-aceptores moleculares binário (D-A) e ternário (D-A-D) na forma de mono- e bisesquaramidas com propriedade fotoluminescente intensa na região do infravermelho próximo<sup>103</sup> (Figura 28) e este trabalho tem sido continuado em estudos recentes, ainda não divulgados.



**Figura 28:** Mono- e bis-2-naftylesquaramidas com fluorescência no infravermelho próximo.

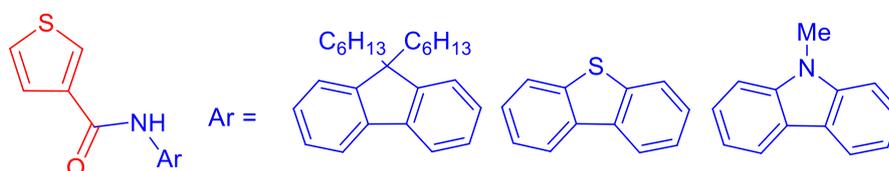
Em um outro trabalho<sup>104</sup> com abordagem doador-aceptor para híbrido ternário D-A-D (Figura 29), três novos fluoróforos copolímeros (PEDOT)<sub>n</sub>-(TfCONHAr)<sub>m</sub> foram preparados por meio de metodologia de eletropolimerização direta e demonstraram fluorescência com emissão na região NIR. Os três novos híbridos moleculares (Figura 29) foram obtidos por eletrocopolimerização oxidativa direta de EDOT (D), com a unidade aceptora de elétrons (A) ThCO-[β-carbóxi-tiofeno (ThCO)] já conectada por ligação amídica com aminas aromáticas

fluorescentes e doadoras de elétrons (**D**): naftilamina (**NFT**), aminofluoreno (**FLU**) e aminodibenzofurano (**DBF**). Três novos copolímeros foram obtidos e mostraram potencialidade como novos fluoróforos para dispositivos fluorescentes vermelhos-escuro/NIR gerando-se materiais com baixo custo, rapidez e eficiência.



**Figura 29:** Estrutura química geral das carboxamidas tiofênicas com as unidades doadoras amino-aromáticas utilizadas destacadas em azul e as sub-unidades aceitadoras destacadas em vermelho.

Pode-se concluir que para a obtenção de novos fluoróforos emissores na região do NIR, tanto materiais poliméricos quanto moléculas pequenas, é necessário um planejamento molecular prévio e com o uso da metodologia **D-A** via conexão química de subunidades elétron-doadoras e subunidades elétron-aceptoras conforme os exemplos acima. Este planejamento pode levar à sistemas moleculares híbridos de alta conjugação, alta polarização e intensa fluorescência. Uma vez que os tiofenos 3-funcionalizados são promissores blocos de construção molecular (“*building blocks*”) para formação de politiofenos, intrinsecamente eletrofluorescentes e assim, foi proposto para este trabalho, a investigação de híbridos moleculares binários *beta*-tiofeno-amídicos **D-A TF-CO-NAr<sub>2</sub>** (Figura 30), por meio da junção química entre a unidade-aceptora tiofênica (**TF-CO-**, **A**) e aminas aromáticas fluorescentes (como unidades doadoras, **D**). Estes híbridos são promissores unidades monoméricas para formação de homo-polímeros ou co-polímeros, apresentando maior conjugação e potencialidade como novos agentes eletroluminescentes.



**Figura 30:** Estrutura química de tiofeno-amidas aromáticas fluorescentes Tf-C=O-NAr<sub>2</sub> propostas.

Uma vez que nosso grupo de pesquisa também tem estudado a preparação de ácidos carboxílicos aromáticos fluorescentes para a formação de outros compostos amídicos, no presente trabalho propôs-se efetuar a síntese de ácidos 9H-fluoreno-2-carboxílico, dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico e dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico para posterior investigação da sua complexação com európio (III) e do seu potencial luminescência. Embora vários ácidos carboxílicos já tenham sido investigados como quelantes promissores para o európio (III), os complexos correspondentes com ácidos carboxílicos aromáticos fluorescentes ainda não foram estudados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

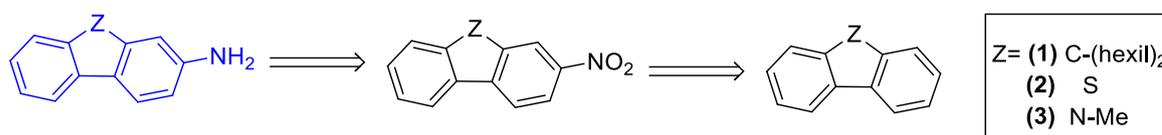
Síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotofísicas e eletroquímicas dos derivados híbridos moleculares doador-aceptores binários (**TF-CONH-Ar**, **D-A**) constituídos por um anel de tiofeno *beta*-substituído (**TF-CO-**, **A**) e aminas aromáticas fluorescentes (**Ar-NH-**, **D**).

Síntese, caracterização estrutural de ligantes orgânicos conjugados baseados em ácidos carboxílicos aromáticos fluorescentes.

### 2.2 Objetivos Específicos

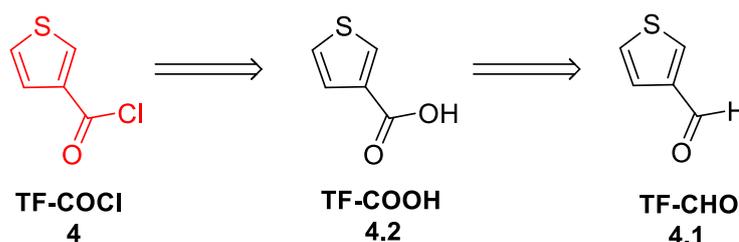
#### A) Síntese de híbridos moleculares **D-A** binários **TF-CONH-Ar**

**A.1)** Preparação, caracterização espectroscópica e físico-química (IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , UV-Vis, fotoluminescência, ponto de fusão) de aminas aromáticas fluorescentes, unidades elétron-doadoras - **D**, de fórmula geral **Ar-NH<sub>2</sub>**, onde **Ar** = 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex**, **1**), dibenzo[b,d]tiofeno (**DBT**, **2**) e N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me**, **3**), seguindo-se a rota retrosintética descrita abaixo (Figura 31).



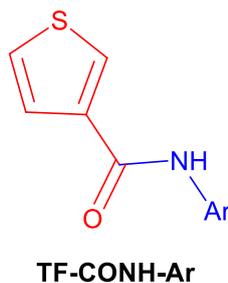
**Figura 31:** Rota retrosintética de obtenção das aminas aromáticas, **Ar-NH<sub>2</sub>**.

**A.2)** Preparação, caracterização espectroscópica e físico-química (IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , ponto de fusão) do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**), unidade elétron-aceptora – **A**, conforme a rota retrosintética a seguir (Figura 32).



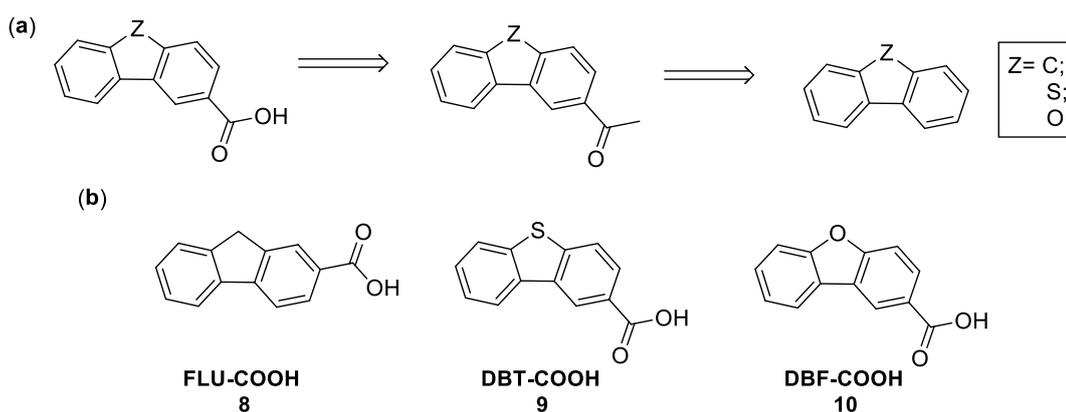
**Figura 32:** Rota retrosintética de obtenção do cloreto de tiofeno-3-carbonila, **TF-COCl**.

**A.3)** Obtenção, caracterização espectroscópica e físico-química (IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , TG/DTG e ponto de fusão) e estudo das propriedades fotofísicas (UV-Vis e fotoluminescência) e eletroquímicas (voltametria cíclica) dos híbridos moleculares **D-A** binários, de fórmula geral **TF-CONH-Ar** (Figura 33) promissores como fluoróforos na região do infravermelho próximo, resultantes das reações entre as aminas aromáticas **Ar-NH<sub>2</sub>**, **Ar** = 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex**, **1**), dibenzo[b,d]tiofeno (**DBT**, **2**) e N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me**, **3**) (Item A.1) e o cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**) (Item A.2).



**Figura 33:** Estrutura química geral para os híbridos moleculares **D-A** binários.

**B)** Obtenção, caracterização espectroscópica e físico-química (IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , ponto de fusão) dos ácidos carboxílicos aromáticos – ligantes orgânicos conjugados, de fórmula geral **Ar-COOH**, sendo **Ar** = 9H-fluoreno (**FLU**, **8**), dibenzo[b,d]tiofeno (**DBT**, **9**) e dibenzo[b,d]furano (**DBF**, **3**), por meio da análise retrossintética descrita na Figura 34. Esses ácidos carboxílicos são promissores ligantes para complexação com európio (III), de forma a obter alta fluorescência.



**Figura 34:** Rota retrossintética para obtenção dos ácidos carboxílicos **Ar-COOH** e **(b)** suas estruturas químicas.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipamentos

➤ *Determinação das Faixas de Fusão*

As faixas de fusão foram determinadas em fusômetro da marca MicroQuímica, modelo MQAOF-301.

➤ *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho*

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em espectrômetro com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific modelo Nicolet 380 pertencente ao Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados (NIEAMBAV- Departamento de Química - UFMG). As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), enquanto as amostras líquidas foram analisadas em um acessório de reflectância total atenuada (ATR). A janela de trabalho foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear*

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135 foram obtidos em espectrômetro da marca BRUKER modelo ADVANCE DRX 400 MHz pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR - Departamento de Química - UFMG). As amostras foram preparadas utilizando-se 15 mg de amostra solubilizadas em 0,5 mL clorofórmio deuterado ou dimetilsulfóxido hexadeuterado. A calibração dos espectros foi realizada utilizando como referência o sinal do solvente deuterado utilizado.

➤ *Espectroscopia de absorção e emissão molecular na região do UV-Vis*

Os espectros de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível foram obtidos em espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-2550 pertencente ao Grupo de Tecnologia Ambiental (GruTAm/Laboratório 141, DQ - UFMG). As aminas aromáticas preparadas foram solubilizadas em clorofórmio na concentração de  $10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , enquanto que amidas foram solubilizadas em dimetilsulfóxido na concentração de  $10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Os comprimentos de onda de absorção máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) obtidos na análise de absorção de UV-Vis foram utilizados como comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) para a realização das análises de fluorescência.

Os espectros de emissão molecular na região do Ultravioleta-Visível foram obtidos em espectrofotômetro da marca CARY VARIAN modelo Eclipse pertencente ao Laboratório de Ultravioleta (Laboratório 22 – Departamento de Química - UFMG). Em ambas as técnicas foram utilizadas cubetas de Quartzo com 1 cm de caminho óptico.

➤ *Cromatografia em camada delgada*

A cromatografia em camada delgada foi realizada utilizando placas de alumínio com 0,25 mm de espessura de sílica gel contendo indicador fluorescente, da marca Whatman e as cromatoplaça foram reveladas utilizando-se lâmpada de ultravioleta nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm, da marca Marconi.

### 3.2 Materiais e Métodos de Purificação

#### 3.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes empregados neste trabalho, assim como seus respectivos fornecedores estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Reagentes e solventes com seus respectivos fornecedores.

<b>Fornecedores</b>	<b>Reagentes e solventes</b>
Sigma-Aldrich	Fluoreno, 1-bromo-hexano
Vetec	Hidróxido de potássio, carbonato de sódio, ácido trifluoroacético
Dinâmica	Dimetilsulfóxido
Reagen	Iodeto de potássio
Fmaia	Ácido clorídrico (37%), ácido nítrico (65%)
Synth	Peróxido de hidrogênio, diclorometano, etanol
QUIMEX	Ácido acético glacial
SUPER GLOBO	Água sanitária (12%)

### 3.2.2 Métodos de Purificações de Solventes e Reagentes

#### a) 1,2-dicloroetano anidro<sup>105</sup>

Em um balão monotubulado de 500 mL foram adicionados 300 mL de 1,2-dicloroetano (DCE) e 5 g de cloreto de cálcio anidro. Estes ficaram sobre agitação magnética e refluxo durante 2 horas. Em seguida O DCE foi submetido a destilação fracionada e foi armazenado em um frasco contendo peneiras moleculares de 3 Å, recém-ativadas.

#### b) Clorofórmio Anidro<sup>106</sup>

Em um funil de separação de 500 mL, 100 mL de clorofórmio foram lavados duas vezes com 50 mL de água destilada. Em seguida, o clorofórmio foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL, contendo em seu interior 2,00 g de cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ), estes ficaram sobre agitação magnética por 20 minutos. O clorofórmio foi separado do sal de cálcio via filtração simples e coletado em um balão monotubulado de 250 mL contendo pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), onde posteriormente foi submetido a uma destilação fracionada. O destilado foi coletado em um frasco contendo peneiras moleculares de 3 Å, recém-ativadas.

#### c) Anidrido Acético,<sup>105</sup> Cloreto de Acetila<sup>106</sup>

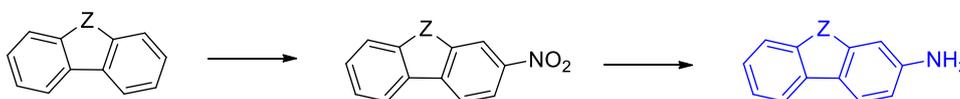
A purificação foi realizada via destilação fracionada previamente à sua utilização.

### 3.3 Métodos Sintéticos

#### 3.3.1 Síntese dos Híbridos Moleculares Doadores-Aceptores Binários 5, 6 e 7

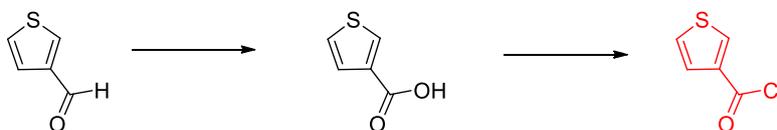
A rota sintética para obtenção dos híbridos moleculares doador-aceptores binários inéditos (**TF-CONH-Ar**, **D-A**), pode ser resumida em 3 partes: **(i)** obtenção das aminas aromáticas, unidades doadoras – **D**; **(ii)** obtenção do cloreto de tiofeno-3-carbonila, unidade aceptora – **A** e **(iii)** acoplamento entre as unidades doadora (**Ar-NH<sub>2</sub>**) e aceptora (**TF-COCl**) para obtenção dos híbridos moleculares **D-A** binários, conforme ilustra a rota sintética geral, Figura 35.

**(i) Obtenção das aminas aromáticas - Unidades elétron-doadoras (Ar-NH-, D):**



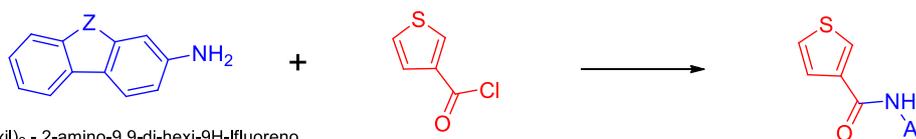
- (1.1) Z=C(Hexil)<sub>2</sub> - 9,9-di-hexil-9H-fluoreno    (1.2) Z=C(Hexil)<sub>2</sub> - 2-nitro-9,9-di-hexil-9H-fluoreno    (1) Z=C(Hexil)<sub>2</sub> - 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno  
 (2.1) Z=S - Dibenzo[b,d]tiofeno    (2.2) Z=S - 3-nitrodibenzo[b,d]tiofeno    (2) Z=S - 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno  
 (3.1) Z=N-CH<sub>3</sub> - N-Metil-9H-carbazol    (3.2) Z=N-CH<sub>3</sub> - N-Metil-3-nitro-9H-carbazol    (3) Z=N-CH<sub>3</sub> - 3-amino-N-Metil-9H-carbazol

**(ii) Obtenção do cloreto de tiofeno-3-carbonila - Unidade elétron-aceptora (TF-CO-, A):**

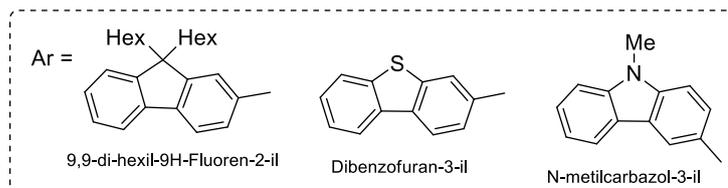


- (4.1) Tiofeno-3-carbaldeído    (4.2) Ácido tiofeno-3-carboxílico    (4) Cloreto de tiofeno-3-carbonila

**(iii) Síntese dos Híbridos Moleculares D-A Binários - Acoplamento das unidades D e A:**



- (1) Z=C(Hexil)<sub>2</sub> - 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno    (4) Cloreto de tiofeno-3-carbonila    (5) N-(9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2-il)tiofeno-3-carboxamida  
 (2) Z=S - 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno    (6) N-(dibenzo[b,d]tiofeno-3-il)tiofeno-3-carboxamida  
 (3) Z=N-CH<sub>3</sub> - 3-amino-N-Metil-9H-carbazol    (7) N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida  
**TF-CONH-FLU-2Hex**  
**TF-CONH-DBT**  
**TF-CONH-CBZ-Me**  
**HÍBRIDOS MOLECULARES D-A BINÁRIOS**

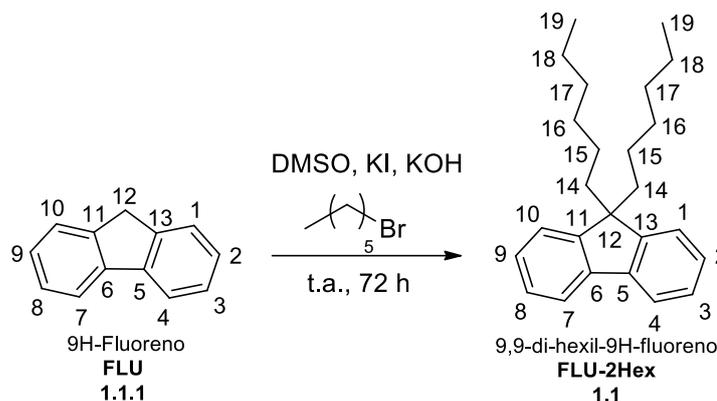


**Figura 35:** Rota sintética para obtenção dos híbridos moleculares binários inéditos, **TF-CONH-Ar**.

### 3.3.1.1 Obtenção de Aminas Aromáticas 1, 2 e 3: unidades elétron-doadoras (ArNH-, D)

#### 3.3.1.1.1 Obtenção de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1)

##### 3.3.1.1.1.1 Preparação de 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.1)<sup>107</sup>



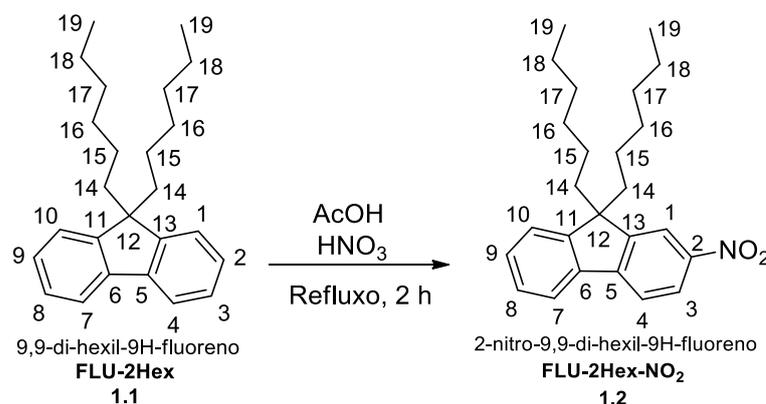
Em um balão monotubulado de 50 mL foram adicionados 4,15 g (25,0 mmol) de 9H-fluoreno (**FLU, 1.1.1**) e 8 mL de dimetilsulfóxido, solubilização parcial, estes ficaram sob agitação magnética e banho de gelo. A seguir, foram adicionados em porções 7,00 g (125,0 mmol) de hidróxido de potássio, anteriormente macerados. Durante a adição da base, o meio reacional assumiu várias cores. Em seguida, foram adicionados em porção 0,200 g de iodeto de potássio. Por último, foram adicionados lentamente 9,47 mL (67,5 mmol) de 1-bromo-hexano. Após toda a adição do 1-bromohexano, o banho de gelo foi removido e a reação seguiu à temperatura ambiente. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente o hexano. Após 72 horas foi observado o término da reação. O meio reacional foi vertido em um béquer contendo 20 mL de água destilada, que apresentou coloração laranja, o pH foi ajustado para 7, utilizando-se uma solução de ácido clorídrico concentrado (37%). A fase aquosa foi então transferida para um funil de separação e extraiu-se com hexano (3x 30 mL). A fase orgânica foi então seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o hexano foi removido por meio de evaporação a pressão reduzida. Então, o 1-bromo-hexano adicionado em excesso foi removido por destilação fracionada, obtendo-se um óleo laranja impuro que foi purificado via cromatografia em coluna, utilizando-se como eluente hexano. Após a purificação foi obtido um óleo levemente amarelo com 5,600 g (rendimento de 67%).

IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3013 v (C-H, aromático), 2955  $\nu_{\text{ns}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2930 v ( $\text{CH}_2$ ), 2883  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1605 v (C=C, aromático), 1468  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ), 1376  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ), 720  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,65 (**H18**, m, 4H); 0,79 (**H19**, t,  $J = 7,1$  Hz, 6H); 1,10 (**H15 a H17**, m, 12H); 1,99 (**H14**, m, 4H); 7,34 (**H1 a H3 e H8 a H10**, m, 6H); 7,73 (**H4 e H7**, m, 2H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,21 (**C19**); 22,79 (**C18**); 23,92 (**C17**); 29,94 (**C16**); 31,71 (**C15**); 40,61 (**C14**); 55,21 (**C12**); 119,83; 123,03; 126,87; 127,17 (**C1 a C4 e C7 a C10**); 141,31 (**C5 e C6**); 150,88 (**C11 e C13**).

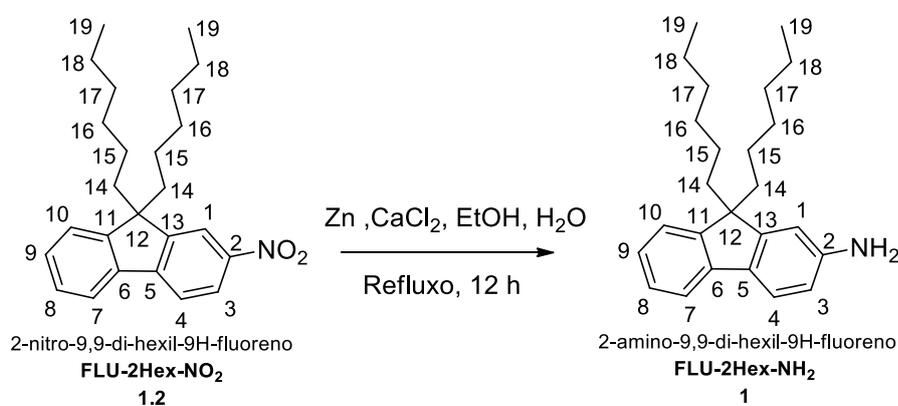
### 3.3.1.1.2 Preparação de 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (**1.2**)<sup>108</sup>



Em um balão monotubulado de 10 mL equipado com condensador de refluxo foram adicionados 1,50 g (4,48 mmol) de 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex, 1.1**) e 2 mL de ácido acético glacial, observou-se a formação de uma suspensão branca, que ficou sob agitação magnética e banho de água com gelo ( $<10^\circ\text{C}$ ). A seguir, foram adicionados lentamente 1,50 mL (21,50 mmol) de ácido nítrico concentrado (65%). Após toda a adição do ácido, o banho de água com gelo foi substituído por um banho de óleo e o meio reacional foi aquecido até a temperatura de refluxo. Durante o refluxo a suspensão branca tornou-se uma solução amarela e depois laranja ao longo da ocorrência da reação. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente o hexano. Após 2 horas foi observado o término da reação. O meio reacional foi vertido em um béquer contendo 20 mL de água destilada, e teve o pH ajustado para 7, utilizando-se uma solução saturada de carbonato de sódio. A fase aquosa foi transferida para um funil de separação e extraiu-se utilizando diclorometano (3x 30 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o DCM foi removido sob evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um óleo amarelo impuro que foi purificado via cromatografia em coluna filtrante, utilizando como eluente hexano. Após a purificação foi obtido um óleo amarelo com 1,435 g (rendimento de 84%).

IV ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2952  $\nu_{\text{ns}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 2925  $\nu$  ( $\text{CH}_2$ ), 1605  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ , aromático), 1518  $\nu_{\text{ns}}$  ( $\text{NO}_2$ , aromático), 1481  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ , aromático), 1467  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ), 1376  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ), 1332  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{NO}_2$ , aromático).  
 RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,60 (**H18**, m, 4H); 0,76 (**H19**, t,  $J = 7,1$  Hz, 6H); 1,07 (**H15 a H17**, m, 12H); 2,05 (**H14**, m, 4H); 7,42 (**H8 a H10**, m, 3H); 7,81 (**H4 e H7**, m, 2H); 8,23 (**H1**, d,  $J = 2,1$  Hz, 1H); 8,28 (**H3**, dd,  $J = 8,3; 2,1$  Hz, 1H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,12 (**C19**); 22,68 (**C18**); 23,88 (**C17**); 29,71 (**C16**); 31,61 (**C15**); 40,25 (**C14**); 55,65 (**C12**); 118,40 (**C10**); 119,95 (**C3**); 121,37 (**C1**); 123,38; 123,43 (**C8,9**); 127,56 (**C4**); 129,44 (**C7**); 138,90 (**C2**); 147,32 (**C6**); 147,83 (**C5**); 152,14 (**C11**); 152,49 (**C13**).

### 3.3.1.1.3 Obtenção de 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (**1**)<sup>109</sup>



Em um balão monotubulado de 100 mL equipado com condensador de refluxo contendo 1,32 g (3,48 mmol) de 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>**, **1.2**) foram adicionados 33 mL de etanol, 7 mL de água destilada, 0,40 g (3,60 mmol) de cloreto de cálcio e 8,05 g (123,12 mmol) de zinco metálico em pó, estes ficaram sob agitação magnética e refluxo. Durante toda a reação o zinco ficou em suspensão. Após 12 horas foi observado o término da reação via CCD, utilizando como eluente uma mistura 9:1 de hexano/acetato de etila. O meio reacional foi filtrado duas vezes sob pressão reduzida e uma filtração simples, todas ocorreram à quente. O zinco em cada filtração foi lavado com etanol quente. Ao filtrado final (solução incolor) foram adicionados 50 mL de água destilada, observando-se a precipitação inicial de um sólido branco. A precipitação foi finalizada em geladeira de um dia para o outro, sendo em seguida o sólido filtrado sob pressão reduzida e lavado com água destilada gelada. Em seguida, o precipitado foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida contendo pentóxido de fósforo. Por fim, obteve-se um sólido branco com 1,031 g (rendimento de 85%).

Faixa de fusão: 76-78 °C.

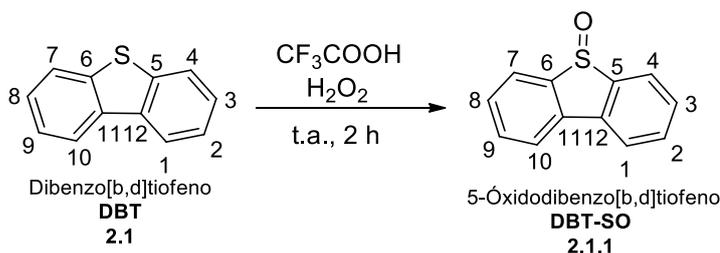
IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3454 v<sub>ns</sub> (NH<sub>2</sub>, aromático), 3367 v<sub>s</sub> (NH<sub>2</sub>, aromático), 3025 v (C-H, aromático), 2951 v<sub>ns</sub> (CH<sub>3</sub>), 2925 v (CH<sub>2</sub>), 2869 v<sub>s</sub> (CH<sub>3</sub>), 1620 δ (N-H, primária), 1465 δ (CH<sub>2</sub>), 1376 δ (CH<sub>3</sub>), 720 δ (CH<sub>2</sub>).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) δ: 0,51 (**H18**, m, 4H); 0,73 (**H19**, t, *J* = 7,1 Hz, 6H); 1,13 (**H15 a H17**, m, 12H); 1,87 (**H14**, m, 4H); 5,18 (**H20**, s, 2H); 6,51 (**H3**, d, 1H); 6,57 (**H1**, s, 1H); 7,09 (**H9**, t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,18 (**H8**, t, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,26 (**H4**, d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,40 (**H10**, d, *J* = 7,9 Hz, 1H); 7,49 (**H7**, d, *J* = 7,5 Hz, 1H).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) δ: 13,79 (**C19**); 21,96 (**C18**); 23,40 (**C17**); 29,04 (**C16**); 31,02 (**C15**); 40,14 (**C14**); 53,99 (**C12**); 107,89 (**C4**); 112,73 (**C3**); 117,67 (**C1**); 120,37 (**C10**); 122,22 (**C9**); 124,52 (**C8**); 126,47 (**C7**); 128,99 (**C11**); 141,71 (**C6**); 148,62 (**C5**); 148,77 (**C13**); 151,57 (**C2**).

### 3.3.1.1.2 Obtenção de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**)

#### 3.3.1.1.2.1 Preparação de 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.1.1**)<sup>110</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL foram adicionados 2,50 g (13,58 mmol) de dibenzo[b,d]tiofeno (**DBT, 2.1**) e 10 mL de ácido trifluoroacético, estes formaram uma suspensão branca e ficaram sobre agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 1,4 mL (13,58 mmol) de peróxido de hidrogênio (29%) por 2 horas. Durante a adição do peróxido foi observado a redução gradual da suspensão branca e a formação de um solução amarela. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 8:2 de hexano/acetato de etila. Após toda a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aguardou-se mais 20 minutos, verificando-se o término da reação. O meio reacional foi vertido lentamente em um béquer contendo 80 mL de água destilada gelada, observando-se a precipitação de um sólido branco. Este foi submetido a filtração sobre pressão reduzida e lavagem com água destilada gelada. Em seguida, o precipitado foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo. Por fim, foi obtido um sólido branco com 2,370 g (rendimento de 87%).

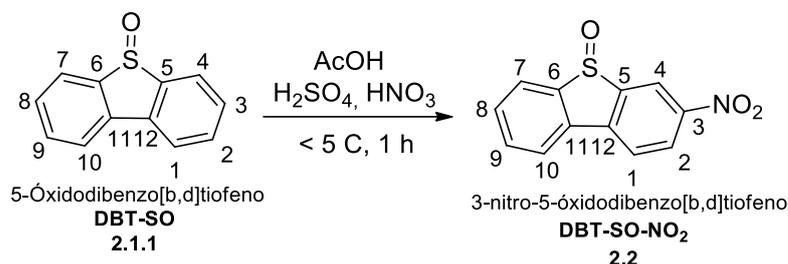
Faixa de fusão: 185-187 °C [Lit.: 188-188,5 °C]<sup>110</sup>

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3053 v (C-H, aromático), 1591 v (C=C, aromático), 1024 v (S=O).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) δ: 7,57 (**H2 e H9**, t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 7,70 (**H3 e H8**, t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 8,09 (**H1, H10, H4 e H7**, m, 4H).

RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) δ: 122,61 (**C3 e C8**); 127,49 (**C2 e C9**); 129,75 (**C1 e C10**); 132,79 (**C4 e C7**); 136,41 (**C11 e C12**); 144,80 (**C5 e C6**).

### 3.3.1.1.2.2 Preparação do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.2**)<sup>111</sup>



Em um balão monotubulado de 10 mL foram adicionados 1,4 mL (24,50 mmol) de ácido acético glacial e 2,7 mL (50,75 mmol) de ácido sulfúrico (98%), estes formaram uma solução leitosa e ficaram sob agitação magnética banho de gelo (0 °C). Em seguida, foram adicionados 0,42 g (2,10 mmol) de 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO, 2.1.1**), observando-se a formação de uma solução verde. Por último, 0,3 mL (7,13 mmol) de ácido nítrico concentrado (65%) foram adicionados lentamente por 1 hora, sem permitir que a temperatura do sistema ultrapassa-se os 5 °C. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 7:3 de hexano/acetato de etila. Após toda adição do ácido aguardou-se mais 20 minutos, verificando-se o término da reação. O meio reacional foi vertido lentamente em um béquer contendo 30 mL de água destilada gelada, observando-se a precipitação de um sólido laranja claro. Este foi submetido a filtração sobre pressão reduzida e lavagem com água destilada gelada. Em seguida, o precipitado foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida na presença de pentóxido de fósforo e hidróxido de sódio. Por fim, obteve-se um sólido laranja claro com 0,430 g (rendimento de 93%).

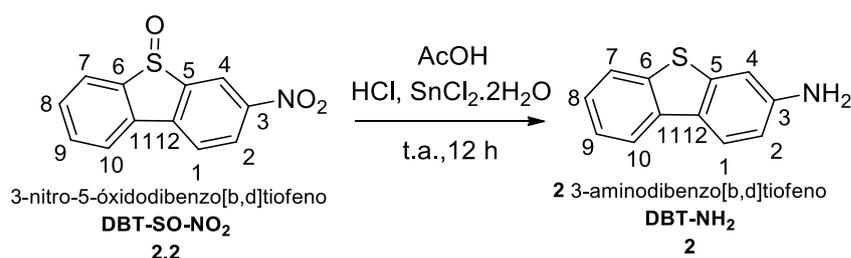
Faixa de fusão: 179-181 °C [Lit.: 201-205 °C (Recristalizado em etanol: 209,5-210,5 °C)]<sup>112</sup>

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3048 v (C-H, aromático), 1588 v (C=C, aromático), 1519 v<sub>ns</sub> (NO<sub>2</sub>, aromático), 1337 v<sub>s</sub> (NO<sub>2</sub>, aromático), 1034 v (S=O).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7,69 (**H9**, t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,77 (**H8**, t,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 8,16 (**H10**, d,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 8,25 (**H7**, d,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 8,34 (**H1**, d,  $J = 8,5$  Hz, 1H); 8,50 (**H2**, dd,  $J = 8,5, 2,2$  Hz, 1H), 8,92 (**H4**, d,  $J = 2,3$ , 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 123,11 (**C4**); 123,63 (**C2**); 124,25 (**C7**); 127,87 (**C10**); 128,23 (**C1**); 131,43 (**C9**); 133,19 (**C8**); 134,59 (**C6**); 142,45 (**C12**); 146,06 (**C5**); 146,65 (**C11**); 147,87 (**C3**).

### 3.3.1.1.2.3 Obtenção do 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**)<sup>112</sup>



Em um balão monotubulado de 50 mL foram adicionados 10 mL de ácido acético glacial e 1,00 g (4,08 mmol) de 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBZ-SO-NO<sub>2</sub>**, **2.2**), estes formaram uma suspensão branca e ficaram sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado uma mistura com aspecto leitoso contendo 6,5 mL (78,40 mmol) de ácido clorídrico concentrado (37%) e 5,100 g de cloreto estanoso di-hidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Inicialmente, a mistura reacional resultante apresentou aspecto leitoso, evoluindo-se gradualmente para amarelo, amarelo leitoso e por último um aspecto verde, com um sólido branco em suspensão. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 7:3 de acetato de etila/benzeno. Após 12 horas foi observado o término da reação. O sólido em suspensão foi submetido a filtração sob pressão reduzida e lavagem com mistura 1:1 de ácido clorídrico concentrado e ácido acético glacial. Em seguida, o sólido foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida contendo pentóxido de fósforo e hidróxido de sódio. Após seco, o sólido foi transferido para um béquer contendo 20 mL de água destilada (dissolução do sólido) e foi adicionado uma solução diluída de hidróxido de sódio até que o pH do meio adquirisse valor entre 10 e 11, ocorrendo-se uma segunda precipitação. Assim, este foi submetido a filtração sobre pressão reduzida e lavagem com água destilada gelada. Em seguida, o precipitado foi encaminhado para um dessecador contendo pentóxido de fósforo. Por fim, obteve-se um sólido amarelo claro com 0,625 g (rendimento de 77%).

Faixa de fusão: 106-108 °C [Lit.: 113-117 °C (Recristalizado: 121-122,5)]<sup>112</sup>

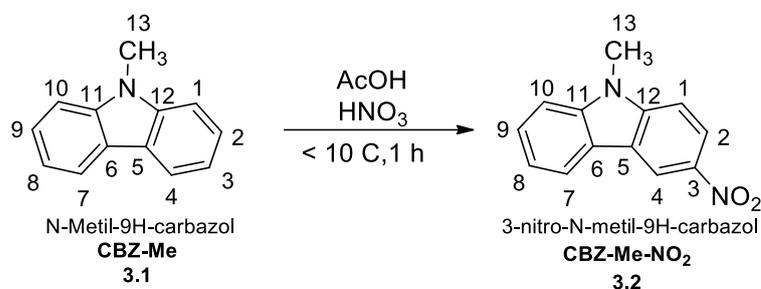
IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3455  $\nu_{\text{ns}}$  ( $\text{NH}_2$ , aromático), 3368  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{NH}_2$ , aromático), 1617  $\delta$  (N-H, primária), 1490  $\nu$  (C=C, aromático).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 5,49 (**H13**, s, 2H); 6,75 (**H2**, dd,  $J = 8,5, 2,0$  Hz, 1H); 7,01 (**H4**, d,  $J = 2,0$  Hz, 1H); 7,29 (**H8**, td,  $J = 7,6, 1,3$  Hz, 1H); 7,36 (**H9**, td,  $J = 7,5, 1,2$  Hz, 1H); 7,82 (**H7**, d,  $J = 7,9$  Hz, 1H); 7,94 (**H1**, d,  $J = 8,4$  Hz, 1H);  $\delta$  8,02 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 105,39 (**C4**); 113,03 (**C2**); 119,94 (**C10**); 122,48 (**C1**); 122,60 (**C7**); 124,44 (**C9**); 124,52 (**C8**); 135,99 (**C11**); 136,51 (**C6**); 140,34 e 148,76 (**C3 ou C5 ou C12**).

### 3.3.1.1.3 Obtenção do 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3)

#### 3.3.1.1.3.1 Preparação do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (3.2)<sup>113</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL foram adicionados 0,61 g (3,40 mmol) de N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me**, **3.1**) e 10 mL de ácido acético glacial, estes ficaram sob agitação magnética e banho de água com gelo ( $< 10^\circ\text{C}$ ). Em seguida, 0,17 mL (3,5 mmol) de ácido nítrico fumegante foram solubilizados em 0,50 mL de ácido acético glacial e foram adicionados lentamente no balão de reação. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 6:4 de hexano/acetato de etila. Após 1 hora da adição de todo o ácido nítrico fumegante a reação foi interrompida, havia um pouco do material de partida, **3.1**. O meio reacional foi vertido lentamente em um béquer contendo 30 mL de água destilada gelada, observando-se a precipitação de um sólido amarelo. Este foi submetido a filtração sob pressão reduzida e lavagem com água destilada gelada. Em seguida, o sólido foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida contendo pentóxido de fósforo e hidróxido de sódio. O sólido foi submetido a uma purificação via cromatografia em coluna, utilizando inicialmente como eluente hexano e em seguida uma mistura 8:2 hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido amarelo puro com 0,456 g (rendimento de 60 %).

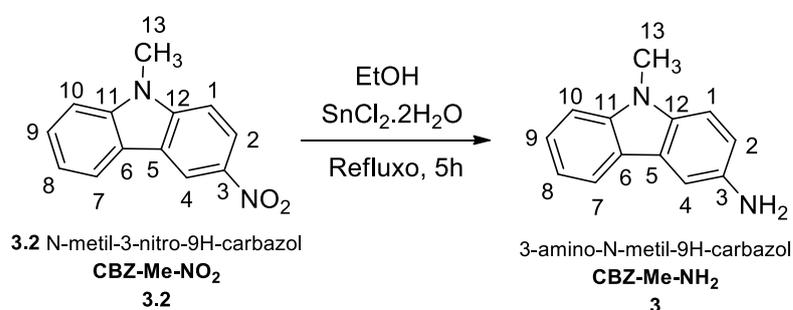
Faixa de fusão: 165-168 °C [Lit.: 171 °C]<sup>113</sup>

ATR (cm<sup>-1</sup>): 1596 v (C=C, aromático), 1512 v<sub>ns</sub> (NO<sub>2</sub>, aromático), 1475 v (C=C, aromático), 1320 v<sub>s</sub> (NO<sub>2</sub>, aromático).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>) δ: 3,90 (**H13**, s, 3H); 7,37 (**H1 e H8**, m, 2H); 7,47 (**H10**, d, J = 8,3, 1H); 7,59 (**H9**, t, 1H); 8,13 (**H7**, d, 1H) e 8,38 (**H2**, dd, J = 9,0, 2,3, 1H); 8,96 (**H4**, d, J = 2,3, 1H).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>) δ: 29,67 (**C13**); 108,14 (**C8**); 109,58 (**C10**); 117,28 (**C4**); 120,96 (**C7**); 121,01 (**C1**); 121,72 (**C2**); 122,55 (**C5**); 122,81 (**C3**); 127,60 (**C9**); 140,72 (**C6**); 142,27 (**C11**); 144,04 (**C12**).

### 3.3.1.1.3.2 Obtenção do 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**3**)<sup>114</sup>



Em um balão monotubulado de 100 mL equipado com condensador de refluxo foram adicionados 2,50 g (11,00 mmol) de cloreto estanoso dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) e 10 mL de etanol, estes ficaram sobre agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida, 0,499 g (2,20 mmol) N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub>**, **3.2**) contidos em 25 mL de etanol foram adicionados gota a gota no balão de reação. Após toda a adição de (**3.2**) o meio foi colocado sobre refluxo. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 1:1 de hexano/acetato de etila. Após 5 horas de refluxo a reação foi interrompida, havendo um pouco de material de partida (**3.2**). Após interromper a agitação observou-se a presença de sólido no fundo do balão de reação e sobrenadante na cor marrom com pH igual a 2. O meio reacional foi vertido em béquer contendo 50 mL de água destilada gelada, verificando-se a formação de uma solução amarela-esverdeada que teve o pH ajustado para 7, utilizando-se uma solução saturada de carbonato de sódio, sendo verificado a precipitação de um sólido branco. Tal suspensão foi transferida para um funil de separação e extraiu-se com acetato de etila (3x50 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o acetato de etila foi removido sob evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido marrom impuro que foi purificado via cromatografia em coluna,

utilizando como eluente uma mistura 7:3 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido marrom com 0,272 g (rendimento de 63 %).

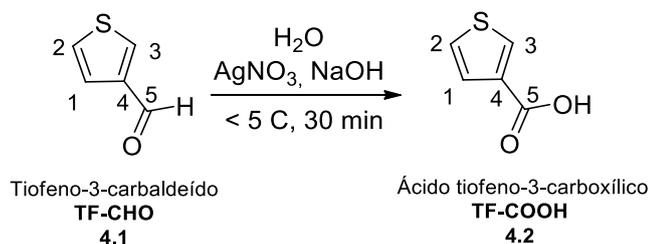
IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3397 v ( $\text{NH}_2$ , aromático), 3044 v (C-H, aromático), 1604 v (C=C, aromático) 1475 v (C=C, aromático).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 3,75 (**H13**, s, 3H); 4,75 (**H14**, s, 2H); 6,86 (**H2**, dd,  $J = 8,6$ , 2,2 Hz, 1H); 7,08 (**H8**, t,  $J = 7,5$  Hz, 1H); 7,28 (**H4 e H1**, m, 2H); 7,35 (**H9**, t, 1H); 7,43 (**H10**, d,  $J = 8,2$  Hz, 1H) e 7,94 (**H7**, d,  $J = 7,7$  Hz, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 28,85 (**C13**); 104,06 (**C4**); 108,70 (**C10**); 109,28 (**C1**); 115,12 (**C2**); 117,57 (**C8**); 119,86 (**C7**); 121,70 (**C6**); 122,62 (**C5**); 125,03 (**C9**); 134,00 (**C12**); 140,87 (**C11**); 141,55 (**C3**).

### 3.3.1.2 Obtenção do Cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**): Unidade elétron-acceptora (TF-CO-, A)

#### 3.3.1.2.1 Preparação do Ácido tiofeno-3-carboxílico (**4.2**)<sup>115</sup>



Em um balão monotubulado de 50 mL foram adicionados 1,75 g (43,70 mmol) de hidróxido de sódio e 7,5 mL de água destilada, estes ficaram sobre agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 3,74 g (22,00 mmol) de nitrato de prata, anteriormente solubilizados em 7,5 mL de água destilada. Esta mistura resultou na formação instantânea de um sólido marrom correspondendo ao óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) e o meio reacional assumiu aspecto semissólido. Este foi colocado sob um banho de água com gelo ( $<5^\circ\text{C}$ ) e 1,19 g (10,60 mmol) de tiofeno-3-carbaldeído (**TF-CHO**, **4.1**) foram adicionados em pequenas porções, verificando-se a formação de um sólido preto. O acompanhamento da evolução da reação foi feito via CCD, utilizando como eluente uma mistura 6:4 de hexano/acetato de etila. Após 30 minutos depois de toda a adição de **4.1** foi observado o término da reação. O meio reacional passou por filtração simples e sólido retido foi lavado com água destilada quente, assumindo um cor marrom. O filtrado foi acidificado com solução de ácido clorídrico concentrado (37%) até a precipitação de um sólido branco.

Este foi submetido a filtração sob pressão reduzida e lavagem com água destilada gelada. Em seguida, o sólido foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida na presença de pentóxido de fósforo. Por fim, obteve-se um sólido branco com 0,534 g (rendimento de 39%).

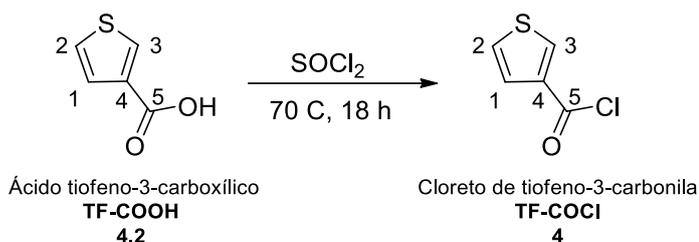
Faixa de fusão: 136-138 °C [Lit.: 137-138 °C]<sup>115</sup>

IV ATR (cm<sup>-1</sup>): 3400 até 2400 v (O-H, ácido carboxílico), 3108 v (C-H, tiofeno), 1681 v (C=O, ácido carboxílico aromático), 1524 v (C=C, tiofeno), 1081 δ (C-H, tiofeno).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) δ: 7,42 (**H2**, dd, *J* = 5,0, 1,2 Hz, 1H); 7,59 (**H1**, dd, *J* = 5,0, 3,0 Hz, 1H); 8,24 (**H3**, dd, *J* = 3,0, 1,2 Hz, 1H).

RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) δ: 127,34 (**C2**); 127,82 (**C1**); 133,36 (**C3**); 134,38 (**C4**); 163,67 (**C5**).

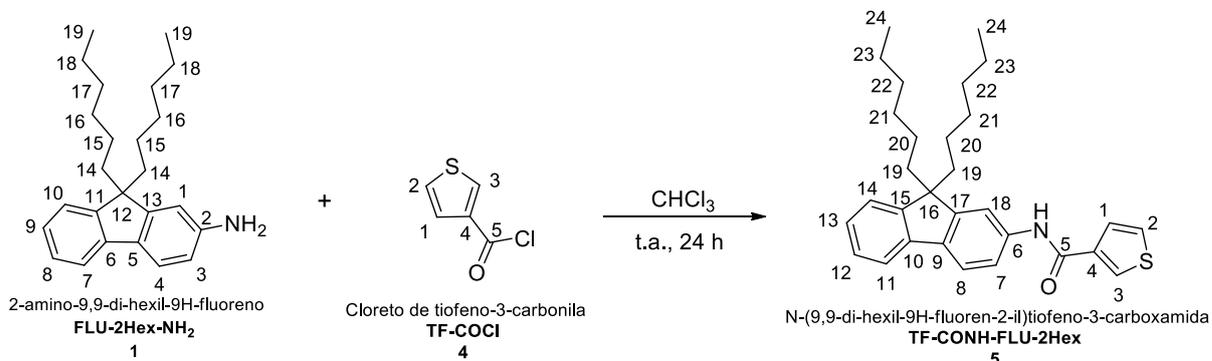
### 3.3.1.2.2 Obtenção do Cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**)<sup>102</sup>



Em um balão monotubulado de 10 mL equipado com condensador de refluxo foi adicionado 0,192 g (1,50 mmol) de ácido tiofeno-3-carboxílico (**TF-COOH**, **4.2**), este ficou sobre agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida 0,435 mL (6,00 mmol) de cloreto de tionila foi adicionado gota a gota, verificando-se no final a formação de uma solução levemente amarela. Após toda a adição do SOCl<sub>2</sub> o meio reacional foi colocado sob aquecimento (70 °C). Após 18 horas a reação foi interrompida e o excesso do cloreto de tionila foi removido via destilação simples, utilizando-se hexano anidro (2x7 mL). Após a remoção do SOCl<sub>2</sub> e o balão de reação atingir a temperatura ambiente foi observado a precipitação de um sólido branco, correspondendo ao produto de interesse (**TF-COCl**, **4**). Devido à alta reatividade de **4** frente a espécies nucleofílicas, este não foi isolado e foi submetido como reagente nas reações seguintes.

### 3.3.1.3 Síntese dos Híbridos Moleculares D-A binários – Acoplamento das Unidades D e A

#### 3.3.1.3.1 Síntese do N-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (**5**)<sup>116</sup>



Conforme citado anteriormente, após a remoção do excesso do cloreto de tionila empregado na preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**), no mesmo balão monotubulado de 10 mL foram adicionados 5 mL de clorofórmio anidro, observando-se a formação de uma solução incolor que foi colocada sob agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,314 g (0,90 mmol) de 3-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>**, **1**) anteriormente solubilizados em 5 mL de clorofórmio anidro. No início da adição de **1** a solução assumiu uma coloração amarela escura (laranja) e no decorrer da reação (~3 horas) foi possível observar a formação de um sólido branco em suspensão e a fase líquida incolor. Após 24 horas a reação foi interrompida, verificando-se via CCD (eluente 9:1 de hexano/acetato de etila) a presença de um pouco da amina aromática **1**. Assim, o meio reacional foi transferido para béquer contendo 30 mL de água destilada e teve o pH ajustado para 7, utilizando-se uma solução saturada de bicarbonato de potássio. Em seguida, a mistura foi transferida para funil de separação e extraiu-se com acetato de etila (1x100 mL e 2x60 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o acetato de etila foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido branco impuro que foi purificado via cromatografia em coluna, utilizando como eluente uma mistura 9:1 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido branco com 0,260 g (rendimento de 63%).

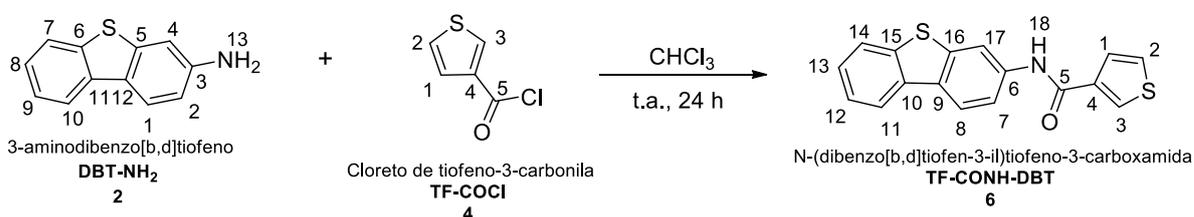
Faixa de fusão: 203-205 °C.

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3309 v (N-H, amida secundária), 3097 v (C-H, tiofeno), 2952 v<sub>ns</sub> (CH<sub>3</sub>), 2926 v (CH<sub>2</sub>), 1640 v (C=O, amida aromática), 1594 δ (N-H), 1492 v (C=C, tiofeno), 1377 δ (CH<sub>3</sub>), 1351 v (C=C, tiofeno) e 1259 δ (C-H, tiofeno).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 0,52 (**H23**, m, 4H); 0,71 (**H24**, t,  $J = 7,0$  Hz, 6H); 1,01 (**H20**, **H21** e **H22**, m, 12H); 1,99 (**H19**, m, 4H); 7,28 (**H12** e **H13**, m, 2H); 7,40 (**H14**, d,  $J = 7,2$  Hz, 1H); 7,66 (**H1** e **H2**, m, 2H); 7,73 (**H7**, **H8** e **H11**, m, 3H); 7,82 (**H3**, s, 1H); 8,37 (**H18**, s, 1H); 10,11 (H25, s, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 13,77 (**C24**); 21,94 (**C20** ou **C21** ou **C22**); 23,40 (**C23**); 28,97; 30,94 (**C20** ou **C21** ou **C22**); 39,42 (**C19**); 54,59 (**C16**); 114,67; 119,12; 119,33; 119,88 (**C7** ou **C8** ou **C11**); 122,69 (**C14**); 126,84; 126,87; 127,19 (**C1** ou **C2** ou **C12** ou **C13**); 129,56 (**C18**); 136,14; 137,90; 138,38; 140,41; 149,93; 150,59; 160,76 (**C5**).

### 3.3.1.3.2 Síntese do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**6**)<sup>116</sup>



Conforme citado anteriormente, após a remoção do excesso do cloreto de tionila empregado na preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**), no mesmo balão monotubulado de 10 mL foram adicionados 5 mL de clorofórmio anidro, observando-se a formação de uma solução incolor que foi colocada sob agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,179 g (0,90 mmol) de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-NH<sub>2</sub>**, **2**), anteriormente solubilizados em 5 mL de clorofórmio anidro. No início da adição de **2** a solução assumiu coloração amarela e no decorrer da reação (~3 horas) observou-se a formação de um sólido bege em suspensão e a fase líquida ficou incolor. Após 24 horas observou-se o término da reação via CCD, utilizando-se como eluente uma mistura 7:3 de acetato de etila/benzeno. Assim, o meio reacional foi transferido para um béquer contendo 30 mL de água destilada e teve o pH ajustado para 7, utilizando-se uma solução saturada de bicarbonato de potássio. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação e extraiu-se com acetato de etila (3x60 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o acetato de etila foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido bege impuro que foi purificado via recristalização com etanol. Após a purificação foi obtido um sólido bege com 0,225 g (rendimento de 81%).

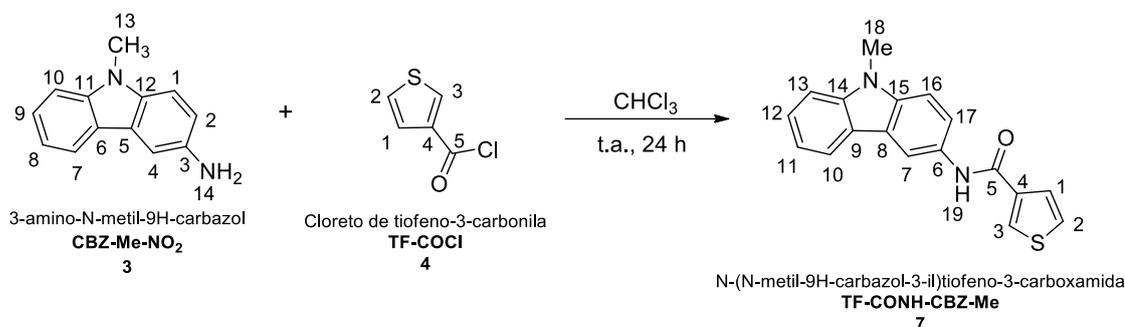
Faixa de fusão: 206-208 °C.

IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3323  $\nu$  (N-H, amida secundária), 3091  $\nu$  (C-H, tiofeno), 1624  $\nu$  (C=O, amida aromática), 1588  $\delta$  (N-H), 1502  $\nu$  (C=C, tiofeno), 1485  $\nu$  (C=C, dibenzotiofeno), 1400  $\nu$  (C=C, tiofeno), 1248 e 1072  $\delta$  (C-H, tiofeno).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7,48 (**H12 e H13**, tt,  $J = 7,3, 5,5$  Hz, 2H); 7,68 (**H1 e H2**, d,  $J = 2,1$  Hz, 2H); 7,80 (**H7**, dd,  $J = 8,6, 1,9$  Hz, 1H); 7,99 (**H14**, m, 1H); 8,28 (**H11**, m, 1H); 8,33 (**H8**, d,  $J = 8,6$  Hz, 1H); 8,41 (**H3**, t,  $J = 2,1$  Hz 1H); 8,52 (**H17**, d,  $J = 1,9$  Hz, 1H); 10,32 (**H18**, s, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 113,51 (**C17**); 117,92 (**C7**); 121,49 (**C11**); 122,07 (**C8**); 122,94 (**C14**); 124,78 (**C12**); 126,39 (**C13**); 127,05 e 127,20 (**C1 ou C2**); 129,93 (**C3**); 130,77 (**C9**); 134,93 (**C10**); 137,65 (**C4**); 138,19, 138,22 e 139,07 (**C6 ou C15 ou C16**); 161,05 (**C5**).

#### 4.3.1.3.3 Síntese do N-(N-metil-9H-carbozol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**7**)<sup>116</sup>



Conforme citado anteriormente, após a remoção do excesso do cloreto de tionila empregado na preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**), no mesmo balão monotubulado de 10 mL foram adicionados 5 mL de clorofórmio anidro, observando-se a formação de uma solução incolor. Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,120 g (0,61 mmol) de 3-amino-N-metil-9H-carbozol (**CBZ-Me-NH<sub>2</sub>**, **3**) anteriormente solubilizados em 5 mL de clorofórmio anidro. Após 24 horas observou-se o término da reação via CCD, utilizando-se como eluente uma mistura 1:1 de hexano/acetato de etila. O meio reacional foi transferido para béquer contendo 30 mL de água destilada e teve o pH ajustado para 7 com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação e extraiu-se com acetato de etila (3x50 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o acetato de etila foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido marrom impuro que foi purificado via cromatografia em coluna, utilizando inicialmente como eluente uma mistura 8:2 de hexano/acetato de etila e depois uma mistura de 6:4 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido marrom com 0,135 g (rendimento de 72%).

Faixa de fusão: 242-243 °C.

IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3306  $\nu$  (N-H, amida secundária), 3096  $\nu$  (C-H, tiofeno), 3052  $\nu$  (C-H, 9-metil-9H-carbazol), 2971  $\nu_{\text{ns}}$  ( $\text{CH}_3$ ), 1638  $\nu$  (C=O, amida aromática), 1602  $\nu$  (C=C, 9-metil-9H-carbazol), 1587  $\delta$  (N-H), 1494  $\nu$  (C=C, tiofeno), 1385  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ), 1361  $\nu$  (C=C, tiofeno), 1249  $\delta$  (C-H, tiofeno).

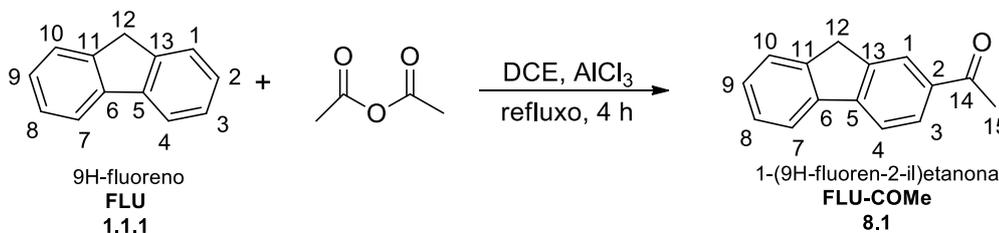
RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 3,87 (**H18**, s, 3H); 7,20 (**H11**, t,  $J = 7,4$  Hz, 1H); 7,47 (**H12**, t,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 7,58 (**H13** e **H16**, d,  $J = 8,7$  Hz, 2H); 7,70 (**H1** e **H2**, m, 2H); 7,75 (**H17**, dd,  $J = 8,8, 2,0$  Hz, 1H); 8,09 (**H10**, d,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 8,37 (**H3**, m, 1H); 8,51 (**H7**, d,  $J = 2,1$  Hz, 1H); 10,12 (**H19**, s, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 29,03 (**C18**); 108,90 e 109,23 (**C13** ou **C16**); 112,68 (**C7**); 118,64 (**C11**); 120,05 (**C17**); 120,26 (**C10**); 121,62 e 121,90 (**C6** ou **C8**); 125,78 (**C12**); 126,81 e 127,17 (**C1** ou **C2**); 129,18 (**C3**); 130,73 (**C9**); 137,57 (**C15**); 138,15 (**C4**); 141,07 (**C14**); 160,67 (**C5**).

### 3.3.2 Obtenção dos Ligantes de Ácido Carboxílicos Aromáticos 8, 9 e 10

#### 3.3.2.1 Obtenção do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8)

##### 3.3.2.1.1 Preparação do 1-(fluoreno-2-il)etanona (8.1)<sup>117</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL equipado com um condensador de refluxo foram adicionados 1,35 g (10,00 mmol) de cloreto de alumínio (III) ( $\text{AlCl}_3$ ) e 3 mL de 1,2-dicloroetano anidro (DCE), formou-se uma suspensão, estes ficaram sob agitação magnética e banho de água com gelo ( $<10^\circ\text{C}$ ). Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,510 g (5,00 mmol) de anidrido acético anteriormente solubilizados em 3 mL de DCE anidro. Após 30 minutos da adição de toda a solução de anidrido acético foi observado a formação de uma solução de cor amarela clara. Ainda sob banho de água gelada foram adicionados gota a gota 0,830 g (5,00 mmol) de fluoreno (**FLU**, **1.1.1**) solubilizados em 3 mL de DCE anidro. Após toda a adição da solução de **1.1.1** o banho de água gelada foi

removido e a solução assumiu uma coloração verde escura. O meio reacional foi colocado sob refluxo. O acompanhamento da evolução da reação foi feita via CCD utilizando-se como eluente uma mistura 7:3 de hexano/acetato de etila. Após 4 horas a reação foi interrompida, ainda havia um pouco de **1.1.1**. O meio reacional foi vertido em um béquer contendo 10 mL de uma solução de ácido clorídrico 10%. A mistura foi transferida para um funil de separação e extraiu-se com clorofórmio (3x 30 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o clorofórmio foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido bege impuro que foi purificado via cromatografia em coluna filtrante, utilizando-se inicialmente como eluente hexano e depois acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido bege com 0,656 g (rendimento de 63%).

Faixa de fusão: 123-126 °C [Lit.: 124-126 °C]<sup>118</sup>

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 2998  $\nu_{\text{ass}}$  (CH<sub>3</sub>), 1676  $\nu$  (C=O, cetona aromática), 1607  $\nu$  (C=C, aromático) e 1359  $\delta$  (CH<sub>3</sub>).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2,67 (**H15**, s, 3H); 3,96 (**H12**, s, 2H); 7,41 (**H8** e **H9**, m, 2H); 7,60 (H10, dt,  $J = 7,6, 1,1$  Hz, 1H); 7,84 (**H4** e **H7**, m, 2H); 8,02 (**H3**, dd,  $J = 7,9, 1,7$  Hz, 1H); 8,15 (**H1**, d,  $J = 1,8, 0,9$  Hz 1H).

RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 26,99 (**C15**); 37,09 (**C12**); 119,86 (**C7**); 121,09 (**C10**); 125,15 (**C9**); 125,47 (**C8**); 127,27 (**C4**); 127,96 (**C3**); 128,23 (**C1**); 135,82 (**C2**); 140,69 (**C6**); 143,51 (**C5**); 144,72 (**C11**); 146,63 (**C13**); 198,63 (**C14**).

### 3.3.2.1.2 Método Geral para Obtenção de Ácidos Carboxílicos Aromáticos 8, 9 e 10 – Obtenção do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (8)<sup>119</sup>



Em um balão monotubulado de 50 mL equipado com condensador de refluxo foram adicionados 8,18 mL (14,50 mmol) de água sanitária comercial 12% (NaClO) e 0,220 g (5,49 mmol) de hidróxido de sódio, estes ficaram sob agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados no balão 0,250 g (1,18 mmol) de 1-(fluoren-2-il)etanona (**FLU-COMe**) (**8.1**) anteriormente solubilizados em 5 mL de 1,4-dioxano. A mistura das duas soluções resultou na formação de uma suspensão branca que foi

colocada sob refluxo. A medida que ocorria a evolução da reação havia uma redução gradual da suspensão, até o seu completo desaparecimento e a formação de uma solução amarela escura. O acompanhamento da evolução da reação foi feita via CCD utilizando-se como eluente uma mistura 6:4 de hexano/acetato de etila. Após 3 horas a reação foi interrompida, ainda havia um pouco do material de partida **8.1**. O meio reacional foi vertido em um béquer contendo 1,38 g (10,98 mmol) de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) solubilizados em 15 mL de água destilada, estes ficaram sob agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação para remover o restante de **8.1**, para tal utilizou-se diclorometano (3x30 mL). A seguir, a fase aquosa foi transferida para um béquer e teve o pH ajustado para 2 utilizando-se uma solução de ácido clorídrico concentrada (37%), de modo que foi observado a precipitação de um sólido amarelo. Este foi submetido a filtração sob pressão reduzida e lavou-se com água destilada gelada. Em seguida, o sólido foi seco em dessecador fechado sob pressão reduzida e na presença de pentóxido de fósforo. Por fim, obteve-se um sólido amarelo impuro que foi purificado via cromatografia em coluna, utilizando como eluente uma mistura de 6:4 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido amarelo com 0,100 g (rendimento de 40%).

Faixa de fusão: [lit.:> 340 °C].

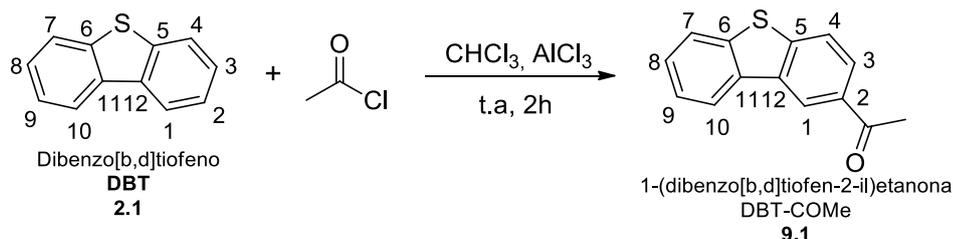
IV KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 até 2400 v (O-H, ácido carboxílico), 1676 v (C=O, ácido carboxílico aromático).

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 3,99 (**H12**, s, 2H); 7,39 (**H8** e **H9**, m, 2H); 7,63 (**H10**, d,  $J = 7,1$  Hz, 1H); 7,96 (**H3** e **H4** e **H7**, m, 3H); 8,15 (**H1**, s, 1H); 12,86 (**H15**, s, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 36,37 (**C12**); 119,86 (**C4**); 120,96 (**C7**); 125,33 (**C10**); 126,11 (**C1**); 126,98 (**C8**); 127,93 (**C9**); 128,37 (**C3**); 128,93 (**C2**); 140,03 (**C6**); 143,13 (**C13**); 144,23 (**C11**); 145,43 (**C5**); 167,56 (**C14**).

### 3.3.2.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9)

#### 3.3.2.2.1 Preparação do 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (9.1)<sup>120</sup>



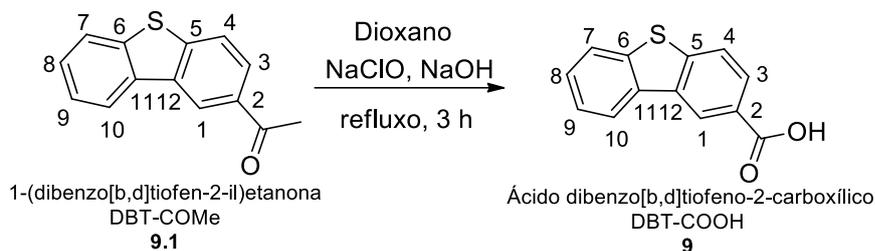
Em um balão monotubulado de 25 mL foram adicionados 0,87 g (6,54 mmol) de cloreto de alumínio (III) ( $\text{AlCl}_3$ ) e 5 mL de clorofórmio anidro, formou-se uma suspensão, estes ficaram sob agitação magnética e banho de água com gelo ( $<10^\circ\text{C}$ ). Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,510 g (6,54 mmol) de cloreto de acetila anteriormente solubilizados em 2 mL de clorofórmio anidro. Após 30 minutos da adição de toda a solução contendo o cloreto de acetila, observou-se a formação de uma solução de cor amarela clara. Ainda sob banho de água com gelo foram adicionados gota a gota 1,09 g (5,95 mmol) de dibenzo[b,d]tiofeno (**DBT, 2.1**) solubilizados em 10 mL de clorofórmio anidro. A primeira gota da solução de **2.1** ao atingir o meio reacional deixou esta amarela e com a evolução da reação assumiu coloração verde escura. Após toda a adição da solução de **2.1** o banho de água com gelo foi removido e o meio reacional foi colocado em temperatura ambiente. O acompanhamento da evolução da reação foi feita via CCD utilizando-se como eluente uma mistura 7:3 de hexano/acetato de etila. Após 2 horas a reação foi interrompida, ainda havia um pouco do material de partida (**2.1**). O meio reacional foi vertido em béquer contendo 7,5 mL de uma solução de ácido clorídrico 10%. A mistura foi então transferida para um funil de separação e extraiu-se com clorofórmio (3x 20 mL). A fase orgânica foi então seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o clorofórmio foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido impuro que foi purificado via cromatografia em coluna filtrante, utilizando-se inicialmente como eluente hexano e depois uma mistura de 9:1 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido amarelo claro com 0,853 g (rendimento de 63%).

Faixa de fusão:  $88-91^\circ\text{C}$  [Lit.:  $110-112^\circ\text{C}$ ]<sup>120</sup>

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2,70 (**H14**, s, 3H); 7,48 (**H8** e **H9**, dt,  $J = 6,2, 3,1$  Hz, 2H); 7,84 (**H7** e **H10**, tt,  $J = 5,1, 2,9$  Hz, 2H); 7,99 (**H3**, m, 1H); 8,18 (**H4**, m, 1H) e 8,68 (**H1**, d,  $J = 2,7$  Hz, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 26,89 (**C14**); 121,75 (**C10**); 121,97 (**C7**); 122,76 (**C4**); 123,02 (**C3**); 125,01 (**C1**); 126,35 (**C8**); 127,52 (**C9**); 133,76 (**C11**); 135,28 (**C12**); 135,70 (**C2**); 139,79 (**C5**); 144,66 (**C6**); 197,71 (**C13**).

### 3.3.2.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9)<sup>119</sup>



Conforme metodologia geral para obtenção de ácidos carboxílicos fluorescentes descritos no item 3.3.2.1.2, reagiram-se 8,18 mL (14,5 mmol) de água sanitária comercial 12% (NaClO) e 0,220 g (5,49 mmol) de hidróxido de sódio com 0,250 g (1,18 mmol) de 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (**DBT-COMe, 9.1**) solubilizados em 5 mL de 1,4-dioxano. Após o procedimento descrito, obteve-se sólido laranja claro com 0,150 g (rendimento de 28%).

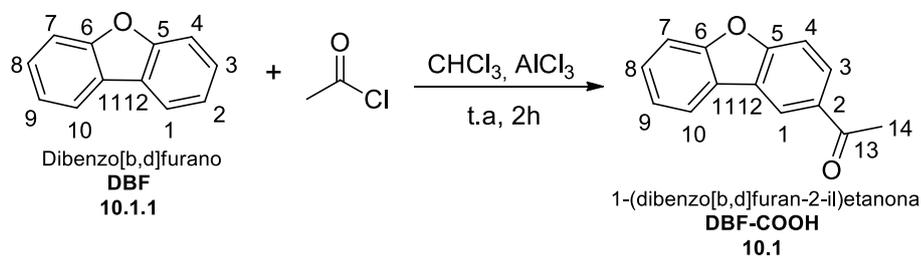
Faixa de fusão: 246-249 °C [Lit.: 253 °C]

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) δ: 7,54 (**H8** e **H9**, dt, *J* = 10,9, 5,1 Hz, 2H); 8,05 (**H4** e **H10**, dd, *J* = 7,9, 4,4 Hz, 2H); 8,13 (**H3**, dd, *J* = 8,6, 2,6 Hz, 1H); 8,42 (**H7**, m, 1H) e 8,89 (**H1**, s, 1H).

RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) δ: 122,45 (**C4**); 123,08 (**C10**); 123,20 (**C7**); 123,23 (**C1**); 125,27 (**C9**); 127,46 (**C8**); 127,59 (**C6**); 127,73 (**C3**); 134,65 (**C12**); 135,13 (**C2**); 139,02 (**C11**); 143,37 (**C5**); 167,51 (**C13**).

### 3.3.2.3 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10)

#### 3.3.2.3.1 Preparação do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (10.1)<sup>120</sup>



Em um balão monotubulado de 25 mL foram adicionados 0,87 g (6,54 mmol) de cloreto de alumínio (III) (AlCl<sub>3</sub>) e 5 mL de clorofórmio anidro, formando-se uma suspensão, estes ficaram sob agitação magnética e banho de água com gelo (<10 °C). Em seguida, foram adicionados gota a gota 0,510 g (6,54 mmol) de cloreto de acetila anteriormente

solubilizados em 2 mL de clorofórmio anidro. Após 30 minutos da adição de toda a solução do cloreto de acetila foi observado a formação de uma solução de cor amarela clara. Ainda sob banho de água com gelo foram adicionados gota a gota 0,999 g (5,95 mmol) de dibenzo[b,d]furano (**DBF, 10.1.1**) solubilizados em 10 mL de clorofórmio anidro. A primeira gota da solução de **10.1.1** ao atingir o meio reacional deixa este vermelho e com a evolução da reação, assume uma coloração roxa/azul escura. Após toda a adição da solução de **10.1.1** o banho de água com gelo foi removido e o meio reacional foi colocado em temperatura ambiente. O acompanhamento da evolução da reação foi feita via CCD utilizando-se como eluente uma mistura 7:3 de hexano/acetato de etila. Após 2 horas observou-se o término da reação. O meio reacional foi vertido em um béquer contendo 7,5 mL de uma solução de ácido clorídrico 10% (HCl). A mistura foi transferida para um funil de separação e extraiu-se com clorofórmio (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio anidro, este foi removido via filtração simples e o clorofórmio foi removido sobre evaporação a pressão reduzida. Por fim, obteve-se um sólido impuro que foi purificado via cromatografia em coluna filtrante, utilizando-se inicialmente como eluente hexano e depois uma mistura de 9:1 de hexano/acetato de etila. Após a purificação foi obtido um sólido amarelo branco puro 1,000 g (rendimento de 81%).

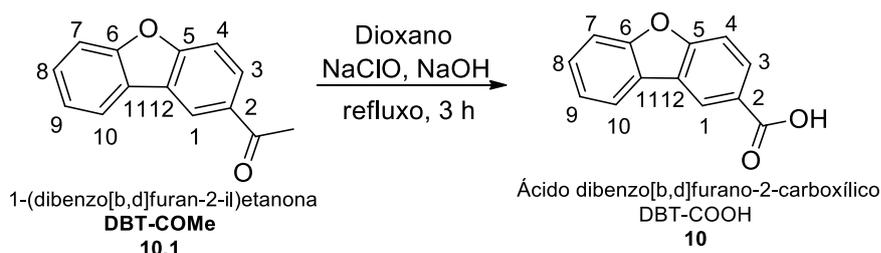
Faixa de fusão: 68-71 °C [Lit.: 58-60 °C]<sup>120</sup>

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3066 v (C-H, aromático), 1676 v (C=O, cetona aromática), 1599 e 1474 v (C=C, aromático) e 1359 δ (CH<sub>3</sub>).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2,72 (**H14**, s, 3H); 7,40 (**H9**, td, *J* = 7,5, 1,0 Hz, 1H); 7,51 (**H8**, ddd, *J* = 8,3, 7,3, 1,3 Hz, 1H); 7,60 (**H7/H10**, m, 2H); 8,01 (**H3**, m, 1H); 8,11 (**H4**, dd, *J* = 8,6, 1,9 Hz, 1H); 8,59 (**H1**, d, *J* = 1,8, 0,6 Hz, 1H).

RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 26,99 (**C14**); 111,78 (**C10**); 112,15 (**C7**); 121,15 (**C4**); 121,80 (**C3**); 123,59 (**C1**); 123,94 (**C11**); 124,78 (**C12**); 128,17 (**C8**); 128,19 (**C9**); 132,72 (**C2**); 157,07 (**C5**); 159,12 (**C6**); 197,51 (**C13**).

### 3.3.2.3.2 Obtenção do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**10**)<sup>119</sup>



Conforme metodologia geral para obtenção de ácidos carboxílicos fluorescentes descritos no item 3.3.2.1.2 reagiram-se 8,18 mL (14,5 mmol) de água sanitária comercial 12% (NaClO) e 0,220 g (5,49 mmol) de hidróxido de sódio com 0,250 g (1,18 mmol) de 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (**DBF-COMe, 10.1**) solubilizados em 5 mL de 1,4-dioxano. Após o procedimento descrito, obteve-se sólido branco com 0,192 g (rendimento de 77%).

Faixa de fusão: 231-234 °C [Lit.: 252-253 °C].

IV KBr (cm<sup>-1</sup>): 3400 até 2400 v (O-H, ácido carboxílico), 1673 v (C=O, ácido carboxílico aromático), 1603 e 1483 v (C=C, aromático).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7,44 (**H8**, td, *J* = 7,5, 0,9 Hz, 1H); 7,56 (**H9**, td, *J* = 8,4, 7,3 Hz, 1H); 7,72 (**H10**, m, 1H); 7,78 (**H4**, dd, *J* = 8,6, 0,6 Hz, 1H); 8,12 (**H3**, dd, *J* = 8,7, 1,8 Hz, 1H); 8,27 (**H7**, dt, *J* = 7,4, 1,1 Hz, 1H); 8,77 (**H1**, d, *J* = 1,9, 0,6 Hz, 1H).

RMN <sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 111,74 (**C4**); 111,89 (**C10**); 121,77 (**C7**); 123,11 (**C1**); 123,14 (**C6**); 123,69 (**C8**); 123,90 (**C12**); 126,06 (**C2**); 128,34 (**C9**); 129,10 (**C3**); 156,14 (**C11**); 158,03 (**C5**); 167,27 (**C13**).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7

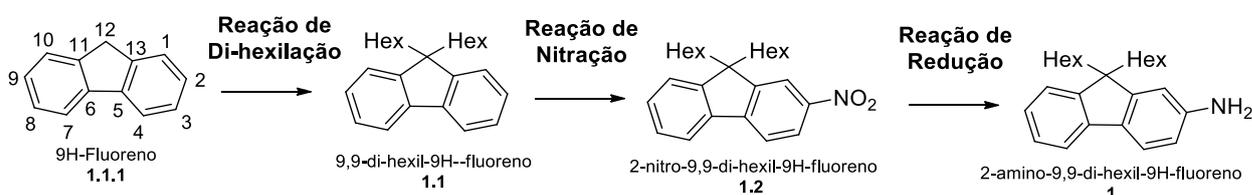
Como mencionado anteriormente (Seção 3.3.1), a rota sintética para obtenção dos híbridos moleculares doador-aceptores binários inéditos (**TF-CONH-Ar**, **5**, **6** e **7**, **D-A**) contam com duas etapas-chave, sendo elas a preparação das aminas aromáticas fluorescentes (**Ar-NH<sub>2</sub>**, **1**, **2** e **3**, unidades doadoras, **D**) e a preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**, unidade aceptora, **A**) que posteriormente foram acoplados mediante ligação amídica de forma a gerar as carboxamidas tiofênicas **5**, **6**, **7**.

Cada um dos compostos que foram preparados para gerar os produtos de interesse **5**, **6** e **7** tiveram suas estruturas elucidadas por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 e carbono-13. O comportamento fotofísico das amidas tiofênicas **5**, **6** e **7** foi determinado por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão por fotoluminescência.

#### 4.1.1 Obtenção e Caracterização das Aminas Aromáticas 1, 2 e 3

##### 4.1.1.1 Obtenção e Caracterização de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1)

A obtenção de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>**, **1**) seguiu a rota sintética ilustrada na Figura 36.

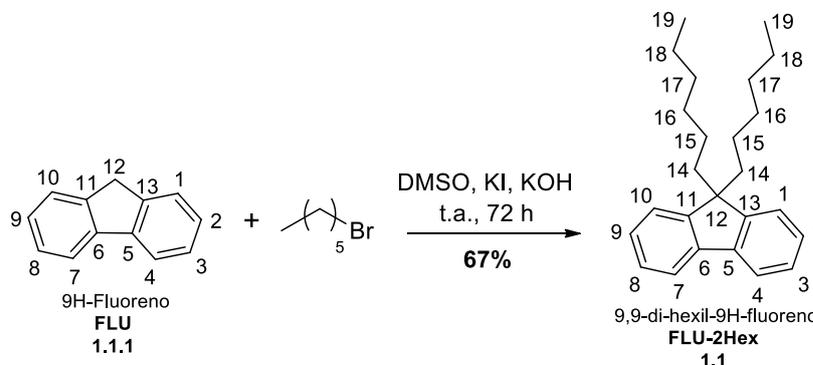


**Figura 36:** Processo de preparação do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>**, **1**).

##### 4.1.1.1.1 Preparação e Caracterização Estrutural de 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.1)

A preparação do intermediário 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex**, **1.1**) a partir do precursor 9H-fluoreno (**1.1.1**) (Figura 36) seguiu a metodologia descrita por Assaka e colaboradores.<sup>107</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução de dois grupos

hexila no carbono da ponte metilênica (**C12**) do hidrocarboneto aromático (**1.1.1**), seguindo uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ), que ocasionou na formação de um óleo levemente amarelo com rendimento de 67%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV de **FLU-2Hex (1.1)** (Espectro 2.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características dos grupos  $-CH_3$  presentes nos dois grupos hexilas introduzidos via reação de di-hexilação, as bandas em questão não detectadas no espectro no IV para o precursor **FLU (1.1.1)** (Espectro 1.a, Apêndice).

Para o grupo  $-CH_3$  observam-se duas bandas finas de média intensidade em 2955 e 2883  $cm^{-1}$  referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H.<sup>121</sup> Ainda no grupo  $-CH_3$  observa-se uma banda fina de fraca intensidade em 1376  $cm^{-1}$  referente a deformação angular no plano para a ligação C-H.<sup>121</sup> Outra banda observada no espectro do composto **1.1.1** corresponde a deformação angular fora do plano em 720  $cm^{-1}$  referente a ligação C-H do grupo  $-CH_2$  para cadeias com 4 ou mais grupos  $CH_2$ , que só passou a ser observada no momento em que os grupos hexila foram introduzidos.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 2.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto hexilado. No Espectro 2.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **1.1**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1H$  e  $^{13}C$*

A análise do espectro de RMN de  $^1H$  de **FLU-2Hex (1.1)** (Espectro 2.b, Apêndice) permite observar a presença de 6 sinais, sendo 4 sinais referentes a hidrogênios alifáticos e 2 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um multipletto em  $\delta$  0,65 (**H18**, 4H), um tripleto em  $\delta$  0,79 (**H19**, 6H) e outros dois multipletos em  $\delta$  1,10 (**H15 a H17**, 12H) e  $\delta$  1,99 (**H14**, 4H) referentes aos hidrogênios dos

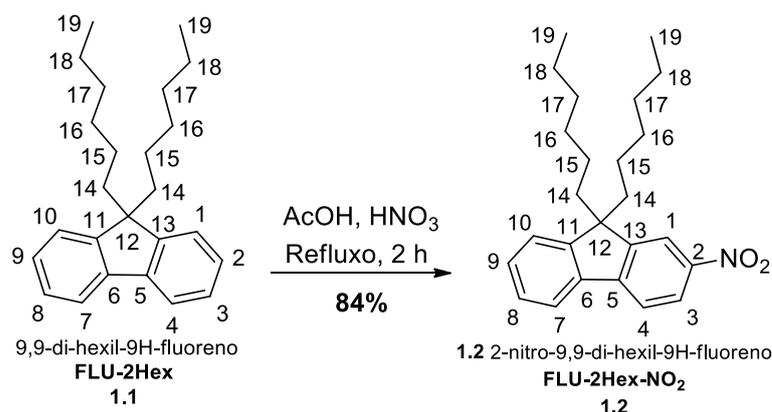
grupos hexila introduzidos no carbono da ponte metilênica **C12** via reação de di-hexilação. Enquanto que na região dos hidrogênios aromáticos observa-se dois multipletos em  $\delta$  7,34 (**H1 a H3** e **H8 a H10**, 6H) e  $\delta$  7,73 (**H4** e **H7**, 2H) referentes aos hidrogênios do anel fluorênico. O desaparecimento do simpleto com deslocamento químico em 3,95 referente aos hidrogênios alifáticos da ponte metilênica no espectro de RMN de **1.1**, contribui para a confirmação da obtenção do produto de interesse. Outra informação fornecida pelo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  que corrobora para a obtenção do intermediário **1.1** refere-se a integração dos hidrogênios da região alifática que coincidem com a quantidade de hidrogênios dos dois grupos hexila adicionados, além da integração total coincidir com o número de hidrogênios esperados para o intermediário **1.1**.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **FLU-2Hex (1.1)** (Espectro 2.c, Apêndice) permite observar a presença de 13 sinais, sendo 7 sinais de carbonos alifáticos e 6 sinais de carbonos aromáticos. Os sinais na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  14,21 (**C19**), 22,79 (**C18**), 23,92 (**C17**), 29,94 (**C16**), 31,71 (**C15**) e 40,61 (**C14**) referem-se aos carbonos dos grupos hexila introduzidos via reação de di-hexilação, enquanto o sinal em 55,21 (**C12**) trata-se do carbono da ponte. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  119,83, 123,03, 126,87, 127,17 (**C1 a C4** e **C7 a C10**), 141,31 (**C5** e **C6**) e 150,88 (**C11** e **C13**) correspondem aos carbonos do anel fluorênico. O número de sinais de carbonos alifáticos coincidem com a quantidade de carbonos dos dois grupos hexila adicionados acrescido do carbono da ponte, além do número de sinais totais coincidirem com a quantidade de carbonos esperados para o intermediário **1.1**.

A análise do espectro DEPT-135 de **FLU-2Hex (1.1)** (Espectro 2.d, Apêndice) evidência a presença de 10 sinais, sendo 6 sinais referentes a carbonos alifáticos e 4 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos em  $\delta$  14,21 (**C19**) com fase positiva refere-se ao grupo  $\text{CH}_3$  dos grupos hexila introduzidos via reação de di-hexilação, enquanto os sinais em  $\delta$  22,79 (**C18**), 23,92 (**C17**), 29,94 (**C16**), 31,71 (**C15**) e 40,61 (**C14**) com fase negativa correspondem aos grupos  $\text{CH}_2$ . Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  119,83, 123,03, 126,87, 127,17 (**C1 a C4** e **C7 a C10**) com fase positiva referem-se aos CH do anel fluorênico. O número de sinais que não aparecem no espectro DEPT-135 em relação ao número de sinais totais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , coincidem com a quantidade de sinais que deveriam desaparecer para o intermediário de interesse **1.1** após a reação de di-hexilação.

#### 4.1.1.1.2 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 2-nitro-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1.2)

A preparação do intermediário 2-nitro-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>**, **1.2**) a partir do 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**1.1**), Figura 35, seguiu a metodologia de Barik *et al.*<sup>108</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução de um grupo nitro no **C2** do derivado di-hexilado do 9H-fluoreno (**1.1**), a partir de uma reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), ocasionando a formação de um óleo amarelo com rendimento de 84%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV de **FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>** (**1.2**) (Espectro 3.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), introduzido via reação de nitração. As bandas em questão não são detectadas no espectro de IV para o intermediário **FLU-2Hex** (**1.1**) (Espectro 2.a, Apêndice). Para o grupo -NO<sub>2</sub> observa-se duas bandas finas de forte intensidade em 1518 e 1332 cm<sup>-1</sup> referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação NO<sub>2</sub> em compostos aromáticos.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 3.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto nitrado. No Espectro 3.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **1.2**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C*

A oxidação do **C2** do intermediário 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**1.1**) por meio da introdução do grupo nitro pela reação de nitração, ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, causando o aparecimento de novos sinais tanto nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, quanto de <sup>13</sup>C para o 2-nitro-9,9-dihexil-9H-fluoreno (**1.2**).

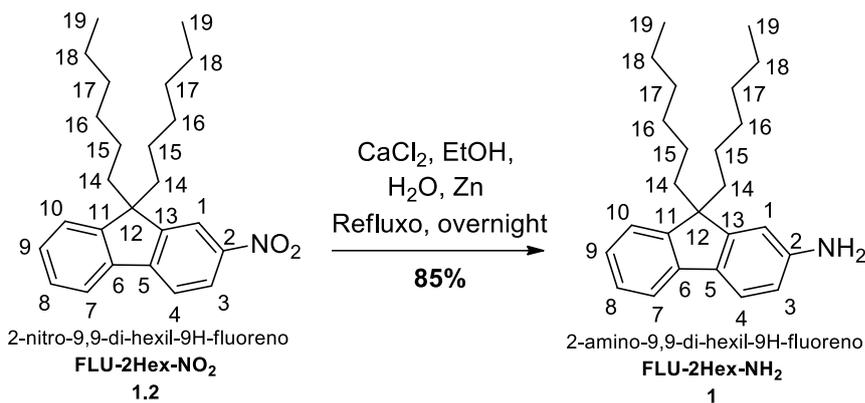
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **FLU-2Hex-NO<sub>2</sub> (1.2)** (Espectro 3.b, Apêndice) permite detectar a presença de 8 sinais, sendo 4 sinais referentes a hidrogênios alifáticos e 4 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um multipletto em  $\delta$  0,60 (**H18**, 4H), um tripleto em  $\delta$  0,76 (**H19**, 6H) e outros dois multipletos em  $\delta$  1,07 (**H15 a H17**, 12H) e  $\delta$  2,05 (**H14**, 4H) referentes aos hidrogênios dos grupos hexila. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se dois multipletos em  $\delta$  7,42 (**H8 a H10**, 3H),  $\delta$  7,81 (**H4 e H7**, 2H), um duplete em  $\delta$  8,23 (**H1**, d, 1H) e duplete duplo em  $\delta$  8,28 (**H3**, dd, 1H) referentes aos hidrogênios aromáticos do anel fluorênico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **FLU-2Hex-NO<sub>2</sub> (1.2)** (Espectro 3.c, Apêndice) permite observar 19 sinais, sendo 7 sinais referentes a carbonos alifáticos e 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. Os sinais na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  14,12 (**C19**), 22,68 (**C18**), 23,88 (**C17**), 29,71 (**C16**), 31,61 (**C15**) e 40,25 (**C14**) referentes aos hidrogênios dos grupos hexila, enquanto o sinal em  $\delta$  55,65 (**C12**) trata do carbono da ponte. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  118,40 (**C10**), 119,95 (**C3**), 121,37 (**C1**), 123,38, 123,43 (**C8 e C9**), 127,56 (**C4**), 129,44 (**C7**), 138,90 (**C2**), 147,32 (**C6**), 147,83 (**C5**), 152,14 (**C11**) e 152,49 (**C13**) referem-se aos carbonos do anel fluorênico.

A análise do espectro DEPT-135 de **FLU-2Hex-NO<sub>2</sub> (1.2)** (Espectro 3.d, Apêndice) evidência a presença de 13 sinais, sendo 6 sinais referentes a carbonos alifáticos e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos em  $\delta$  14,12 (**C19**) com fase positiva refere-se ao grupo CH<sub>3</sub> dos grupos hexila, enquanto os sinais em  $\delta$  22,70 (**C18**), 23,88 (**C17**), 29,65 (**C16**), 31,55 (**C15**) e 40,24 (**C14**) com fase negativa referem-se aos grupos CH<sub>2</sub>. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  118,40 (**C10**), 119,95 (**C3**), 121,36 (**C1**), 123,38 (**C9**), 123,43 (**C8**), 127,55 (**C4**) e 129,44 (**C7**) com fase positiva referem-se CH do anel fluorênico.

#### 4.1.1.1.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (1)

A obtenção de 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>**, **1**) a partir do intermediário 2-nitro-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**1.2**), Figura 36, seguiu a metodologia descrita por Kuhn.<sup>109</sup> A execução de tal método permitiu realizar a redução do grupo nitro do derivado nitrado do 9H-fluoreno di-hexilado (**1.2**), levando a formação de um sólido branco com rendimento de 85%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV do produto **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub> (1)** (Espectro 4.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo amino (-NH<sub>2</sub>) resultante da redução do grupo nitro. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o intermediário **FLU-2Hex-NO<sub>2</sub> (1.2)** (Espectro 3.a, Apêndice), assim como as bandas características para o grupo nitro (1518 e 1332 cm<sup>-1</sup>) deixam de ser observadas no espectro no IV (apêndice) para o **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub> (1)** após a reação de redução.

Para o grupo -NH<sub>2</sub> observa-se duas bandas finas de média intensidade em 3454 e 3367 cm<sup>-1</sup> referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação N-H para aminas primárias.<sup>121</sup> Ainda para o grupo -NH<sub>2</sub> observa-se uma banda fina de forte intensidade em 1620 cm<sup>-1</sup> referente a deformação angular no plano para a ligação N-H de aminas primárias.<sup>121</sup>

O aparecimento destas bandas de absorção na região do IV no Espectro 4.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto aminado. No Espectro 4.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **1**.

➤ *Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C*

A análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do produto **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub> (1)** (Espectro 4.b, Apêndice) permite observar a presença de 13 sinais, sendo 5 sinais referentes a hidrogênios alifáticos, 7 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos e 1 sinal referente a hidrogênios amínicos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um multipletos em δ 0,51 (**H18**, 4H), um tripleto em δ 0,73 (**H19**, 6H) e outros dois multipletos em δ 1,13 (**H15 a H17**, 12H) e δ 1,87 (**H14**, 4H) referentes aos hidrogênios dos grupos hexila, enquanto um simpleto em δ 5,18 (**H20**, 2H) refere-se aos hidrogênios do grupo amino

derivados da reação de redução do grupo nitro. Na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um duplete em  $\delta$  6,51 (**H3**, 1H), um simpleto em  $\delta$  6,57 (**H1**, 1H), dois tripletos em  $\delta$  7,09 (**H9**, 1H) e 7,18 (**H8**, 1H) e três duplete em  $\delta$  7,26 (**H4**, 1H),  $\delta$  7,40 (**H10**, 1H) e  $\delta$  7,49 (**H7**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel fluorênico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>** (**1**) (Espectro 4.c, Apêndice) permite observar a presença de 19 sinais, sendo 7 sinais referentes a carbonos alifáticos e 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. Os sinais na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  13,79 (**C19**), 21,96 (**C18**), 23,40 (**C17**), 29,04 (**C16**), 31,02 (**C15**) e 40,14 (**C14**) referem-se aos hidrogênios dos grupos hexila, enquanto o sinal em  $\delta$  53,99 (**C12**) trata-se do carbono da ponte. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  107,89 (**C4**), 112,73 (**C3**), 117,67 (**C1**), 120,37 (**C10**), 122,22 (**C9**), 124,52 (**C8**), 126,47 (**C7**), 128,99 (**C11**), 141,71 (**C6**), 148,62 (**C5**), 148,77 (**C13**) e 151,57 (**C2**) referem-se aos carbonos do anel fluorênico.

A análise do espectro DEPT-135 do produto **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>** (**1**) (Espectro 1, Apêndice) evidência a presença de 13 sinais, sendo 6 sinais referentes a carbonos alifáticos e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos em  $\delta$  13,79 (**C19**) com fase positiva refere-se ao grupo CH<sub>3</sub> dos grupos hexila, enquanto os sinais em  $\delta$  21,96 (**C18**), 23,40 (**C17**), 29,05 (**C16**), 31,02 (**C15**) e 40,24 (**C14**) com fase negativa referem-se aos grupos CH<sub>2</sub>. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  107,89 (**C4**), 112,73 (**C3**), 117,68 (**C1**), 120,37 (**C10**), 122,22 (**C9**), 124,52 (**C8**) e 126,47 (**C7**) com fase positiva referem-se CH do anel fluorênico.

#### 4.1.1.2 Obtenção e Caracterização de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**)

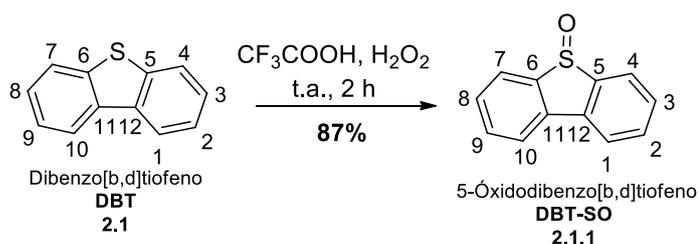
A obtenção de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-NH<sub>2</sub>**, **2**) seguiu a rota sintética demonstrada abaixo, Figura 37.



**Figura 37:** Processo de preparação do 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-NH<sub>2</sub>**, **2**).

#### 4.1.1.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.1.1)

A preparação do intermediário 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO**, **2.1.1**) a partir do precursor dibenzo[b,d]tiofeno (**2.1**), Figura 37, seguiu a metodologia de Waldecker e colaboradores.<sup>110</sup> A execução de tal método permitiu realizar a oxidação do átomo de enxofre em ponte entre os anéis benzênicos no composto heteroaromático **2.1**, ocasionando a formação de um sólido branco com rendimento em massa de 87%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV de **DBT-SO** (**2.1.1**) (Espectro 6.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de uma banda característica para o grupo sulfóxido (S=O) resultante da oxidação do grupo sulfeto. A banda em questão não é detectada no espectro no IV para o precursor **DBT** (**2.1**) (Espectro 5.a, Apêndice). Para o grupo S=O observa-se uma banda fina de forte intensidade em  $1024 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação S=O.<sup>121</sup>

O aparecimento de tal banda de absorção na região do IV no Espectro 6.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto sulfoxilado. No Espectro 6.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **2.1.1**.

##### ➤ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

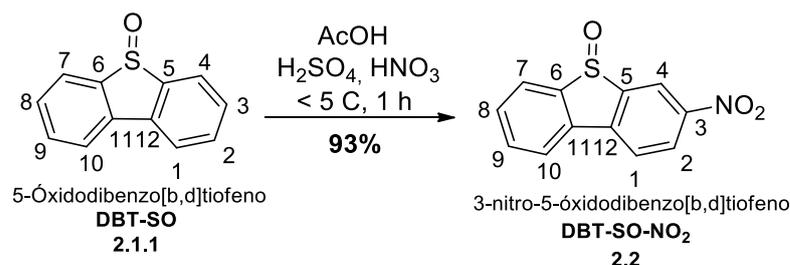
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **DBT-SO** (**2.1.1**) (Espectro 6.b, Apêndice) permite observar a presença de 4 sinais na região dos hidrogênios aromáticos, sendo eles dois tripletos em  $\delta$  7,57 (**H2 e H9**, 2H) e  $\delta$  7,70 (**H3 e H8**, 2H), e um multipletto em  $\delta$  8,09 (**H1, H10, H4 e H7**, 4H) referentes aos hidrogênios do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **DBT-SO** (**2.1.1**) (Espectro 6.c, Apêndice) permite observar a presença de 6 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles em  $\delta$  122,61 (**C3 e C8**), 127,49 (**C2 e C9**), 129,75 (**C1 e C10**), 132,79 (**C4 e C7**), 136,41 (**C11 e C12**) e 144,80 (**C5 e C6**) referentes aos carbonos do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro DEPT-135 de **DBT-SO (2.1.1)** (Espectro 6.d, Apêndice) evidência a presença de 4 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles em  $\delta$  122,61 (**C3 e C8**), 127,49 (**C2 e C9**), 129,75 (**C1 e C10**) e 132,79 (**C4 e C7**) com fase positiva referentes aos CH do anel dibenzotiofênico.

#### 4.1.1.2.2 Preparação e Caracterização Espectroscópica de 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (2.2)

A preparação do intermediário 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NO<sub>2</sub>**, **2.2**) a partir do intermediário dibenzo[b,d]tiofeno (**2.1.1**), Figura 37, seguiu a metodologia descrita por Bureau.<sup>111</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução de um grupo nitro no **C3** do derivado oxigenado do dibenzo[b,d]tiofeno (**2.1.1**), seguindo reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), ocasionou a formação de um sólido laranja claro com rendimento de 93%.



#### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV de **DBT-SO-NO<sub>2</sub>** (**2.2**) (Espectro 7.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) introduzido via reação de nitração. As bandas em questão não são detectadas no espectro de IV para o intermediário **DBT-SO (2.1.1)** (Espectro 6.a, Apêndice). Para o grupo -NO<sub>2</sub> observam-se duas bandas finas de forte intensidade em 1519 e 1337 cm<sup>-1</sup> referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação NO<sub>2</sub> em compostos aromáticos.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 7.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto nitrado. No Espectro 7.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **2.2**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A oxidação do **C3** do intermediário 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.1.1**) por meio da introdução do grupo nitro pela reação de nitração ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, causando o aparecimento de novos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para o 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.2**).

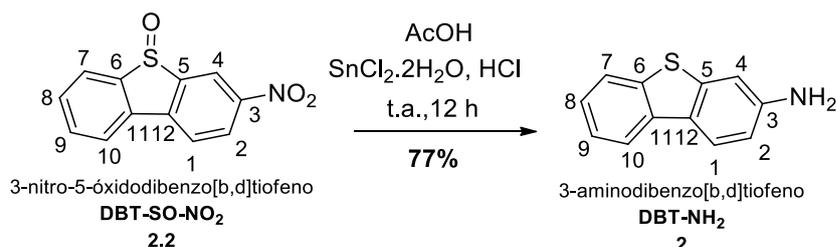
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **DBT-SO-NO<sub>2</sub>** (**2.2**) (Espectro 7.b, Apêndice) permite verificar a presença de 7 sinais referentes hidrogênios aromáticos, sendo eles dois tripletos em  $\delta$  7,69 (**H9**, 1H) e  $\delta$  7,77 (**H8**, 1H), cinco dupletos em  $\delta$  8,16 (**H7**, 1H),  $\delta$  8,25 (**H10**, 1H),  $\delta$  8,34 (**H1**, 1H),  $\delta$  8,50 (**H2**, 1H), e  $\delta$  8,92 (**H4**, d,  $J = 2,3$ , 1H) referentes a hidrogênios do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **DBT-SO-NO<sub>2</sub>** (**2.2**) (Espectro 7.c, Apêndice) permite verificar a presença de 12 sinais referentes a carbonos aromáticos, sendo eles  $\delta$  123,11 (**C4**), 123,63 (**C2**), 124,25 (**C7**), 127,87 (**C10**), 128,23 (**C1**), 131,43 (**C9**), 133,19 (**C8**), 134,59 (**C6**), 142,45 (**C12**), 146,06 (**C5**), 146,65 (**C11**) e 147,87 (**C3**) referentes aos carbonos do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro DEPT-135 de **DBT-SO-NO<sub>2</sub>** (**2.2**) (Espectro 7.d, Apêndice) evidência a presença de 7 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles em  $\delta$  123,11 (**C4**), 123,63 (**C2**), 124,25 (**C7**), 127,87 (**C10**), 128,23 (**C1**), 131,43 (**C9**) e 133,19 (**C8**) com fase positiva referentes aos CH do anel dibenzotiofênico.

#### 4.1.1.2.3 Obtenção e Caracterização Espectrométrica de 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**)

A obtenção do produto 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-NH<sub>2</sub>**, **2**) a partir do intermediário 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.2**), Figura 37, seguiu a metodologia Brown *et al.*<sup>112</sup> A execução de tal método permitiu realizar a redução do grupo nitro e do grupo sulfóxido do derivado nitrado 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**2.2**), ocasionando a formação de um sólido amarelo claro com rendimento de 77%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV do produto **DBT-NH<sub>2</sub> (2)** (Espectro 8.a, Apêndice) observar o aparecimento de bandas características para o grupo amino (-NH<sub>2</sub>) resultante da redução do grupo nitro. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o intermediário **DBT-SO-NO<sub>2</sub> (2.2)** (Espectro 7.a, Apêndice), assim como as bandas características para os grupos nitro (1519 e 1337 cm<sup>-1</sup>) e sulfóxido (1024 cm<sup>-1</sup>) deixam de ser observadas no espectro no IV (apêndice) para o **DBT-NH<sub>2</sub> (2)** após a reação de redução.

Para o grupo -NH<sub>2</sub> observam-se duas bandas finas de média intensidade em 3455 e 3368 cm<sup>-1</sup> referentes respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação N-H para aminas primárias.<sup>121</sup> Ainda para o grupo -NH<sub>2</sub> observa-se uma banda fina de forte intensidade em 1617 cm<sup>-1</sup> referente a deformação angular no plano para a ligação -N-H de aminas primárias.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 8.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto aminado. No Espectro 8.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **2**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C*

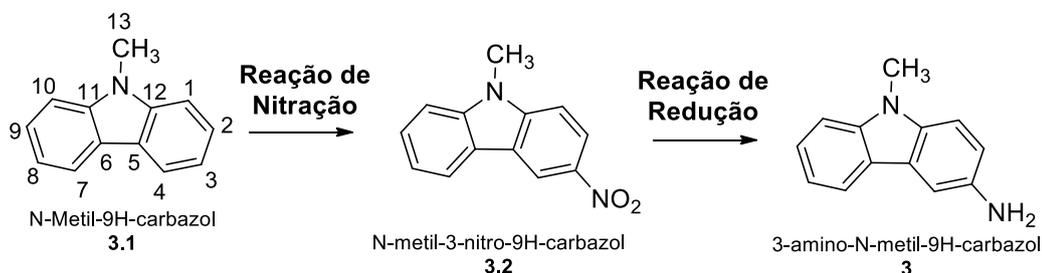
A análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do produto **DBT-NH<sub>2</sub> (2)** (Espectro 8.b, Apêndice) permite observar a presença de 8 sinais, sendo 7 sinais referentes a hidrogênios aromáticos e 1 sinal correspondendo a hidrogênios amínicos. Na região dos hidrogênios amínicos observa-se um simpleto em δ 5,49 (**H13**, 2H) referente aos hidrogênios do grupo amino derivados da reação de redução do grupo nitro. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um duplete em δ 6,75 (**H2**, 1H), um simpleto em δ 7,01 (**H4**, 1H), dois tripletos em δ 7,29 (**H8**, 1H); δ 7,36 (**H9**, 1H) e três duplete em δ 7,82 (**H7**, 1H), δ 7,94 (**H1**, 1H) e δ 8,02 (**d**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro de RMN de <sup>13</sup>C do produto **DBT-NH<sub>2</sub> (2)** (Espectro 8.c, Apêndice) permite observar a presença de 12 sinais referentes a carbonos aromáticos, sendo eles δ 105,39 (**C4**), 113,03 (**C2**), 119,94 (**C10**), 122,48 (**C1**), 122,60 (**C7**), 124,44 (**C9**), 124,52 (**C8**), 135,99 (**C11**), 136,51 (**C6**), 140,34 e 148,76 (**C3 ou C5 ou C12**) correspondendo aos carbonos do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro DEPT-135 do produto **DBT-NH<sub>2</sub> (2)** (Espectro 8.d, Apêndice) evidência a presença de 7 sinais referentes a carbonos aromáticos, sendo eles δ 105,39 (**C4**), 113,03 (**C2**), 119,94 (**C10**), 122,48 (**C1**), 122,60 (**C7**), 124,44 (**C9**) e 124,52 (**C8**) com fase positiva correspondendo aos CH do anel dibenzotiofênico.

#### 4.1.1.3 Obtenção e Caracterização de 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3)

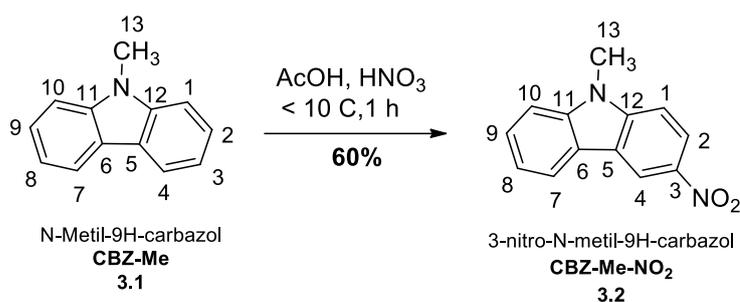
A obtenção de 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me-NH<sub>2</sub>**, **3**) seguiu a rota sintética esquematizada na Figura 38.



**Figura 38:** Processo de preparação do 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me-NH<sub>2</sub>**, **3**).

##### 4.1.1.3.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica de N-metil-3-nitro-9H-carbazol (3.2)

A preparação do intermediário N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub>**, **3.2**) a partir do precursor N-metil-9H-carbazol (**3.1**), Figura 38, seguiu a metodologia descrita por Gallagher.<sup>113</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução de um grupo nitro no **C3** do composto heteroaromático (**3.1**), seguindo uma reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), ocasionando a formação de um sólido amarelo com rendimento de 60%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV de **CBZ-Me-NO<sub>2</sub>** (**3.2**) (Espectro 10.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) introduzido via reação de nitração. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o precursor **CBZ-Me** (**3.1**) (Espectro 9.a, Apêndice). Para o grupo -NO<sub>2</sub> observam-se duas

bandas finas de média intensidade em 1512 e 1320  $\text{cm}^{-1}$  referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação  $\text{NO}_2$  em compostos aromáticos.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 10.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto nitrado. No Espectro 10.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **3.2**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A oxidação do **C3** do precursor N-metil-9H-carbazol (**3.1**) por meio da introdução do grupo nitro pela reação de nitração, ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, causando o aparecimento de novos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para o N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**3.2**).

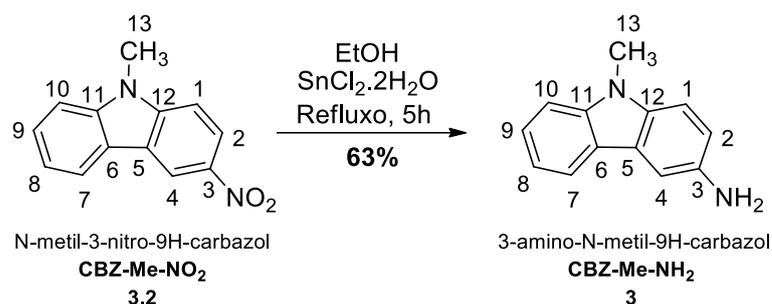
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **CBZ-Me-NO<sub>2</sub>** (**3.2**) (Espectro 10.b, Apêndice) permite observar a presença de 7 sinais, sendo 1 sinal referente aos hidrogênios alifáticos e 6 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em  $\delta$  3,90 (**H13**, 3H) referente aos hidrogênios do grupo metila. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se multiplete em  $\delta$  7,37 (**H1** e **H8**, 2H), um duplete em  $\delta$  7,47 (**H10**, 1H), um tripleto em  $\delta$  7,59 (**H9**, 1H), um duplete em  $\delta$  8,13 (**H7**, 1H), um duplete duplo em  $\delta$  8,38 (**H2**, 1H), e um duplete em  $\delta$  8,96 (**H4**, 1H) correspondendo aos hidrogênios do anel carbazólico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **CBZ-Me-NO<sub>2</sub>** (**3.2**) (Espectro 10.c, Apêndice) permite observar a presença de 13 sinais, sendo 1 sinal referente a carbonos alifáticos e 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  29,67 (**C13**) refere-se aos hidrogênios do grupo metila. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  108,14 (**C8**), 109,58 (**C10**), 117,28 (**C4**), 120,96 (**C7**), 121,01 (**C1**), 121,72 (**C2**), 122,55 (**C5**), 122,81 (**C3**), 127,60 (**C9**), 140,72 (**C6**), 142,27 (**C11**), 144,04 (**C12**) correspondem aos carbonos do anel carbazólico.

A análise do espectro DEPT-135 de **CBZ-Me-NO<sub>2</sub>** (**3.2**) (Espectro 10.d, Apêndice) evidencia a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos em 29,67 (**C13**) com fase positiva refere-se ao grupo  $\text{CH}_3$ . Os sinais na região dos carbonos aromáticos em  $\delta$  108,14 (**C8**), 109,58 (**C10**), 117,28 (**C4**), 120,96 (**C7**), 121,01 (**C1**), 121,72 (**C2**) e 127,60 (**C9**) com fase positiva correspondem aos CH do anel carbazólico.

#### 4.1.1.3.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica de 3-amino-N-metil-9H-carbazol (3)

A obtenção do produto 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me-NH<sub>2</sub>**) (**3**) a partir do intermediário N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**3.2**), Figura 38, seguiu a metodologia de Araujo.<sup>114</sup> A execução de tal método permitiu realizar a redução do grupo nitro do derivado nitrado do N-metil-9H-carbazol (**3.2**), ocasionando na formação de um sólido marrom com rendimento de 63%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do produto **CBZ-Me-NH<sub>2</sub>** (**3**) (Espectro 11.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de banda característica para o grupo amino (-NH<sub>2</sub>) resultante da redução do grupo nitro. A banda em questão não é detectada no espectro no IV para o intermediário **CBZ-Me-NO<sub>2</sub>** (**3.2**) (Espectro 10.a, Apêndice), assim como as bandas características para os grupos nitro (1512 e 1320 cm<sup>-1</sup>) deixam de serem observadas no espectro no IV (apêndice) para o **CBZ-Me-NH<sub>2</sub>** (**3**) após a reação de redução. Para o grupo -NH<sub>2</sub> observa-se uma banda fina de média intensidade em 3397 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação N-H para aminas primárias.<sup>121</sup>

O aparecimento da banda de absorção na região do IV no Espectro 11.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto aminado. No Espectro 11.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **3**.

##### ➤ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

A análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do produto **CBZ-Me-NH<sub>2</sub>** (**3**) (Espectro 11.b, Apêndice) permite observar a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal correspondente a hidrogênios alifáticos, 6 sinais referentes a hidrogênios aromáticos e 1 sinal correspondendo a hidrogênios amínicos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em δ 3,75 (**H13**, 3H) correspondente aos hidrogênios da metila, na

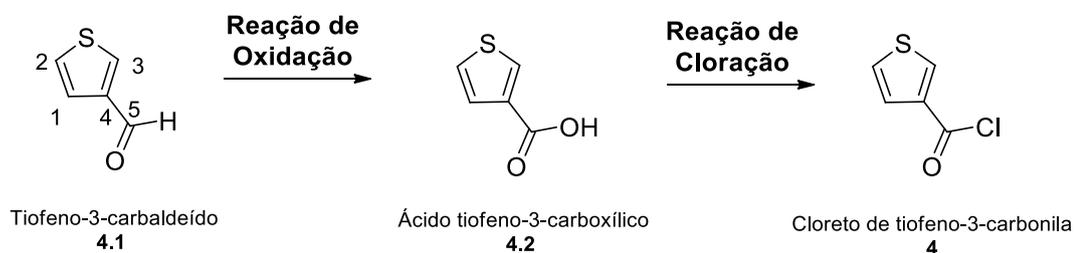
região dos hidrogênios amínicos observa-se um simpleto em  $\delta$  4,75 (**H14**, 2H) referente aos hidrogênios do grupo amino derivados da reação de redução do grupo nitro. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um duplete duplo em  $\delta$  6,86 (**H2**, 1H), um tripleto em  $\delta$  7,08 (**H8**, 1H), um multiplete em  $\delta$  7,28 (**H4 e H1**, 2H), um tripleto em  $\delta$  7,35 (**H9**, 1H) e dois dupletos em  $\delta$  7,43 (**H7**, 1H) e  $\delta$  7,94 (**H10**, 1H), referentes aos hidrogênios do anel N-metilcarbazólico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto **CBZ-Me-NH<sub>2</sub>** (**3**) (Espectro 11.c, Apêndice) permite observar a presença de 13 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 12 sinais referentes a carbonos aromáticos. O sinal na região de carbonos alifático em 28,85 (**C13**) refere-se ao carbono do grupo metila. Os sinais na região de carbonos aromáticos 104,06 (**C4**); 108,70 (**C10**); 109,28 (**C1**); 115,12 (**C2**); 117,57 (**C8**); 119,86 (**C7**); 121,70 (**C6**); 122,62 (**C5**); 125,03 (**C9**); 134,00 (**C12**); 140,87 (**C11**); 141,55 (**C3**) correspondem aos carbonos do anel N-metilcarbazólico.

A análise do espectro DEPT-135 **CBZ-Me-NH<sub>2</sub>** (**3**) (Espectro 11.d, Apêndice) evidência a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região de carbonos alifáticos em 28,85 (**C13**) com fase positiva refere-se ao carbono do grupo metila. Os sinais na região de carbonos aromáticos em 104,06 (**C4**); 108,70 (**C10**); 109,28 (**C1**); 115,12 (**C2**); 117,57 (**C8**); 119,86 (**C7**); 125,03 (**C9**) com fase positiva correspondem aos carbonos do anel N-metilcarbazólico.

#### 4.1.2 Obtenção de Cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**) e Caracterização Espectroscópica do precursor **4.2**

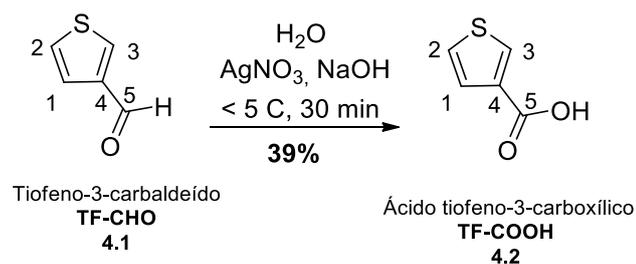
A obtenção de cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**) seguiu a rota sintética da Figura 39.



**Figura 39:** Processo de preparação do cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**).

#### 4.1.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do Ácido de Tiofeno-3-carboxílico (4.2)

A preparação do intermediário ácido de tiofeno-3-carboxílico (**TF-COOH**, **4.2**) a partir do precursor tiofeno-3-carbaldeído (**4.1**), Figura 39, seguiu a metodologia descrita por Campaigne e LeSuer.<sup>115</sup> A execução de tal método permitiu realizar a oxidação do grupo aldeído do composto heteroaromático (**4.1**), ocasionando a formação de um sólido branco com rendimento de 39%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV de **TF-COOH** (**4.2**) (Espectro 13.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo carboxílico (-COOH) resultante da oxidação do grupo aldeídico. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o precursor **TF-CHO** (**4.1**) (Espectro 12.a, Apêndice), assim como as bandas características para o grupo aldeídico (2820 e 2713  $\text{cm}^{-1}$ ) deixam de serem observadas no espectro no IV (apêndice) para o (**TF-COOH**, **4.2**) após a reação de oxidação.

Para o grupo -COOH observa-se uma banda larga de forte intensidade entre 3400 à 2400  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H, e uma banda fina também de forte intensidade em 1681  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=O.<sup>121</sup> O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 13.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto carboxilado. No Espectro 13.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o intermediário **4.2**.

##### ➤ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **TF-COOH** (**4.2**) (Espectro 13.b, Apêndice) permite observar a presença de 3 sinais na região dos hidrogênios aromáticos sendo eles, três dupletos duplos em  $\delta$  7,42 (**H2**, 1H);  $\delta$  7,59 (**H1**, 1H) e  $\delta$  8,24 (**H3**, 1H) referentes aos

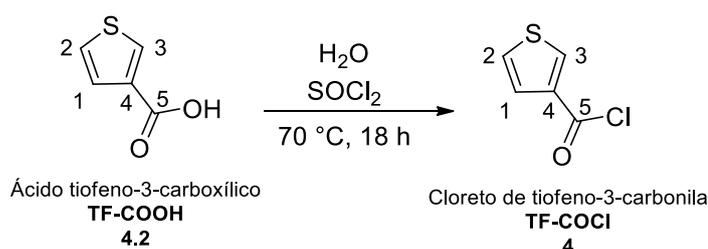
hidrogênios do anel tiofênico. O sinal (simpleto) esperado para o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico não pode ser observada no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  devido a troca química realizada com átomos de deutério do solvente utilizado na análise. No entanto, a presença da banda de absorção no IV característica para a ligação O-H de ácido carboxílico pode ser observada no Espectro 13.a (apêndice), corroborando para a obtenção do produto desejado.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do **TF-COOH (4.2)** (Espectro 13.c, Apêndice) permite observar a presença de 5 sinais, sendo 4 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  127,34 (**C2**), 127,82 (**C1**), 133,36 (**C3**), 134,38 (**C4**) correspondem aos carbonos do anel tiofênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  163,67 (**C5**) refere-se ao carbono da carbonila carboxílica.

A análise do espectro DEPT-135 de **TF-COOH (4.2)** (Espectro 13.d, Apêndice) evidencia a presença de 3 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles  $\delta$  127,34 (**C2**), 127,82 (**C1**), 133,36 (**C3**) com fase positiva referente aos CH do anel tiofênico.

#### 4.1.2.2 Obtenção do Cloreto de Tiofeno-3-carbonila (**4**)

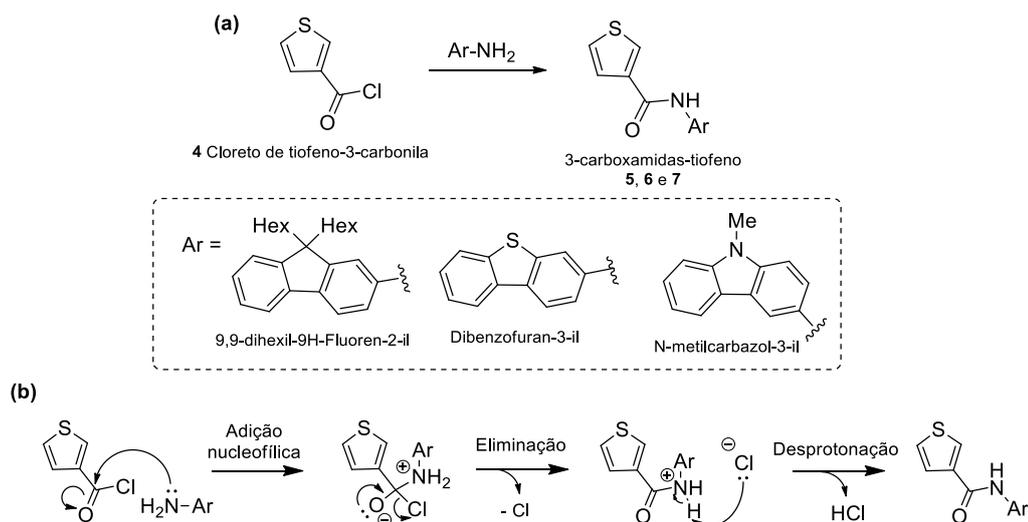
A obtenção do produto cloreto de tiofeno-3-carbonila (**TF-COCl**, **4**) a partir do intermediário ácido tiofeno-3-carboxílico (**4.2**), Figura 39, seguiu a metodologia de Araujo e colaboradores.<sup>102</sup> A execução de tal método permitiu realizar a conversão do grupo carboxílico do derivado ácido do tiofeno 3-carbaldeído (**4.2**) pelo grupo cloreto de ácido, seguindo a reação de substituição nucleofílica (adição nucleofílica-eliminação), que ocasionou na formação de um sólido branco.



O cálculo do rendimento reacional assim como a caracterização estrutural do cloreto de ácido sintetizado (**4**) não foram possíveis de serem determinados em função de sua alta reatividade frente a nucleófilos.

### 4.1.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7

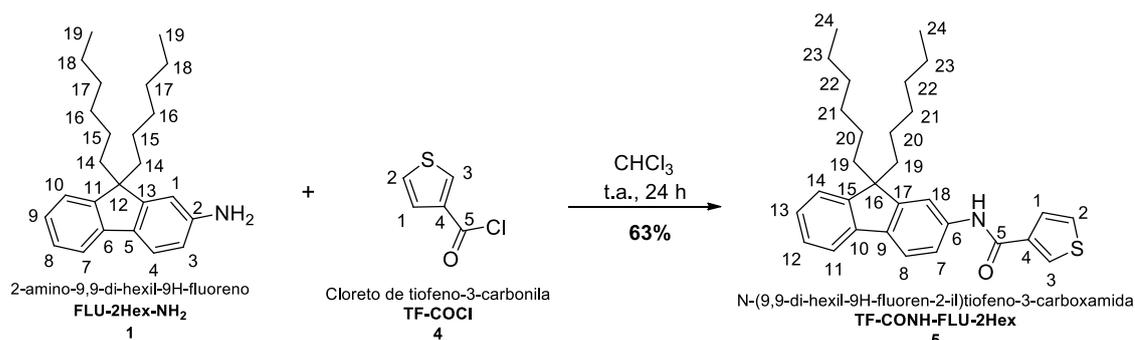
A síntese dos híbridos moleculares **D-A** binários **5**, **6** e **7** consistiu na conversão do grupo cloreto de acetila do derivado tiofeno **4** no grupo amídico, seguindo a reação de substituição nucleofílica (adição nucleofílica-eliminação), Figura 40.



**Figura 40:** (a) Processo de síntese dos híbridos moleculares D-A binários (**TF-CONH-Ar**) e (b) mecanismo geral para obtenção de amidas.

#### 4.1.3.1 Síntese e Caracterização Espectroscópica do N-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (**5**)

A síntese de N-(9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CO-NH-FLU-2Hex**, **5**) a partir do acoplamento entre a unidade elétron-doadora 2-amino-9,9-di-hexil-9H-fluoreno (**1**) e a unidade elétron-aceptora cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**) seguiu a metodologia descrita por Li *et al.*,<sup>116</sup> ocasionando a formação de um sólido branco com rendimento de 63%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-FLU-2Hex (5)** (Espectro 14.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo amídico (-CONH) resultante da substituição do átomo de cloro. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o reagente **FLU-2Hex-NH<sub>2</sub> (1)** (Espectro 4.a, Apêndice), assim como as bandas características para o grupo amínico (3454, 3367 e 1620 cm<sup>-1</sup>) deixam de serem observadas no espectro no IV (apêndice) para o **TF-CONH-FLU-2Hex (5)** após a reação de amidação.

Para o grupo -CONH observa-se duas bandas finas de média intensidade (3309 e 1594 cm<sup>-1</sup>)<sup>121</sup> referentes, respectivamente, aos estiramento e deformação angular no plano para a ligação N-H de amidas primárias. Ainda no grupo -CONH observa-se uma banda fina de forte intensidade em 1640 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação C=O de amida aromática.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 14.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto amidado. No Espectro 14.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **5**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C*

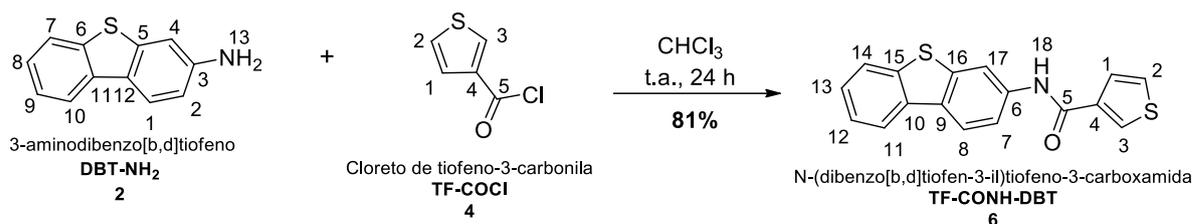
A análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-FLU-2Hex (5)** (Espectro 14.b, Apêndice) permite observar a presença de 11 sinais, sendo 4 sinais referentes aos hidrogênios alifáticos, 6 sinais correspondendo aos hidrogênios aromáticos e 1 sinal correspondendo a hidrogênio amídico. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um multipletto em δ 0,52 (**H23**, 4H), um triplete em δ 0,71 (**H24**, 6H), outros dois multipletos em δ 1,01 (**H20**, **H21** e **H22**, m, 12H) e δ 1,99 (**H19**, m, 4H) referentes aos hidrogênios dos grupos hexila. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um multipletto em δ 7,28 (**H12** e **H13**, 2H), um dupletto em δ 7,40 (**H14**, 1H), outros dois multipletos em δ 7,66 (**H1** e **H2**, 2H) e δ 7,73 (**H7**, **H8** e **H11**, 3H), e dois simpletos em δ 7,82 (**H3**, 1H) e δ 8,37 (**H18**, 1H) correspondendo aos hidrogênios dos anéis fluorênico e tiofênico. O sinal em δ 10,11 (**H25**, 1H) corresponde ao hidrogênio do grupo amídico.

A análise do espectro de RMN de <sup>13</sup>C do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-FLU-2Hex (5)** (Espectro 14.c, Apêndice) permite observar a presença de 24 sinais, sendo 7 sinais referentes a carbonos alifáticos, 16 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal refere-se ao carbono amídico. Os sinais na região de carbonos alifáticos em δ 13,77 (**C24**), 21,94 (**C20** ou **C21** ou **C22**), 23,40 (**C23**), 28,97, 30,94 (**C20** ou **C21** ou **C22**), 39,67

(**C19**, sobreposto ao sinal do DMSO) e 54,59 (**C16**) correspondem aos carbonos dos grupos hexilas e ao carbono da ponte. Os sinais na região dos carbonos aromáticos em  $\delta$  114,67, 119,12, 119,33, 119,88 (**C7** ou **C8** ou **C11**), 122,69 (**C14**), 126,84, 126,87, 127,19 (**C1** ou **C2** ou **C12** ou **C13**), 129,56 (**C18**), 136,14, 137,90, 138,38, 140,41, 149,93 e 150,59 referem-se aos carbonos dos anéis fluorênico e tiofênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  160,76 (**C5**) refere-se ao carbono do grupo amídico.

### 5.1.3.2 Síntese e Caracterização Espectrométrica do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**6**)

A síntese de N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CO-NH-DBT**, **6**) a partir do acoplamento entre a unidade elétron-doadora 3-aminodibenzo[b,d]tiofeno (**2**) e a unidade elétron-aceptora cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**) seguiu a metodologia Li *et al.*,<sup>116</sup> ocasionando na formação de um sólido bege com rendimento de 81%.



#### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-DBT** (**6**) (Espectro 15.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo amídico (-CONH) resultante da substituição do átomo de cloro. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o reagente **DBT-NH<sub>2</sub>** (**2**) (Espectro 8.a, Apêndice), assim como as bandas características para o grupo amínico (3455, 3368 e 1617 cm<sup>-1</sup>) deixam de serem observadas no espectro de IV (apêndice) para o **TF-CONH-DBT** (**6**) após a reação de amidação.

Para o grupo -CONH observa-se duas bandas finas de média intensidade (3323 e 1588 cm<sup>-1</sup>) referentes, respectivamente, ao estiramento e a deformação angular no plano para a ligação N-H de amidas secundárias. Ainda no grupo -CONH observa-se uma banda fina de forte intensidade em 1634 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação C=O de amida aromática.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 15.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto amidado. No Espectro 15.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **6**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

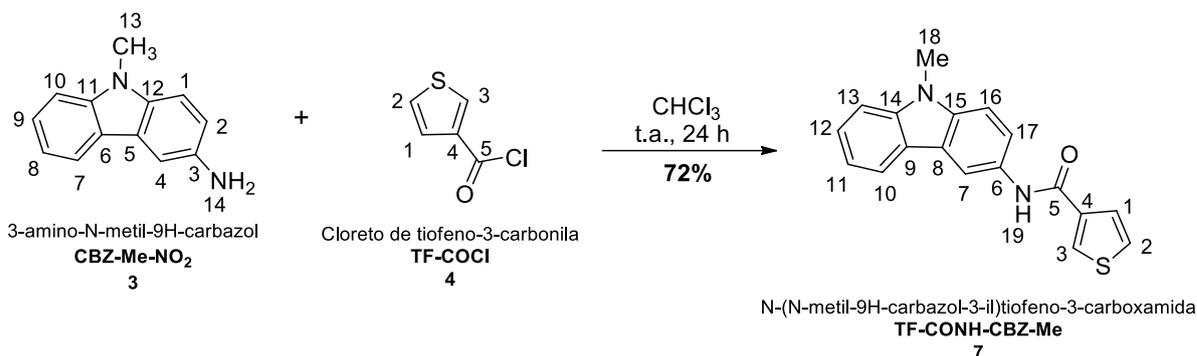
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-DBT (6)** (Espectro 15.b, Apêndice) permite observar 9 sinais, sendo 8 referentes aos hidrogênios aromáticos e 1 correspondendo ao hidrogênio amídico. Na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um tripleto triplo em  $\delta$  7,48 (**H12 e H13**, 2H), um duplete duplo em  $\delta$  7,80 (**H7**, 1H), dois multipletos em  $\delta$  7,99 (**H14**, 1H) e  $\delta$  8,28 (**H11**, 1H), um duplete em  $\delta$  8,33 (**H8**, 1H), um tripleto em  $\delta$  8,41 (**H3**, 1H) e um simpleto em  $\delta$  8,52 (**H17**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel dibenzotiofênico. Ainda na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um multiplete em  $\delta$  7,68 (**H1 e H2**, 2H) e um simpleto em  $\delta$  8,41 (**H3**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel tiofênico. O sinal em  $\delta$  10,32 (**H18**, 1H) corresponde ao hidrogênio do grupo amídico.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-DBT (6)** (Espectro 15.c, Apêndice) observa-se 17 sinais, sendo 16 referentes a carbonos aromáticos e 1 correspondendo ao carbono amídico. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  113,51 (**C17**), 117,92 (**C7**), 121,49 (**C11**), 122,07 (**C8**), 122,94 (**C14**), 124,78 (**C12**), 126,39 (**C13**), 130,77 (**C9**), 134,93 (**C10**), 138,19, 138,22 e 139,07 (**C6** ou **C15** ou **C16**) referem-se aos carbonos do anel dibenzotiofênico, enquanto que os sinais em 127,05 e 127,20 (**C1** ou **C2**); 129,93 (**C3**); 137,65 (**C4**); correspondem aos carbonos do anel tiofênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  161,05 (**C5**) refere-se ao carbono do grupo amídico.

A análise do espectro DEPT-135 do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-DBT (6)** (Espectro 15.d, Apêndice) evidencia a presença de 10 sinais na região dos carbonos aromáticos. Os sinais com fase positiva em  $\delta$  113,51 (**C17**), 117,92 (**C7**), 121,49 (**C11**), 122,07 (**C8**), 122,94 (**C14**), 124,78 (**C12**) e 126,39 (**C13**) referem-se aos CH do anel dibenzotiofênico. Enquanto que os sinais com fase positiva em 127,05 e 127,20 (**C1** ou **C2**); 129,93 (**C3**) corresponde aos CH do anel tiofênico.

#### 4.1.3.3 Síntese e Caracterização Espectroscópica do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (7)

A síntese de N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CO-NH-CBZ-Me**, **7**) a partir do acoplamento entre a unidade elétron-doadora 3-amino-N-metil-9H-carbazol (**3**) e a unidade elétron-aceptora cloreto de tiofeno-3-carbonila (**4**) seguiu a metodologia descrita por Li *et al.*,<sup>116</sup> ocasionando a formação de um sólido marrom com rendimento de 72%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-CBZ-Me (7)** (Espectro 16.a, Apêndice) permite observar a presença de bandas características para o grupo amídico (-CONH).

Para o grupo -CONH observa-se duas bandas finas de média intensidade ( $3306$  e  $1587\text{ cm}^{-1}$ )<sup>121</sup> referentes, respectivamente, aos estiramento e deformação angular no plano para a ligação N-H de amidas secundárias. Ainda no grupo -CONH observa-se a presença de uma banda fina de forte intensidade em  $1638\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=O de amida aromática.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 16.a (Apêndice) confirma a obtenção de produto amidado. No Espectro 16.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **7**.

##### ➤ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

A análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-CBZ-Me (7)** (Espectro 16.b, Apêndice) permite observar 10 sinais, sendo 1 referente a hidrogênios alifáticos, 8 correspondendo aos hidrogênios aromáticos e 1 referente a hidrogênio amídico. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em  $\delta$  3,87 (**H18**, 3H) referente aos hidrogênios do grupo metila. Enquanto na região dos hidrogênios

aromáticos observa-se dois tripletos em  $\delta$  7,20 (**H11**, 1H) e  $\delta$  7,47 (**H12**, 1H), um duplete em  $\delta$  7,58 (**H13 e H16**, 2H), um duplete duplo em  $\delta$  7,75 (**H17**, 1H), um duplete em  $\delta$  8,09 (**H10**, 1H) e um simpleto em  $\delta$  8,51 (**H7**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel carbazólico. Ainda na região dos hidrogênios aromáticos observa-se dois multipletos em  $\delta$  7,70 (**H1 e H2**, 2H) e  $\delta$  8,37 (**H3**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel tiofênico. O sinal (simpleto) em  $\delta$  10,12 (**H19**, 1H) corresponde ao hidrogênio do grupo amídico.

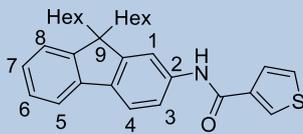
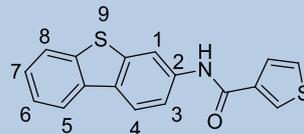
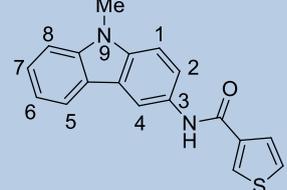
A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-CBZ-Me (7)** (Espectro 16.c, Apêndice) permite observar a presença de 18 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático, 16 sinais correspondentes a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. O sinal na região do carbono alifático em  $\delta$  29,03 (**C18**) corresponde ao carbono do grupo metila. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  108,90 e 109,23 (**C13** ou **C16**), 112,68 (**C7**), 118,64 (**C11**), 120,05 (**C17**), 120,26 (**C10**), 121,62 e 121,90 (**C6** ou **C8**), 125,78 (**C12**), 130,73 (**C9**), 137,57 (**C15**), 141,07 (**C14**) referem-se aos carbonos do anel carbazólico, enquanto os sinais em  $\delta$  126,81 e 127,17 (**C1** ou **C2**), 129,18 (**C3**), 138,15 (**C4**), correspondem aos carbonos do anel tiofênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  160,67 (**C5**) refere-se ao carbono do grupo amídico.

A análise do espectro DEPT-135 do híbrido molecular sintetizado **TF-CONH-CBZ-Me (7)** (Espectro 16.d, Apêndice) evidencia a presença de 11 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 10 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal com fase positiva em  $\delta$  29,03 (**C18**) corresponde ao  $\text{CH}_3$  do grupo metila. Os sinais com fase positiva em  $\delta$  108,90 e 109,23 (**C13** ou **C16**), 112,68 (**C7**), 118,64 (**C11**), 120,05 (**C17**), 120,26 (**C10**) referem-se aos CH do anel carbazólico, enquanto que os sinais com fase positiva em  $\delta$  126,81 e 127,17 (**C1** ou **C2**); 129,18 (**C3**) corresponde aos CH do anel tiofênico.

## 4.2 Caracterização Fotofísica dos Híbridos Moleculares D-A Binários 5, 6 e 7

A investigação do comportamento fotofísico por meio das técnicas de absorção na região do UV-Vis e emissão por fotoluminescência (PL) dos híbridos moleculares **D-A** binários **5**, **6** e **7** sintetizados, encontra-se resumida na Tabela 2. As medidas ópticas foram realizadas em soluções diluídas ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>), utilizando-se o dimetilsulfóxido como solvente de análise.

**Tabela 2:** Medidas fotofísicas de absorção e emissão dos híbridos moleculares **D-A 5, 6 e 7**.

Híbrido Molecular			
Código	TF-CONH-FLU-2Hex <b>5</b>	TF-CONH-DTF <b>6</b>	TF-CONH-CBZ-Me <b>7</b>
<b>Absorção (UV-Vis)</b> $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ (eV)	321,50 (3,86)	309,00 (4,02)	297,50 (4,17)
<b>Emissão 1 (PL)</b> $\lambda/\text{nm}$	373,90	421,00	375,00
<b>Emissão 2 (PL)</b> $\lambda/\text{nm}$	640,00	614,00	593,90

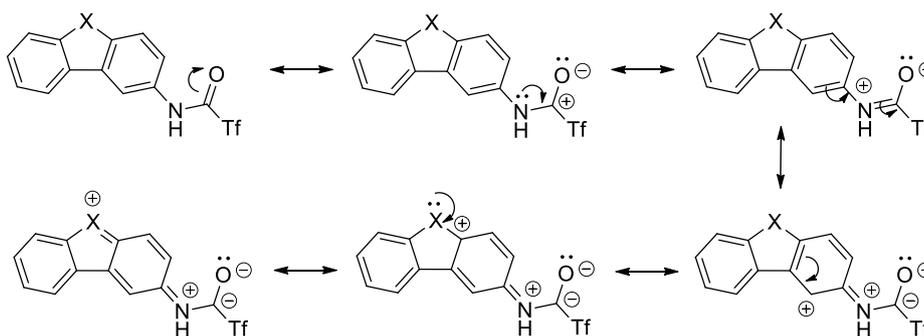
➤ *Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível*

As amidas tiofênicas **5**, **6** e **7** apresentam um perfil de absorção similar (Figura 42), sendo possível observar em cada espectro o comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) localizado na faixa espectral de 290 a 330 nm (região do ultravioleta) correspondendo as transições orbitales  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

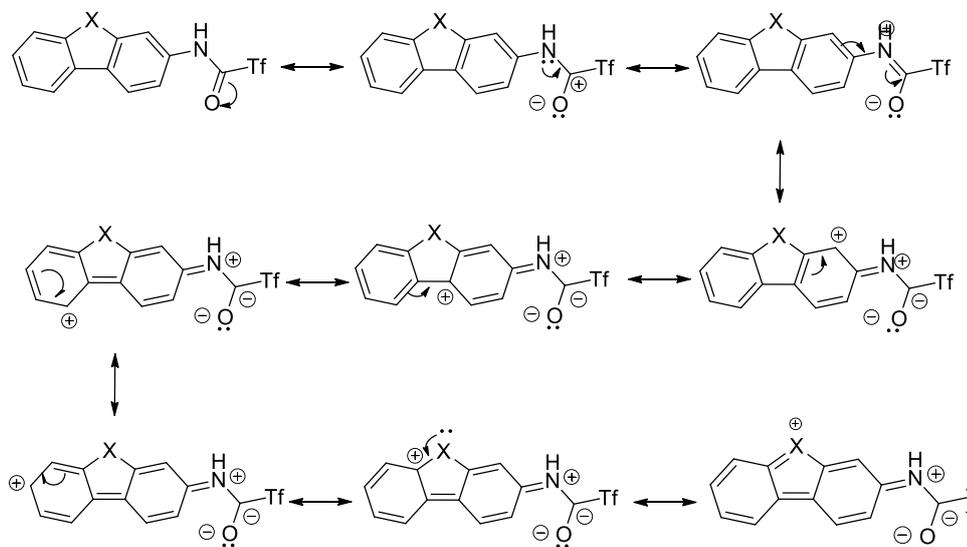
O comprimento de onda de absorção máxima das carboxamidas sintetizadas (**TF-CONH-Ar**) apresentaram um deslocamento batocrômico em relação ao ácido tiofeno de origem (**TF-COOH**) ( $\lambda_{\text{abs}} = 246$  nm (3,96 eV) e 260 nm (3,84 eV)),<sup>122</sup> devido a diminuição da energia de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocasionado pelo aumento da extensão da conjugação fornecido pelo grupo aromático (**Ar-NH-**) adicionado.

A posição do grupo amídico no anel aromático dos derivados bifenílicos **5**, **6** e **7** está relacionado com os valores de comprimento onda máximo para os sistemas híbridos moleculares **D-A** binários inéditos obtidos neste trabalho. Quando o grupamento amídico encontra-se na posição 2 observa-se um maior valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  do que quando esse mesmo grupo apresenta-se na posição 3. A Figura 41 apresenta as estruturas de ressonância para o grupo amídico nas posições 2 e 3.

**A) Grupo amídico na posição 3:-**



**B) Grupo amídico na posição 2:-**

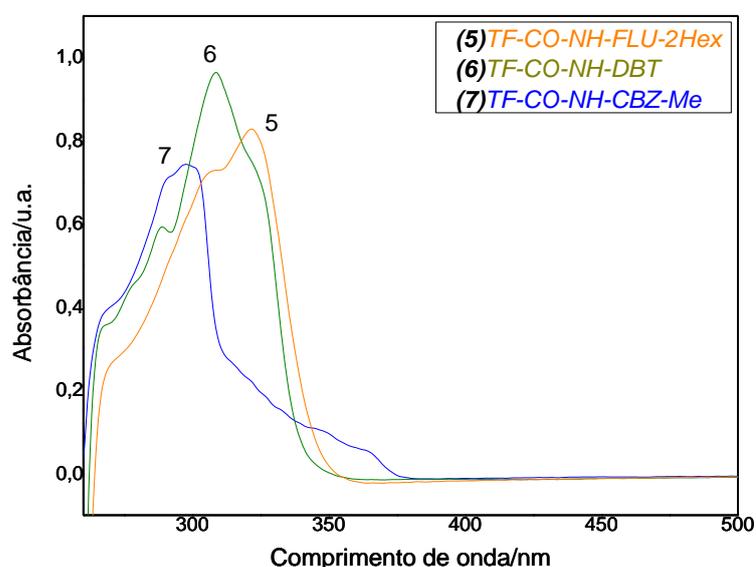


**Figura 41:** Estruturas de ressonância para uma carboxamida tiofênica genérica com o grupamento amídico nas posições 2 e 3.

Ao analisar as estruturas de ressonância para o grupo amídico nas posições 2 e 3, observa-se que a presença desse grupo na posição 3 ocasiona uma ressonância exclusiva entre o grupo amídico com o anel aromático a qual ele está ligado diretamente, no entanto, quando esse mesmo grupo encontra-se na posição 2 a ressonância estende-se do grupamento amídico passando pelos três anéis fundidos. Assim, um maior número de

estruturas de ressonância são observados quando o grupo amídico encontra-se ligado na posição 2 do que em 3, em outras palavras, a extensão de conjugação em 2 é maior do que em 3, ocasionando-se assim um requerimento menor de energia ( $E_g$ ) para realizar a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

O maior comprimento de onda de absorção máximo para o híbrido **5** em relação ao **6** pode estar relacionado a uma maior eficiência do efeito de hiperconjugação do carbono em ponte em comparação ao efeito elétron-doador por ressonância do átomo de enxofre, uma vez que os átomos de enxofre e carbono encontram-se em níveis eletrônicos diferentes, tornando a sobreposição orbitalar 2p entre esses átomos menos eficiente.



**Figura 42:** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos híbridos di-hexilfluorênico (**5**), dibenzotiofênico (**6**) e N-metilcarbazólico (**7**).  $C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (DMSO).

#### ➤ Espectroscopia de emissão por fotoluminescência

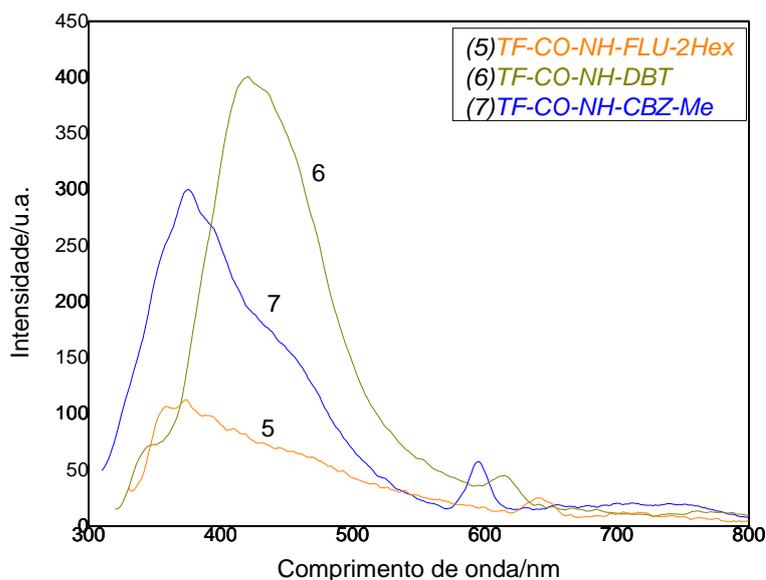
Os espectros de emissão foram gerados utilizando como comprimento de excitação o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) encontrado nos experimentos de absorção.

As amidas tiofênicas **5**, **6** e **7** apresentam um perfil de emissão por fotoluminescência similar (Figura 43), sendo possível verificar em cada espectro a presença de duas bandas de emissão localizadas na faixa espectral do visível.

A presença dos grupos hexilas no híbrido molecular **TF-CONH-FLU-2Hex** (**5**) desfavorece o processo emissivo (deslocamento hipsocrômico e efeito hipocrômico) para a primeira banda de emissão ( $\lambda = 373,9 \text{ nm}$ ) em relação aos demais, **TF-CONH-CBZ-Me** (**7**) e **TF-CONH-DBT** (**6**). Em contrapartida, esses mesmos grupos favorecem a segunda banda

de emissão do **TF-CONH-FLU-2Hex** (**5**) (deslocamento batocrômico) quando comparado com as carboxamidas **6** e **7**.

O comportamento emissivo dos híbridos moleculares **TF-CONH-DBT** (**6**) e **TF-CONH-CBZ-Me** (**7**) seguem o mesmo padrão observado nos espectros de absorção, ou seja, em ambas as bandas de emissão para a amida aromática **6** verifica-se um deslocamento batocrômico em relação ao composto **7**.

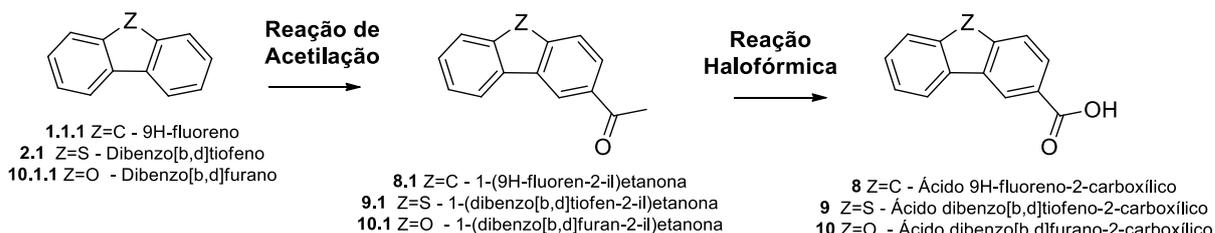


**Figura 43:** Espectro de emissão por fotoluminescência dos híbridos di-hexilfluorênico (**5**), dibenzotiofênico (**6**) e N-metilcarbazólico (**7**).  $C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (DMSO).

### 4.3 Obtenção e Caracterização Espectroscópica dos Ligantes Orgânicos Conjugados 8, 9 e 10

Os ácidos carboxílicos aromáticos obtidos **8**, **9** e **10**, assim como os intermediários que deram origem **8.1**, **9.1** e **10.1** tiveram suas estruturas determinadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 e carbono-13.

A obtenção dos ácidos carboxílicos conjugados **8**, **9** e **10** (**Ar-COOH**) seguiu a rota sintética genérica ilustrada na Figura 44.

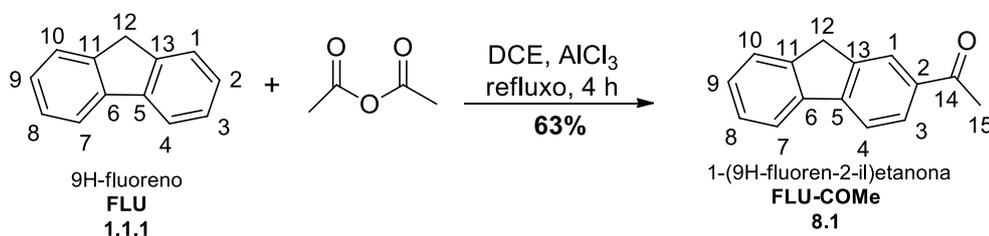


**Figura 44:** Processo de obtenção dos ácidos carboxílicos conjugados **8**, **9** e **10** (**Ar-COOH**).

#### 4.3.1 Obtenção e Caracterização do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (**8**)

##### 4.3.1.1 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do 1-(fluoren-2-il)etanona (**8.1**)

A preparação do 1-(fluoren-2-il)etanona (**FLU-COMe**, **8.1**) a partir do precursor 9H-fluoreno (**1.1.1**) seguiu a metodologia descrita por Sulzberg e Cotter.<sup>117</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução do grupo acetila no **C2** do hidrocarboneto aromático (**1.1.1**), a partir da reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), que ocasionou a formação de um sólido bege com rendimento de 63%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV de **FLU-COMe (8.1)** (Espectro 17.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo acetila (-COMe) introduzido via reação de acetilação. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o precursor **FLU (1.1.1)** (Espectro 1.a, Apêndice).

Para o grupo -COMe observa-se uma banda fina de fraca intensidade e outra média intensidade em 2998 e 1359  $\text{cm}^{-1}$  referentes, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e deformação angular no plano da ligação C-H da metila.<sup>121</sup> Ainda no grupo -COMe observa-se uma banda fina de forte intensidade em 1676  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=O de cetona aromática.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 17.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto acetilado. No Espectro 17.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **8.1**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A introdução do grupo acetila no **C2** do precursor 9H-fluoreno (**1.1.1**) pela reação de acetilação ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, ocasionando o aparecimento de novos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para o 1-(fluoren-2-il)etanona (**8.1**).

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **FLU-COMe (8.1)** (Espectro 17.b, Apêndice) permite observar a presença de 7 sinais, sendo 2 sinais referentes a hidrogênios alifáticos e 5 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se dois simpletos em  $\delta$  2,67 (**H15**, 3H) e  $\delta$  3,96 (**H12**, 2H) referentes respectivamente aos hidrogênios da metila ligados a carbonila introduzidos via reação de acetilação e os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  da ponte metilênica. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um multipletto em  $\delta$  7,41 (**H8** e **H9**, 2H), um dupletto triplo em  $\delta$  7,60 (**H10**, 1H), um multipletto em  $\delta$  7,84 (**H4** e **H7**, 2H) e dois dupletos duplos em  $\delta$  8,02 (**H3**, 1H) e em  $\delta$  8,15 (**H1**, 1H) correspondendo aos hidrogênios do anel fluorênico.

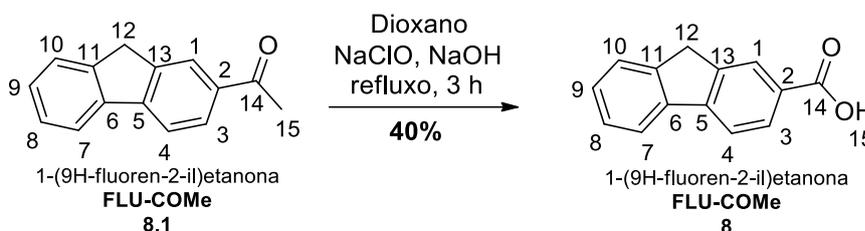
A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **FLU-COMe (8.1)** (Espectro 17.c, Apêndice) permite observar a presença de 15 sinais, sendo 2 sinais referentes a carbonos alifáticos, 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. Os sinais na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  26,99 (**C15**), 37,09 (**C12**) referem-se, respectivamente, ao carbono do grupo metila ligado a carbonila e ao carbono da ponte metilênica. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  119,86 (**C7**), 121,09 (**C10**),

125,15 (**C9**), 125,47 (**C8**), 127,27 (**C4**), 127,96 (**C3**), 128,23 (**C1**), 135,82 (**C2**), 140,69 (**C6**), 143,51 (**C5**), 144,72 (**C11**) e 146,63 (**C13**) correspondendo aos carbonos do anel fluorênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  198,23 (**C14**) refere-se ao carbono da carbonila cetônica.

A análise do espectro DEPT-135 de **FLU-COMe (8.1)** (Espectro 17.d, Apêndice) evidencia a presença de 9 sinais, sendo 2 sinais referentes a carbonos alifáticos e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. Os sinais na região dos carbonos alifáticos com fase positiva em  $\delta$  26,99 (**C15**) refere-se ao CH<sub>3</sub> ligado ao carbono da carbonila e com fase negativa em 37,09 (**C12**) refere-se ao CH<sub>2</sub> da ponte metilênica. Os sinais na região de carbonos aromáticos com fase positiva em  $\delta$  119,86 (**C7**), 121,09 (**C10**), 125,15 (**C9**), 125,47 (**C8**), 127,27 (**C4**), 127,96 (**C3**) e 128,23 (**C1**) referem-se aos CH do anel fluorênico.

#### 4.3.1.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (**8**)

A obtenção do produto ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (**FLU-COOH, 8**) a partir do intermediário 1-(fluoreno-2-il)etanona (**8.1**) seguiu a metodologia descrita por Tang e colaboradores.<sup>119</sup> A execução de tal método permitiu realizar a troca da metila ligado ao carbono carbonílico do derivado acetilado do 9H-fluoreno (**8.1**) por uma hidroxila, ocasionando assim a formação de um sólido amarelo com rendimento de 40%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do produto **FLU-COOH (8)** (Espectro 18.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo carboxílico (-COOH) resultante da reação halofórmica. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o intermediário **FLU-COMe (8.1)** (Espectro 17.a, Apêndice), assim como as bandas características da metila do grupo cetônico (2998 e 1359 cm<sup>-1</sup>) deixam de serem observadas no espectro no IV (apêndice) para o **FLU-COOH (8)** após a reação.

Para o grupo -COOH observa-se uma banda larga de forte intensidade de aproximadamente 3400 à 2400 cm<sup>-1</sup><sup>121</sup> referente ao estiramento da ligação O-H e uma

banda fina também de forte intensidade em  $1676\text{ cm}^{-1}$ <sup>121</sup> referente ao estiramento da ligação C=O.

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 18.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto carboxilado. No Espectro 18.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **8.1**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto **FLU-COOH (8)** (Espectro 18.b, Apêndice) permite observar a presença de 6 sinais, sendo 1 sinal referente a hidrogênios alifáticos, 4 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos e 1 sinal referente a hidrogênio carboxílico. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em  $\delta$  3,99 (**H12**, 2H) correspondendo aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  da ponte metilênica. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um multiplete em  $\delta$  7,39 (**H8** e **H9**, 2H), um duplete em  $\delta$  7,63 (**H10**, 1H), outro multiplete em  $\delta$  7,96 (**H3** e **H4** e **H7**, 3H) e um simpleto em  $\delta$  8,15 (**H1**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel fluorênico. O simpleto em  $\delta$  12,86 (**H15**, 1H) corresponde ao hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico.

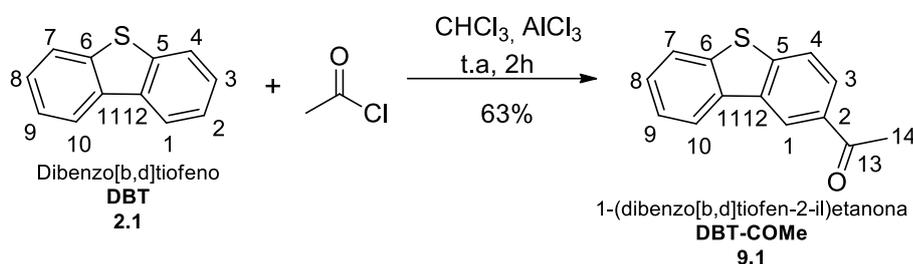
A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto **FLU-COOH (8)** (Espectro 18.c, Apêndice) permite observar a presença de 14 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 13 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. O sinal na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  36,37 (**C12**) refere-se ao carbono da ponte metilênica. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  119,86 (**C4**), 120,96 (**C7**), 125,33 (**C10**), 126,11 (**C1**), 126,98 (**C8**), 127,93 (**C9**), 128,37 (**C3**), 128,93 (**C2**), 140,03 (**C6**), 143,13 (**C13**), 144,23 (**C11**) e 145,43 (**C5**) correspondendo aos carbonos do anel fluorênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  167,56 (**C14**) refere-se ao carbono da carbonila carboxílica.

A análise do espectro DEPT-135 do produto **FLU-COOH (8)** (Espectro 18.d, Apêndice) evidencia a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal referente a carbonos alifáticos e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos com fase negativa em 37,09 (**C12**) refere-se ao  $\text{CH}_2$  da ponte metilênica. Os sinais na região de carbonos aromáticos com fase positiva em  $\delta$  119,86 (**C4**), 120,96 (**C7**), 125,33 (**C10**), 126,11 (**C1**), 126,98 (**C8**), 127,93 (**C9**) e 128,37 (**C3**) referem-se aos CH do anel fluorênico.

### 4.3.2 Obtenção e Caracterização do Ácido Dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9)

#### 4.4.2.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (9.1)

A preparação do intermediário de 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (**DBT-COMe**, **9.1**) a partir do precursor dibenzo[b,d]tiofeno (**2.1**) seguiu a metodologia de Patpi.<sup>120</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução do grupo acetila no **C2** do heteroaromático **2.1**, a partir da reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), ocasionando a formação de um sólido amarelo claro com rendimento de 63%.



#### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV de **DBT-COMe** (**9.1**) (Espectro 19.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo acetila (-COMe) introduzido via reação de acetilação. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o precursor **DBT** (**2.1**) (Espectro 5.a, Apêndice).

Para o grupo -COMe observa-se uma banda fina de média intensidade em  $1356\text{ cm}^{-1}$ <sup>121</sup> referente a deformação angular no plano da ligação C-H da metila. Ainda no grupo -COMe observa-se uma banda fina de forte intensidade em  $1680\text{ cm}^{-1}$ <sup>121</sup> referente ao estiramento da ligação C=O de cetona aromática.

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 19.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto acetilado. No Espectro 19.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **9.1**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A introdução do grupo acetila no **C2** do precursor dibenzo[b,d]tiofeno (**2.1**) pela reação de acetilação ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, ocasionando o aparecimento de novos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para o 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (**9.1**).

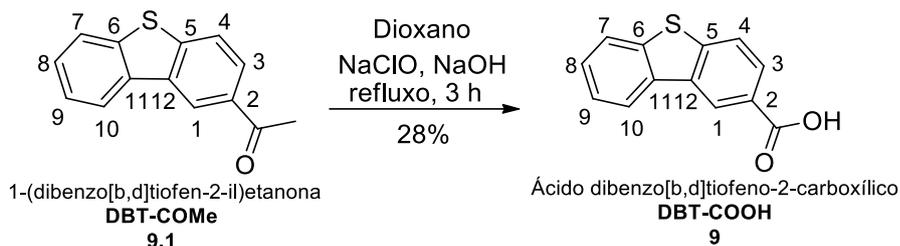
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **DBT-COMe (9.1)** (Espectro 19.b, Apêndice) permite observar a presença de 6 sinais, sendo 1 sinal referente a hidrogênios alifáticos e 5 sinais correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em  $\delta$  2,70 (**H14**, 3H) referente aos hidrogênios da metila ligados a carbonila introduzidos via reação de acetilação. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um duplete triplo em  $\delta$  7,80 (**H8** e **H9**, 2H), um triplete triplo em  $\delta$  7,84 (**H7**, H10, 2H), dois multipletos em  $\delta$  7,99 (**H3**, m, 1H) e  $\delta$  8,18 (**H4**, m, 1H) e um duplete em  $\delta$  8,68 (**H1**, 1H) correspondendo aos hidrogênios do anel dibenzotiofênico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário preparado **DBT-COMe (9.1)** (Espectro 19.c, Apêndice) permite observar a presença de 14 sinais, sendo 1 sinal referente a carbonos alifáticos, 13 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. O sinal na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  26,89 (**C14**) refere-se ao carbono do grupo metila ligado a carbonila. Os sinais na região de carbonos aromáticos em 121,75 (**C10**), 121,97 (**C7**), 122,76 (**C4**), 123,02 (**C3**), 125,01 (**C1**), 126,35 (**C8**), 127,52 (**C9**), 133,76 (**C11**), 135,28 (**C12**), 135,70 (**C2**), 139,79 (**C5**) e 144,66 (**C6**) correspondem aos carbonos do anel dibenzotiofeno. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  197,71 (**C13**) refere-se ao carbono da carbonila cetônica.

A análise do espectro DEPT-135 de **DBT-COMe (9.1)** (Espectro 19.d, Apêndice) evidencia a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos com fase positiva em  $\delta$  26,89 (**C14**) refere-se ao  $\text{CH}_3$  ligado ao carbono da carbonila. Os sinais na região de carbonos aromáticos com fase positiva em  $\delta$  121,75 (**C10**), 121,97 (**C7**), 122,76 (**C4**), 123,02 (**C3**), 125,01 (**C1**), 126,35 (**C8**) e 127,52 (**C9**) referem-se aos CH do anel dibenzotiofênico.

#### 4.3.2.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (9)

A obtenção do produto ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (**DBT-COOH**, **9**) a partir do intermediário 1-(dibenzo[b,d]tiofen-2-il)etanona (**9.1**) seguiu a Tang *et al.*<sup>119</sup> A execução de tal método permitiu realizar a troca da metila ligada ao carbono carbonílico do derivado acetilado do dibenzo[b,d]tiofeno (**9.1**) por uma hidroxila, ocasionando a formação de um sólido laranja com rendimento de 28%.



##### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do produto **DBT-COOH** (**10**) (Espectro 20.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo carboxílico (-COOH) resultante da reação halofórmica. As bandas em questão não detectadas no espectro no IV para intermediário **DBT-COMe** (**9.1**) (Espectro 19.a, Apêndice), assim como a banda características da metila do grupo cetônico  $1356\text{ cm}^{-1}$  deixa de ser observadas no espectro no IV (apêndice) para o **DBT-COOH** (**9**), após a reação.

Para o grupo -COOH observa-se uma banda larga de forte intensidade de aproximadamente  $3400\text{ até }2400\text{ cm}^{-1}$ <sup>121</sup> referente ao estiramento da ligação O-H e uma banda fina também de forte intensidade em  $1676\text{ cm}^{-1}$ <sup>121</sup> referente ao estiramento da ligação C=O.

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 20.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto carboxilado. No Espectro 20.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **10**.

##### ➤ Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto **DBT-COOH** (**9**) (Espectro 20.b, Apêndice) permite observar a presença de 5 sinais na região dos hidrogênios aromáticos sendo eles, um duplete triplo em  $\delta$  7,54 (**H8** e **H9**, 2H), dois dupletos duplos em  $\delta$  8,05

(**H4** e **H10**, 2H) e 8,13 (**H3**, 1H), um multiplete em  $\delta$  8,42 (**H7**, m, 1H), e um simpleto em  $\delta$  8,89 (**H1**, s, 1H) referentes aos hidrogênios do anel dibenzotiofênico. O sinal (simpleto) esperado para o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico não pode ser observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  devido a troca química realizada com átomos de deutério do solvente deuterado utilizado na análise. No entanto, a presença da banda de absorção no IV característica para a ligação O-H de ácido carboxílico pode ser observada no Espectro 20.a (apêndice), corroborando para a obtenção do produto desejado.

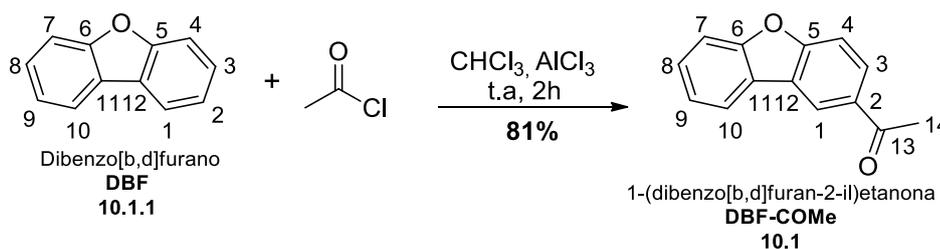
A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto **DBT-COOH (9)** (Espectro 20.c, Apêndice) permite observar a presença de 13 sinais, sendo 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  122,45 (**C4**), 123,08 (**C10**), 123,20 (**C7**), 123,23 (**C1**), 125,27 (**C9**), 127,46 (**C8**), 127,59 (**C6**), 127,73 (**C3**), 134,65 (**C12**), 135,13 (**C2**), 139,02 (**C11**) e 143,37 (**C5**) correspondem aos carbonos do anel dibenzotiofênico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  167,51 (**C13**) refere-se ao carbono da carbonila carboxílica.

A análise do espectro DEPT-135 do produto **DBT-COOH (9)** (Espectro 20.d, Apêndice) evidência a presença de 7 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles  $\delta$  122,45 (**C4**), 123,08 (**C10**), 123,20 (**C7**), 123,23 (**C1**), 125,27 (**C9**), 127,46 (**C8**), 127,73 (**C3**) e com fase positiva referente aos CH do anel dibenzotiofeno.

### 4.3.3 Obtenção e Caracterização do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (10)

#### 4.3.3.1 Preparação e Caracterização Espectroscópica do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (10.1)

A preparação do intermediário 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (**DBF-COMe, 10.1**) a partir do precursor dibenzo[b,d]furano (**10.1.1**) seguiu a metodologia de Patpi.<sup>120</sup> A execução de tal método permitiu realizar a introdução do grupo acetil no **C2** do composto heteroaromático (**10.1.1**) seguindo reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr), ocasionando a formação de um sólido branco com rendimento em massa de 81%.



➤ *Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho*

A análise do espectro no IV do intermediário **DBF-COMe (10.1)** (Espectro 21.a, Apêndice) permite observar bandas características para o grupo acetila (-COMe) introduzidas via reação de acetilação. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para o precursor **DBF (10.1.1)** (Espectro 20.a, Apêndice).

Para o grupo -COMe observa-se uma banda fina de média intensidade em  $1359\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular no plano da ligação C-H da metila. Ainda no grupo -COMe observa-se uma banda fina de forte intensidade em  $1677\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=O de cetona aromática.<sup>121</sup>

O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 21.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto acetilado. No Espectro 21.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **10.1**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A introdução do grupo acetila no **C2** do precursor dibenzo[b,d]furano (**1.1.1**) pela reação de acetilação ocasiona a perda de simetria existente nessa molécula, ocasionando o aparecimento de novos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (**10.1**).

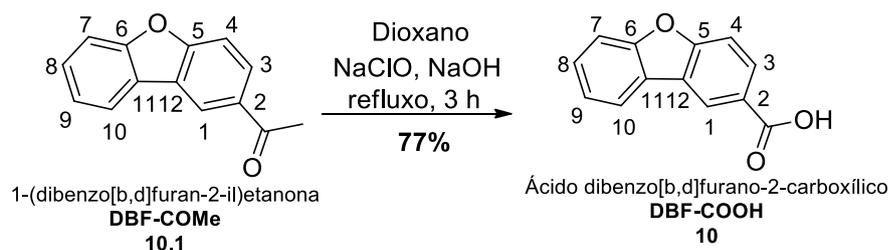
A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **DBF-COMe (10.1)** (Espectro 21.b, Apêndice) permite observar 7 sinais, sendo 1 referente a hidrogênios alifáticos e 6 correspondendo a hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos observa-se um simpleto em  $\delta$  2,72 (**H14**, 3H) referente aos hidrogênios da metila ligados a carbonila introduzidos via reação de acetilação. Enquanto na região dos hidrogênios aromáticos observa-se um tripleto duplo em  $\delta$  7,40 (**H9**, 1H), um duplete duplo  $\delta$  7,51 (**H8**, 1H), dois multipletos em  $\delta$  7,60 (**H7** e **H10**, 2H) e em  $\delta$  8,01 (**H3**, 1H), e dois dupletos duplos em  $\delta$  8,11 (**H4**, 1H) e em  $\delta$  8,59 (**H1**, 1H) correspondendo aos hidrogênios do anel dibenzofurânico.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **DBF-COMe (10.1)** (Espectro 21.c, Apêndice) permite observar 15 sinais, sendo 1 referente a carbonos alifáticos, 13 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 referente a carbono carbonílico. O sinal na região de carbonos alifáticos em  $\delta$  26,99 (**C14**) refere-se ao carbono do grupo metila ligado a carbonila. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  111,78 (**C10**), 112,15 (**C7**), 121,15 (**C4**), 121,80 (**C3**), 123,59 (**C1**), 123,94 (**C11**), 124,78 (**C12**), 128,17 (**C8**), 128,19 (**C9**), 132,72 (**C2**), 157,07 (**C5**), 159,12 (**C6**) correspondem aos carbonos do anel dibenzofurânico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  197,51 (**C13**) refere-se ao carbono da carbonila cetônica.

A análise do espectro DEPT-135 de **DBF-COMe (10.1)** (Espectro 21.d, Apêndice) evidência a presença de 8 sinais, sendo 1 sinal referente a carbono alifático e 7 sinais correspondendo a carbonos aromáticos. O sinal na região dos carbonos alifáticos com fase positiva em  $\delta$  26,99 (**C14**) refere-se ao CH<sub>3</sub> ligado ao carbono da carbonila. Os sinais na região de carbonos aromáticos com fase positiva em  $\delta$  111,78 (**C10**), 112,15 (**C7**), 121,15 (**C4**), 121,80 (**C3**), 123,59 (**C1**), 128,17 (**C8**), 128,19 (**C9**) referem-se aos CH do anel dibenzofurânico.

#### 4.3.3.2 Obtenção e Caracterização Espectroscópica do Ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**10**)

A preparação do produto ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**DBF-COOH, 10**) a partir do intermediário 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (**10.1**) seguiu a metodologia descrita por Tang *et al.*<sup>119</sup> A execução de tal método permitiu realizar a troca da metila ligado ao carbono carbonílico do derivado acetilado do dibenzo[b,d]furano (**10.1**) por uma hidroxila, ocasionando a formação de um sólido branco com rendimento em massa de 77%.



#### ➤ Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise do espectro no IV do produto **DBF-COOH (10)** (Espectro 22.a, Apêndice) permite observar o aparecimento de bandas características para o grupo carboxílico (-COOH) resultante da reação halofórmica. As bandas em questão não são detectadas no espectro no IV para intermediário **DBF-COMe (10.1)** (Espectro 21.a, Apêndice), assim como a banda características da metila do grupo cetônico 1359 cm<sup>-1</sup> deixa de ser observada no espectro de IV (apêndice) para o **DBF-COOH (10)**, após a reação.

Para o grupo -COOH observa-se uma banda larga de forte intensidade de aproximadamente 3400 até 2400 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação O-H e uma banda fina também de forte intensidade em 1673 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação C=O.<sup>121</sup> O aparecimento de tais bandas de absorção na região do IV no Espectro 22.a (Apêndice) confirma a obtenção de um produto carboxilado. No Espectro 22.a (Apêndice) são indicadas outras bandas de absorção características para o produto **10**.

➤ *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$*

A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto **DBF-COOH (10)** (Espectro 22.b, Apêndice) permite observar 7 sinais na região dos hidrogênios aromáticos sendo eles, dois tripletos duplos em  $\delta$  7,44 (**H8**, 1H),  $\delta$  7,56 (**H9**, 1H), um multiplete em  $\delta$  7,72 (**H10**, 1H), dois dupletos duplos em  $\delta$  7,78 (**H4**, 1H),  $\delta$  8,12 (**H3**, 1H), um duplete triplo em  $\delta$  8,27 (**H7**, 1H) e um duplete em  $\delta$  8,77 (**H1**, 1H) referentes aos hidrogênios do anel dibenzofurânico. O sinal (simpleto) esperado para o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico não pode ser observada no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  devido a troca química realizada com átomos de deutério do solvente deuterado utilizado na análise. No entanto, a presença da banda de absorção de IV característica para a ligação O-H de ácido carboxílico pode ser observada no Espectro 22.a, (apêndice), corroborando para a obtenção do produto desejado.

A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto **DBF-COOH (10)** (Espectro 22.c, Apêndice) observa-se 13 sinais, sendo 12 sinais correspondendo a carbonos aromáticos e 1 sinal referente a carbono carbonílico. Os sinais na região de carbonos aromáticos em  $\delta$  111,74 (**C4**), 111,89 (**C10**), 121,77 (**C7**), 123,11 (**C1**), 123,14 (**C6**), 123,69 (**C8**), 123,90 (**C12**), 126,06 (**C2**), 128,34 (**C9**), 129,10 (**C3**), 156,14 (**C11**), 158,03 (**C5**) correspondem aos carbonos do anel dibenzofurânico. O sinal na região de carbonos carbonílicos em  $\delta$  167,27 (**C13**) refere-se ao carbono da carbonila carboxílica.

A análise do espectro DEPT-135 do produto **DBF-COOH (10)** (Espectro 22.d, Apêndice) evidencia a presença de 7 sinais na região dos carbonos aromáticos, sendo eles  $\delta$  111,74 (**C4**), 111,89 (**C10**), 121,77 (**C7**), 123,11 (**C1**), 123,69 (**C8**), 128,34 (**C9**), 129,10 (**C3**) com fase positiva referente aos CH do anel dibenzofurânico.

## 5 CONCLUSÕES

A primeira parte deste trabalho consistiu na síntese de três novos híbridos moleculares **D-A** binários inéditos, N-(9,9-di-hexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (**5**), N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**6**) e N-(N-metil-9H-carbozol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**7**) com rendimento entre 63 a 81%.

Todos os intermediários reacionais e produtos de interesse tiveram suas estruturas confirmadas a partir de técnicas espectroscópicas e físico-químicas, como Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 (RMN de  $^1\text{H}$ ) e de carbono-13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) e determinação da faixa de fusão. Os produtos **5**, **6** e **7** também foram analisados por Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e Espectroscopia de fotoluminescência (PL).

A investigação do comportamento de fotoluminescência das amidas tiofênicas sintetizadas inéditas **5**, **6** e **7**, permitiu detectar a presença de duas bandas de emissão para cada um dos compostos, sendo a primeira de elevada intensidade e a segunda de baixa intensidade. A segunda banda de emissão para os compostos **6** e **7** (614,0 e 593,9 nm) ficou localizada na região do laranja, o composto **5** (640,0 nm) emitiu no vermelho.

Embora a fotoluminescência no infravermelho próximo não tenha sido observada para os híbridos moleculares doador-aceptores binários inéditos sintetizados, como perspectiva futura esses podem ser copolimerizados de forma eletroquímica com **EDOT** para a formação de híbridos **D-A-D** ternários promissores como corantes no NIR.

A segunda parte deste trabalho consistiu na obtenção de três ligantes orgânicos conjugados baseados em ácidos carboxílicos fluorescentes, ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (**8**), ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (**9**) e ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**10**), com rendimento entre 28 a 77%. Os intermediários e produtos de interesse tiveram suas estruturas confirmadas pelas técnicas espectroscópicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e determinação da faixa de fusão.

A metodologia empregada para obtenção dos ácidos **8**, **9** e **10** conta com reagentes de baixo custo, fácil manipulação e não tóxicos para o meio ambiente, além de reduzido tempo de reação, quando comparado com os métodos usuais empregadas para obtenção de ácidos carboxílicos análogos.

Os ácidos carboxílicos obtidos **8**, **9** e **10** possuem boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos empregados em processabilidade, o que geralmente não é observado em compostos de ácidos carboxílicos aromáticos.

Como perspectiva futura, os ácidos obtidos **8**, **9** e **10** são candidatos promissores para atuarem como ligantes orgânicos para complexação com íons de lantanídeos, gerando complexos com foto- e termoestabilidade, além de boa solubilidade.

## REFERÊNCIAS

1. KLAUK H. **Materials, manufacturing and applications**. First ed. Wiley-VCH, 2006.
2. **Química Orgânica Sintética Brasil 2022**. First ed. SBQ, FAPERJ, 2022.
3. Com chip orgânico, Brasil ganha chance em semicondutores. Laboratório de Química no Estado Sólido. Disponível em: [https://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2011/lqes\\_news\\_novidades\\_1482.html#:~:text=O%20Brasil%20perdeu%20oportunidades%20recentes,da%20tecnologia%3A%20a%20eletr%C3%B4nica%20org%C3%A2nica](https://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2011/lqes_news_novidades_1482.html#:~:text=O%20Brasil%20perdeu%20oportunidades%20recentes,da%20tecnologia%3A%20a%20eletr%C3%B4nica%20org%C3%A2nica). Acessado em 02 julho 2023.
4. RIVERA R.; TEIXEIRA I. Perspectivas para a Eletrônica Orgânica no Brasil. **Bibl. Digit. BNDES**, v. 40, p. 427-480, 2004.
- 4.a Venda de smartphones deve ultrapassar 6,5 bilhões de unidade em 2022. Mundo conectado, 2022. Disponível em: <https://mundoconectado.com.br/noticias/v/24698/venda-de-smartphones-deve-ultrapassar-65-bilhoes-de-unidades-em-2022>. Acessado em 02 julho 2023.
- 4.b Rosa. No ano da copa, fabricantes de TV apostam em telas grandes, curvas e até verticais para vender aparelhos. O globo, 2022. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/economia/tecnologia/no-ano-da-copa-fabricantes-de-tv-apostam-em-telas-grandes-curvas-ate-verticais-para-vender-aparelhos-25342153>. Acessado em 02 julho 2023.
5. BORCHARDT J.K. Developments in organic displays. **Mater. Today**, v. 7, n. 9, p. 42-46, 2004.
6. Eletrônica Orgânica. Laboratório Optoeletrônica Orgânica e Sist Anisotrópicos. Disponível em: <https://loosa.paginas.ufsc.br/eletronica-organica/>. Acessado em 02 julho 2023.
7. MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.; ALVES O.L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. 2000.
- 7.a Samsung's new foldable and UDC panels reveal an exciting future. SAMMOBILE. 2021. Disponível em: <https://www.sammobile.com/news/samsungs-new-foldable-and-udc-panels-reveal-an-exciting-future/>. Acessado em: 02 julho 2023.
8. História da tecnologia de transistores de filme fino - quando e quem inventou o TFT. Disponível em: <https://www.orientdisplay.com/pt/knowledge-base/tft-basics/lcd-history/#:~:text=Por%20quem%20e%20quando%20o,as%20possibilidades%20de%20seu%20uso>. Acessado 02 junho 2023.
- 8.b Disponível em: [https://www.samsung.com/africa\\_pt/smartphones/galaxy-z/galaxy-z-flip4-graphite-256gb-sm-f721bzaeafa/](https://www.samsung.com/africa_pt/smartphones/galaxy-z/galaxy-z-flip4-graphite-256gb-sm-f721bzaeafa/). Acessado em: 02 julho 2023.
- 8.c Disponível em: [https://www.apple.com/br/apple-watch-series-8/?afid=p238%7CsFojAh2H3-dc\\_mt看id\\_1870765e38482\\_pcri看d\\_664025249983\\_pgrid\\_141639766937\\_pntwk\\_g\\_pchan\\_\\_pexid\\_\\_&cid=aos-br-kwgo-watch--slid---product-](https://www.apple.com/br/apple-watch-series-8/?afid=p238%7CsFojAh2H3-dc_mt看id_1870765e38482_pcri看d_664025249983_pgrid_141639766937_pntwk_g_pchan__pexid__&cid=aos-br-kwgo-watch--slid---product-). Acessado em: 02 julho 2023.

9. Pontos de ônibus de Curitiba vão receber filmes fotovoltaicos orgânicos. Canal Solar. Disponível em: [https://canalsolar.com.br/pontos-de-onibus-de-curitiba-vaio-receber-filmes-fotovoltaicos-organicos/#:~:text=A%20UFPR%20\(Universidade%20Federal%20do,esta%C3%A7%C3%B5es%2Dtubo%2C%20na%20cidade](https://canalsolar.com.br/pontos-de-onibus-de-curitiba-vaio-receber-filmes-fotovoltaicos-organicos/#:~:text=A%20UFPR%20(Universidade%20Federal%20do,esta%C3%A7%C3%B5es%2Dtubo%2C%20na%20cidade). Acessado 02 junho 2023.
10. VALEUR B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH, 2001.
11. BRILL T.B. Why objects appear as they do. **J. Chem. Educ.**, v. 57, n. 4, p. 259-263, 1980.
12. GOLDBERG, M.C.; WEINER, E.R. Chapter 1: The Science of luminescence. 1989.
13. SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L.; LANZA, M. R.V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Quim. Nova**, v.31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.
14. JABŁOŃSTSKI A. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. **Nature**, v. 131, n. 3319, p. 839-840, 1933.
15. JAFFÉ, H. H.; MILLER, A.L. The fates of electronic excitation energy. **J. Chem. Educ.**, v. 43, n. 9, p. 469-473, 1966.
16. ALBANI J. R. Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy. 2008.
17. DUVAL, R.; DUPLAIS, C. Fluorescent natural products as probes and tracers in biology. **Nat. Prod. Rep.**, v. 34, n. 2, p. 161-193, 2017.
18. DRUMMEN, G. P.C. Fluorescent probes and fluorescence (microscopy) techniques-illuminating biological and biomedical research. **Molecules**, v. 17, n. 12, p. 14067-14090, 2012.
19. OSHCHEPKOV, M.; POPOV, K. Fluorescent Markers in Water Treatment. **Desalin Water Treat**, 2018.
20. WEISSLEDER, R.; PITTET, M.J. Imaging in the era of molecular oncology. **Nature**, v. 452, n. 718, p. 580-589, 2008.
21. COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M.C.; Alivisatos, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. **Nature**, v. 370, n. 6488, p. 354-357, 1994.
22. BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chem. Rev.**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
23. SILVA, L. L. da; DONNICI, C. L.; AYALA, J. D.; FREITAS, C. H. de; MOREIRA, R. M.; PINTO A. M. F. Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1576-1585, 2009.
24. BOENS, N.; LEEN, V.; DEHAEN, W. Fluorescent indicators based on BODIPY. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 3, p. 1130-1172, 2012.
25. MISHRA, A.; BEHERA, R.K.; BEHERA, P.K.; MISHRA, B.K.; BEHERA, G. B. Cyanines during the 1990s: a review. **Chem Rev.**, v. 100, n. 6, p. 1973-2011, 2000.

26. MIKHEEV, Y. A.; GUSEVA, L. N.; ERSHOV, Y. A. The nature of chromaticity of triphenylmethane, xanthene, phthalocyanine, and thiazine dyes. **Russ. J. Phys. Chem. A.**, v. 84, n. 10, p. 1778-1791, 2010.
27. VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2012.
28. BERLMAN, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Handb. Fluoresc. Spectra. Aromat. Mol., 1971.
29. LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1983.
30. O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 368, p. 444-446, 1994.
31. REES, T. W.; BARANOFF, E. Ruthenium complexes with tridentate ligands for dye-sensitized solar cells. **Polyhedron.**, v. 82, p. 37-49, 2014.
32. DUAN, J.; TANG, Q. A revolution of photovoltaics: persistent electricity generation beyond solar irradiation. **Dalt Trans.**, v. 48, n. 3, p. 799-805, 2019.
33. TANG, C.W.; VANSLYKE, S. A.; CHEN, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 65, n. 9, p. 3610-3616, 1989.
34. VANSLYKE, S. A.; CHEN, C. H.; TANG, C. W. Organic electroluminescent devices with improved stability. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 15, p. 2160-2162, 1996.
35. ADACHI, C.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Blue light-emitting organic electroluminescent devices. **Appl. Phys. Lett.**, v. 56, n. 9, p. 799-801, 1990.
36. SHIZU, K.; LEE, J.; TANAKA, H. Highly efficient electroluminescence from purely organic donor-acceptor systems. **Pure Appl. Chem.**, v. 87, n. 7, p. 627-638, 2015.
37. BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
38. CAVALLARI, M. R.; SANTOS, G. dos; FONSECA, F. J. *Nanoeletrônica*, 2015.
39. YU, S. H.; PARK, K. H.; KIM, Y. H.; CHUNG, D. S.; KWON, S. K. Fine Molecular Tuning of Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Semiconductors for Efficient Charge Transport: Effects of Intramolecular Conjugation Structure. **Macromolecules**, v. 50, n. 11, p. 4227-4234, 2017.
40. STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: An Introduction**. OUP USA, 1999.
41. HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. de. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v.8, n. 3, p. 55-63. 1998.
42. ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, n. 2, p. 11-14, 2000.
43. OLIVEIRA H. P. M. de; COSSIELLO, R. F.; ATVARS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Quim. Nova**. v.29, n. 2, p. 277-286, 2006.

44. ALVES, M. R. de A.; CALADO, H. D. R.; MATENCIO, T.; DONNICI, C. L. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Quim. Nova.** v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.
45. MACDIARMID; CHIANG; FINCHER; PARK; HEEGER; SHIRAKAWA, LOUIS; GAU. Electrical Conductivity in doped polyacetylene. **Phy. Rev. B.**; v. 24, n. 12, p. 7380-7382, 1981.
46. MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers. **Synth. Met.;** v. 125, n. 1, p. 11-22, 2001.
47. HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 40, n.14, p. 2591-2611, 2001.
48. GARCÍA-FERNÁNDEZ, M. J.; SANCHO-QUEROL, S.; PASTOR-BLAS, M. M.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Surfactant-assisted synthesis of conducting polymers. Application to the removal of nitrates from water. **J. Colloid. Interface. Sci.**, v. 494, p. 98-106, 2017.
49. MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Rev. Eletrônica Mater. e Process.**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.
50. BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Quim. Nova**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.
51. DECHUN, Z. **Chemical and Photophysical Properties of Materials for OLEDs.** Woodhead, 2013.
52. BACCARO, A. L. B. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
53. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
54. POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals. **J. Chem. Phys.**, v. 38, n. 8, p. 2042-2043, 1963.
55. TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.
56. BARBARELLA, G.; ZANGOLI, M.; DI MARIA, F. **Synthesis and Applications of Thiophene Derivatives as Organic Materials.** Elsevier Ltd., 2017.
57. CHEN, T.; WU, X.; RIEKE, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-state. n. 7, p. 233-244, 1995.
58. ANDERSSON, M. R.; THOMAS, O.; MAMMO, W.; SVENSSON, M.; THEANDER, M.; INGANA, O. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors. p. 1933-1940, 1999.

59. BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. Color control in  $\pi$ -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 1, p. 268-320, 2010.
60. INGANÄS, O; GRANLUND, T.; THEANDER, M. Optical emission from confined poly(thiophene) chains. **Opt. Mater. (Amst)**., v. 9, n. 1-4, p. 104-108, 1998.
61. KRISCHE, B.; ZAGORSKA, M. The polythiophene paradox. **Synth. Met.**, v. 28, n. 1-2, p. 263-268, 1989.
62. OSAKA, T.; MCCULLOUGH, R. D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. **Acc. Chem. Res.** v. 41, n. 9, p. 1200-1214, 2008.
63. RICHTER, T. V.; LINK, S.; HANSELMANN, R.; LUDWIGS, S. Design of soluble hyperbranched polythiophenes with tailor-made optoelectronic properties. **Macromol. Rapid. Commun.**, v. 30, n. 15, p. 323-327, 2009.
64. BARRA, A. C. C.; AMARAL, T. C.; IZUMI, C. M. S. Temperature effects on raman spectra of PEDOT and MEH-PPV conducting polymers. **Quim. Nova**, v. 42, n. 9, p. 1098-1103, 2019.
65. PAI, C. L.; LIU, C. L.; CHEN, W. C.; JENEKHE, S. A. Electronic structure and properties of alternating donor-acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds. **Polymer**, v. 47, n. 2, p. 699-708, 2006.
66. SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N. D. S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, 2016.
67. GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Lanthanoids in the metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Quim. Nova**, v. 41, n. 6, p. 678-690, 2018.
68. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Rare earths: Jewels for functional materials of the future. **New J. Chem.**, v. 35, n. 6, p. 1165-1176, 2011.
69. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chem. Soc. Rev.** v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.
70. PATAI, S. **The Chemistry of Metal Enolates**. 2006.
71. KIDO, J.; NAGAI, K.; OKAMOTO, Y.; SKOTHEIM T. Electroluminescence from Polysilane Film Doped with Europium Complex. **Chem. Lett.**, v. 20, n. 7, p. 1267-1270, 1991.
72. ELISEEVA, S.; KOTOVA, O.; MIRZOV, O. Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide. **Synth. Met.**, v. 141, n. 3, p. 225-230, 2004.
73. REZENDE SOUZA E.; SILVA I. G. N.; TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **J. Lumin.**, v.130, n. 2, p. 283-291. 2010.
74. TSARYUK, V.; LYSSSENKO, K.; ZHURAVLEV, K. Influence of ligand architecture on the structure of coordination centre in dimeric europium carboxylates with 1,10-

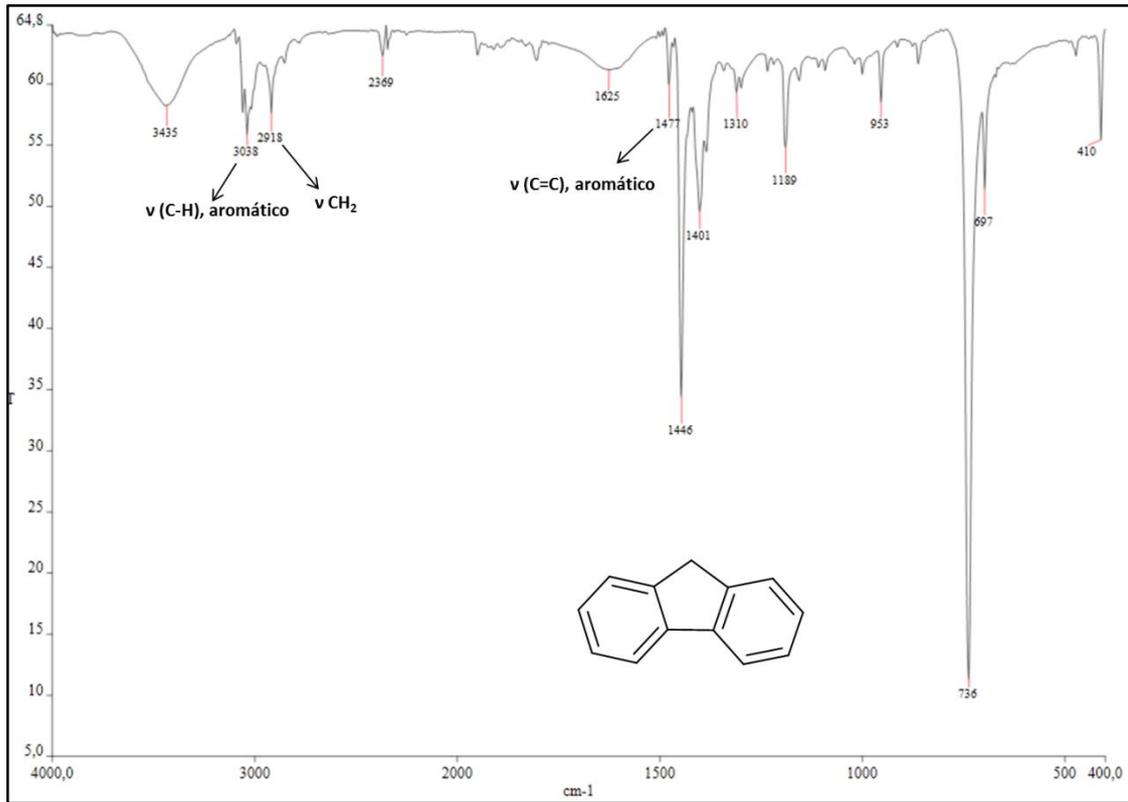
- phenanthroline. **J. Rare Earths**, v. 24, n. 4, p. 539-543, 2009.
75. LIN, Q.; FU, L.; LIANG, Y.; ZHENG, Y.; LIN, J.; ZHANG, H. Preparation, photo and electroluminescence properties of novel rare earth aromatic carboxylates. **J. Rare Earths**. v. 20, n. 4, p. 264-267, 2002.
76. ZWINKELS, J. **Encyclopedia of Color Science and Technology**. Encycl. Color. Sci. Technol. 2020.
77. DU, X.; QI, J.; ZHANG, Z.; MA, D.; WANG, Z. Y. Efficient non-doped near infrared organic light-emitting devices based on fluorophores with aggregation-induced emission enhancement. **Chem. Mater.** v. 24, n. 11, p. 2178-2185, 2012.
78. WANG, Z.Y. **Near-Infrared Organic Materials and Emerging Applications**. 2013.
79. ZHU, S.; YANG, Q.; ANTARIS.; A. L. Molecular imaging of biological systems with a clickable dye in the broad 800- to 1,700-nm near-infrared window. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 114, n. 5, p. 962-967, 2017
80. CHEN, W.; ZHANG, C.; CHEN, H. Near-Infrared Thienoisindigos with Aggregation-Induced Emission: Molecular Design, Optical Performance, and Bioimaging Application. **Anal. Chem.**, v. 93, n. 7, p. 3378-3385, 2021.
81. LIU, C.; HU, Z.; YU, P. Propylenedioxy Thiophene Donor to Achieve NIR-II Molecular Fluorophores with Enhanced Brightness. 2020.
82. ZHU, S.; TIAN, R.; ANTARIS, A. L.; CHEN, X.; DAI, H. Near-Infrared-II Molecular Dyes for Cancer Imaging and Surgery. **Adv. Mater.** v. 31, n. 24, p. 1-25, 2019.
83. CHENG, X.; LIANG, M.; SUN, S. Synthesis and photovoltaic properties of organic sensitizers containing electron-deficient and electron-rich fused thiophene for dye-sensitized solar cells. **Tetrahedron**, v. 68, n. 27-28, p. 5375-5385, 2012.
84. VARATHAN, E.; VIJAY, D.; SUBRAMANIAN, V. Rational design of carbazole-and carboline-based ambipolar host materials for blue electrophosphorescence: A density functional theory study. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 38, p. 21741-21754, 2014.
85. YOOK, K. S; LEE, J. Y. Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes. **Adv. Mater.** v. 26, n. 25, p. 4218-4233, 2014.
86. LI, W.; LI, J.; WANG, M. Organic host materials for solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes. **Isr. J. Chem.**, v. 54, n. 7, p. 867-884, 2014.
87. BERGMANN, L.; ZINK, D. M.; BRÄSE, S.; BAUMANN, T.; VOLZ, D. Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization. **Top. Curr. Chem.** v. 374, n. 3, 2016.
88. ZHANG, G.; PENG, R.; LI, P. Organic thin-film transistors based on thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione conjugated polymer via oxidative polymerization. **Synth. Met.**, v. 180, p. 73-78, 2013
89. LIU, Y.; YANG, C.; LI, Y. Synthesis and photovoltaic characteristics of novel copolymers containing poly(phenylenevinylene) and triphenylamine moieties connected at 1,7 bay positions of perylene bisimide. **Macromolecules**. v. 38, n. 3,

- p. 716-721, 2005.
90. BEGGIATO, G.; CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A.; BERLIN, A.; PAGANI, G. Electrochemical preparation and electrochromic characteristics of dithienopyrrole-dithienothiophene, dithienopyrrole-thionaphtheneindole and dithienothiophene-thionaphtheneindole copolymers. **Synth. Met.**, v. 82, n. 1, p. 11-15, 1996.
  91. YAN, H.; CHEN, Z.; ZHENG, Y. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. **Nature**. v. 457, n. 7230, p. 679-686, 2009.
  92. PAQUIN, F.; RIVNAY, J.; SALLES, A.; STINGELIN, N.; SILVA, C. Benzobisthiadiazole-based conjugated donor-acceptor polymers for organic thin film transistors: effects of  $\pi$ -conjugated bridges on ambipolar transport. **J. Mater. Chem. C.**, v. 3, p. 10715-10722, 2015.
  93. APLAN, M. P.; MUNRO, J. M.; LEE, Y. Revealing the Importance of Energetic and Entropic Contributions to the Driving Force for Charge Photogeneration. **Appl. Mater. Interfaces**. v. 10, n. 46, p. 39933-39941, 2018.
  94. BALAJI, G.; ESFAHANI, M. S.; JOSHI, P.; BHATTACHARAYA, J.; JEFFRIES-EL, M.; DALAL, V. Synthesis and photovoltaic properties of a furan-diketopyrrolopyrrole-fluorene terpolymer. **Eur. Polym. J.**, v. 49, n. 12, p. 3921-3928, 2013.
  95. PINA, J.; SEIXAS DE MELO, J. S.; ECKERT, A.; SCHERF, U. Unusual photophysical properties of conjugated, alternating indigo-fluorene copolymers. **J. Mater. Chem. A.**, v. 3, n. 12, p. 6373-6382, 2015.
  96. RUNDEL, K.; MANIAM, S.; DESHMUKH, K. Naphthalene diimide-based small molecule acceptors for organic solar cells. **J. Mater. Chem. A.**, v. 5, n. 24, p. 12266-12277, 2017.
  97. PSCHIRER, N. G.; KOHL, C.; NOLDE, F.; QU, J.; MÜLLEN, K. Pentarylene- and hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-infrared-absorbing polyaromatic dyes. **Angew. Chemie - Int Ed.**, v. 45, n. 9, p. 1401-1404, 2006.
  98. YAGI, S.; OHTA, T.; AKAGI, N.; NAKAZUMI, H. The synthesis and optical properties of bis-squarylium dyes bearing arene and thiophene spacers. **Dye Pigment.**, v. 77, n. 3, p. 525-536, 2008.
  99. UJI-I, H.; MELNIKOV, S. M.; DERES, A. Visualizing spatial and temporal heterogeneity of single molecule rotational diffusion in a glassy polymer by defocused wide-field imaging. **Polymer**, v. 47, n.7, p. 2511-2518, 2006.
  100. GUO, X; ORTIZ, R. P.; ZHENG, Y. Thieno[3,4- c ]pyrrole-4,6-dione-based polymer semiconductors: Toward high-performance, air-stable organic thin-film transistors. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, n. 34, p. 13685-13697, 2011.
  101. ALVES, M. R. A.; CALADO, H. D.R.; DONNICI, C. L.; MATENCIO, T. Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes. **Synth Met.**, v. 160, n. 1-2, p. 22-27, 2010.
  102. DE ARAUJO, M. H.; MATENCIO, T.; DONNICI, C. L.; CALADO, H.D. R. Synthesis and electrochemical investigation of beta-substituted thiophene-based donor-acceptor copolymers with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). **J. Solid. State Electrochem.**, v. 20, n. 9, p. 2541-2550, 2016.

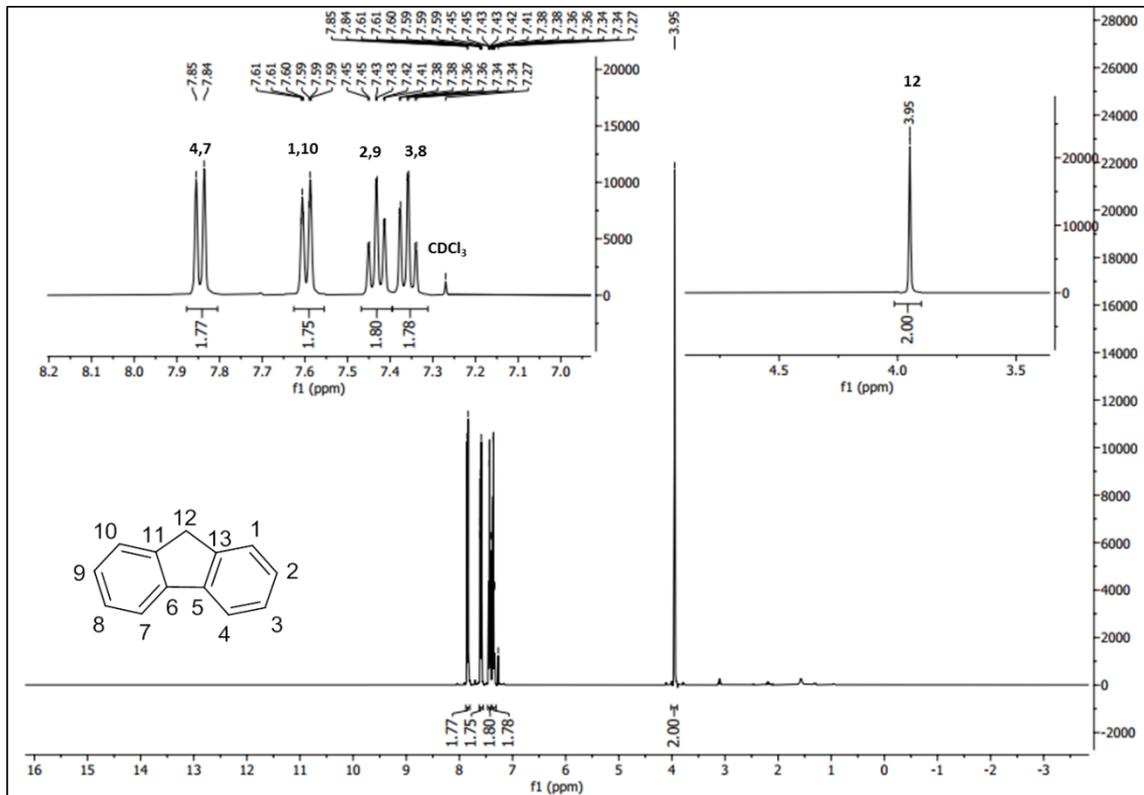
103. ÁVILA-COSTA M.; DONNICI, C. L.; DOS SANTOS, J. D. Synthesis, vibrational spectroscopy and X-ray structural characterization of novel NIR emitter squaramides. **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.**, 2019.
104. ÁVILA-COSTA, M.; DONNICI, C. L.; CALADO, H. D. R.; CURY, L. A. New directly electrosynthesized metal-free copolymeric NIR emitters based on EDOT-[ $\beta$ -thiophene-carboxamide]-fluorene like donor-acceptor systems. **Synth. Met.**, v. 250, p. 161-171, 2019.
105. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos.** 2017.
106. ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals.** 2017.
107. ASSAKA, A. M.; RODRIGUES, P. C.; DE OLIVEIRA, A. R. M. Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7071-7081, 2004.
108. BARIK, S.; FRIEDLAND, S.; SKENE, W. Understanding the reversible anodic behaviour and fluorescence properties of fluorenylazomethines A structure-property study. **Can. J. Chem.**, v. 88, n. 9, p. 945-953, 2010.
109. 2-Nitrofluorene and 2-Aminofluorene. **Org. Synth.** 1933.
110. WALDECKER, B. Preparation of 5-(Triisopropylalkynyl) dibenzo[b,d]thiophenium triflate. **Org. Synth.**, v. 96, p. 258-276, 2019.
111. BUREAU I. **Description Title of Invention : compound for organic electrolu - minescent device and organic electrolu - minescent device comprising the same.** 2017.
112. BROWN, R. K.; CHRISTIANSEN, R. G.; SANDIN, R. B. Some Derivatives of Dibenzothiophene. v. 341, n. 4, p. 1748-1749, 1948.
113. GALLAGHER, P. T. Product class 15: carbazoles. **Sci. Synth.** v. 10, p. 693-744, 2001.
114. DE ARAUJO, M. H. Híbridos moleculares de politiofenos e nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos eletrocromáticos: preparação e caracterização. 2020.
115. 3-Thenoic Acid. **Org. Synth.**, 1953.
116. LI, G.; KOßMEHL, G.; WELZEL, H. P.; PLIETH, W.; ZHU, H. Synthesis and electropolymerization of new p-nitrophenyl-functionalized thiophene derivatives. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 199, n. 12, p. 2737-2746, 1998.
117. SULZBERG T, COTTER RJ. Electron acceptors derived from fluorene-carboxylic acids and their charge-transfer complexes. **J. Org. Chem.**, v. 35, n. 8, p. 2762-2769, 1970.
118. SONG S, JU D, LI J, ET AL. Synthesis and spectral characteristics of two novel intramolecular charge transfer fluorescent dyes. **Talanta**, v. 77, n. 5, p. 1707-1714, 2009.
119. TANG, R.; ZHANG, F.; FU, Y.; XU, Q. X.; WANG, X.; ZHUANG, X.; WU, D;

- GIANNAKOPOULOS, A.; BELJONNE, D.; FENG X. Efficient Approach to Electron-Deficient 1,2,7,8-Tetraazaperylene Derivatives. **Org. Lett.**, v.16, p. 4726-4729, 2014.
120. PATPI, S.R.; PULIPATI, L.; YOGESWARI, P. Design, synthesis, and structure-activity correlations of novel dibenzo[b,d]furan, dibenzo[b,d]thiophene, and N-methylcarbazole clubbed 1,2,3-triazoles as potent inhibitors of mycobacterium tuberculosis. **J. Med. Chem.**, v. 55, n. 8, p. 3911-3922, 2012.
121. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia**. 4 ed.; 2010.
122. KATRITZKY, A. R.; RAMSDEN, C. A.; JOULE, J. A.; ZHDANKIN, V. V. **Handbook of Heterocyclic Chemistry**. 3 ed., 2010.

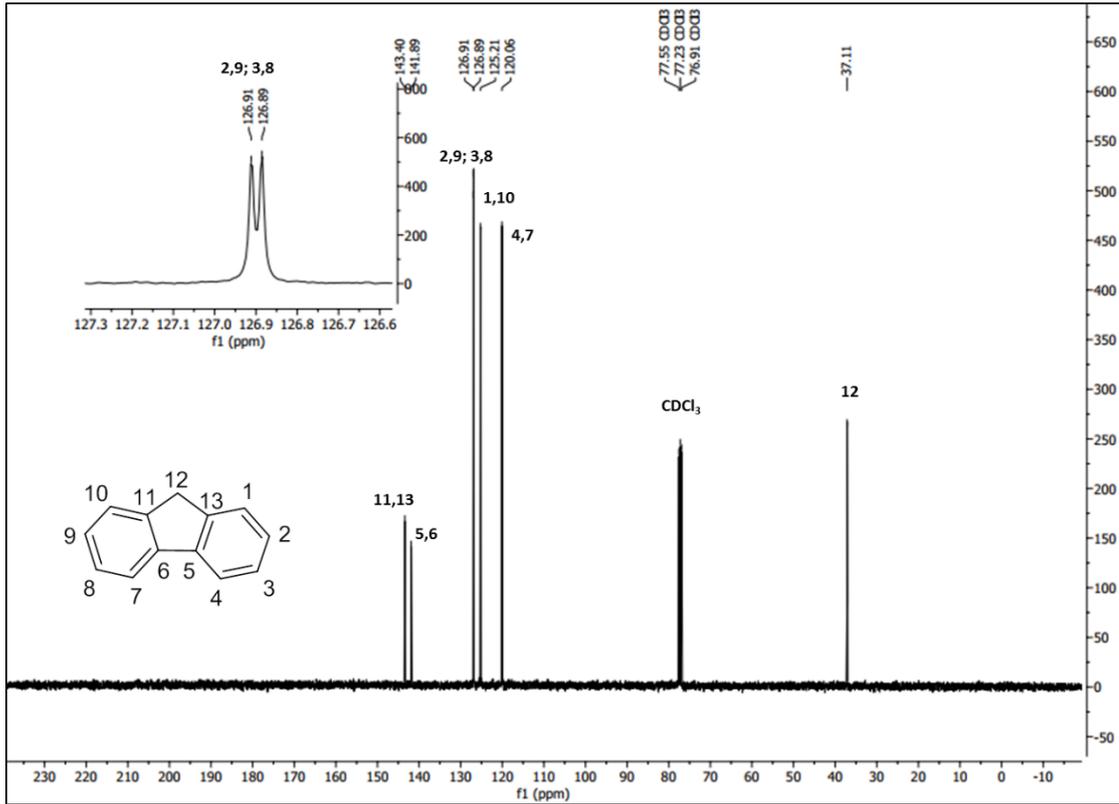
## APÊNDICE: Espectros de RMN e IV



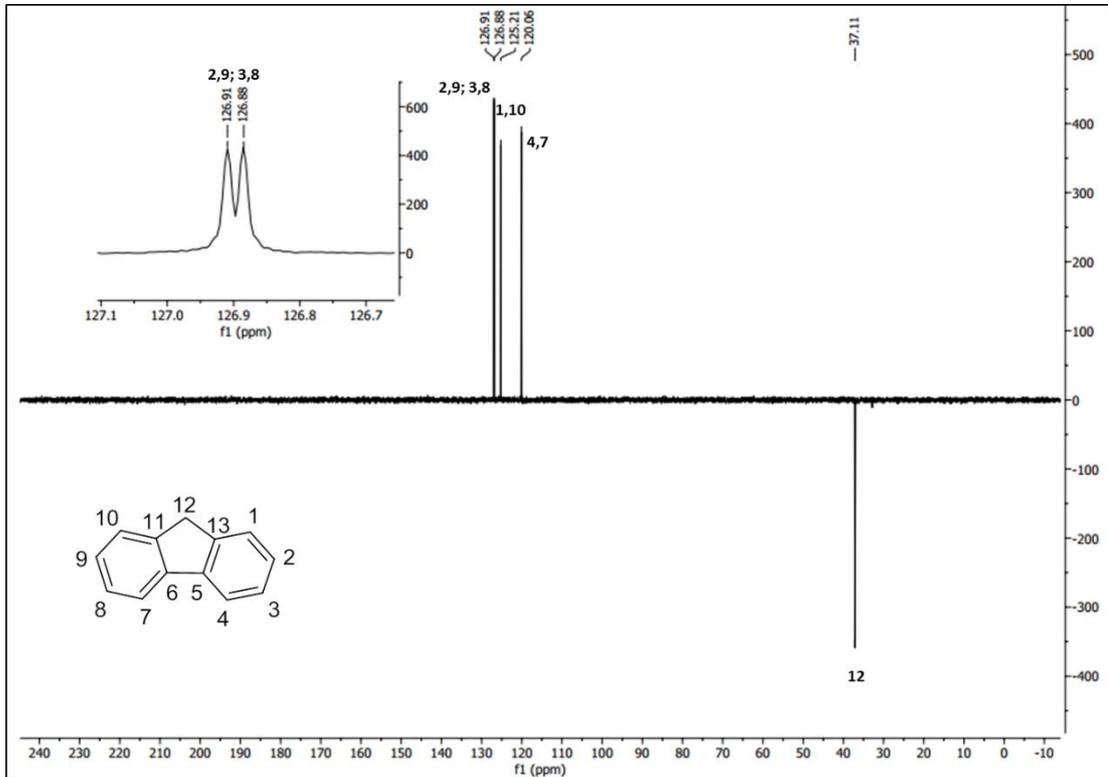
**Espectro 1.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 9H-fluoreno (FLU 1.1.1).



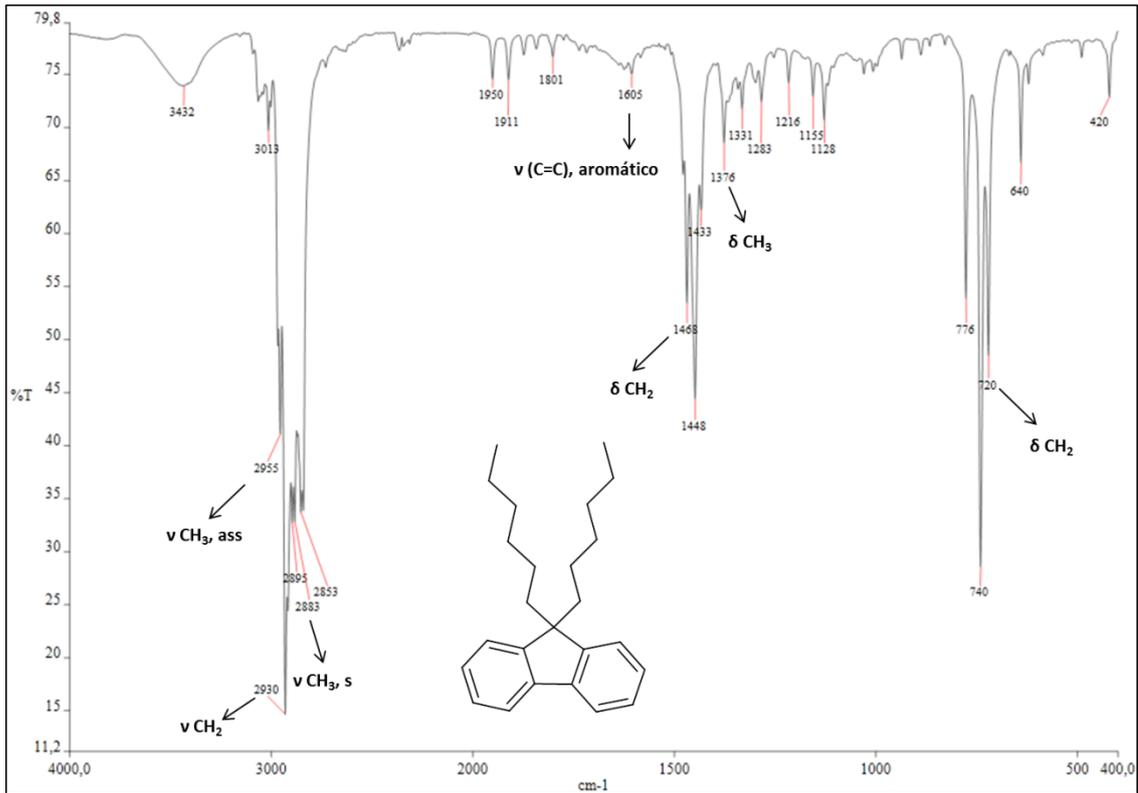
**Espectro 1.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 9H-fluoreno (FLU 1.1.1), com expansão na região dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



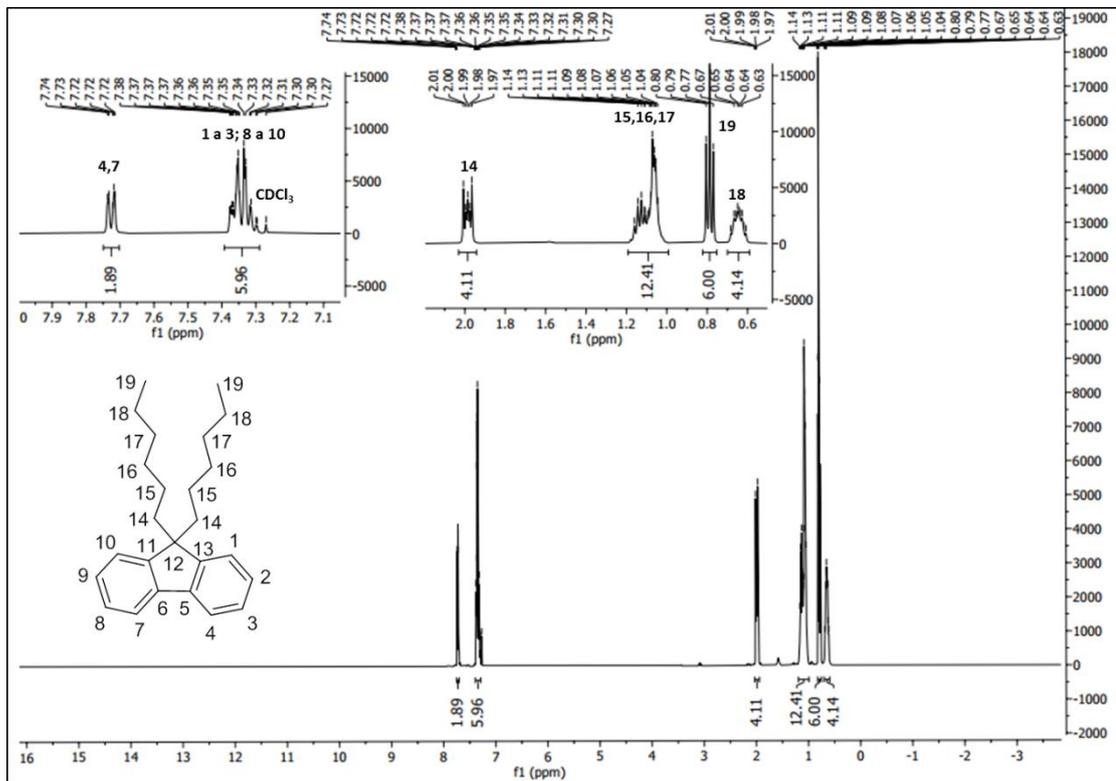
**Espectro 1.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9H-fluoreno (FLU, 1.1.1).



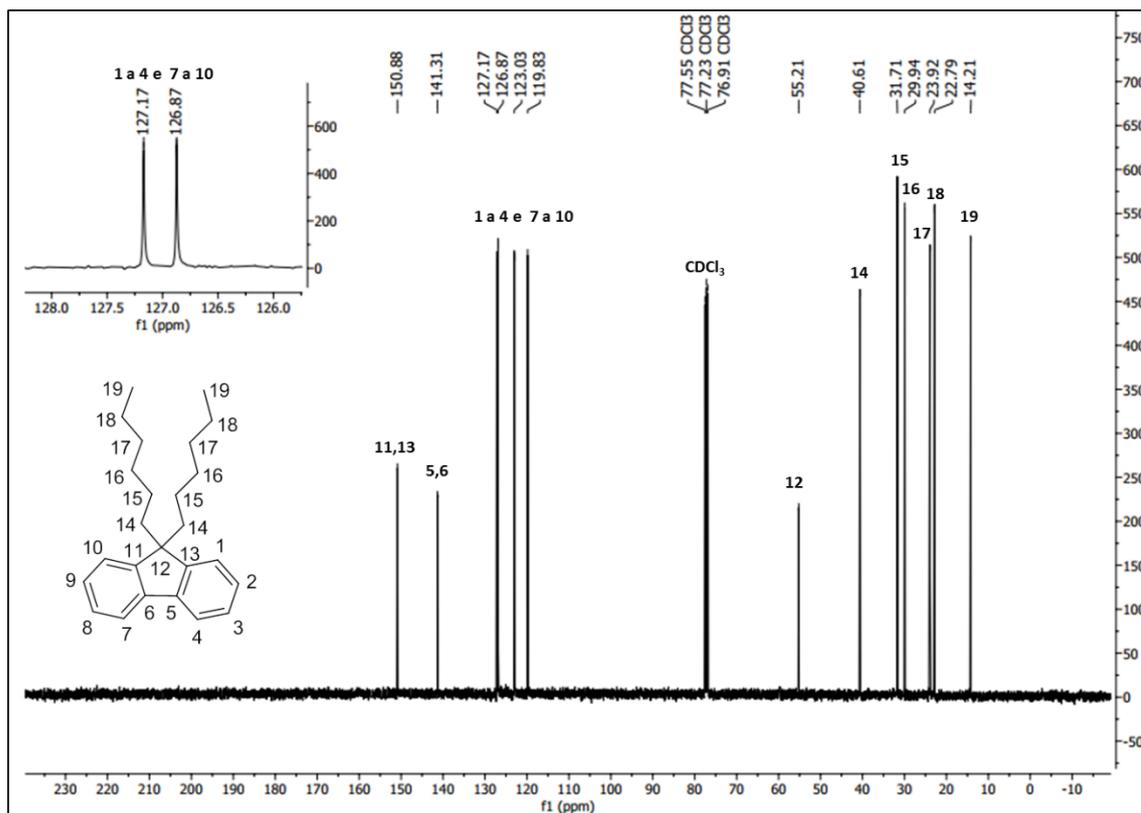
**Espectro 1.d:** Espectro de DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9H-fluoreno (FLU, 1.1.1).



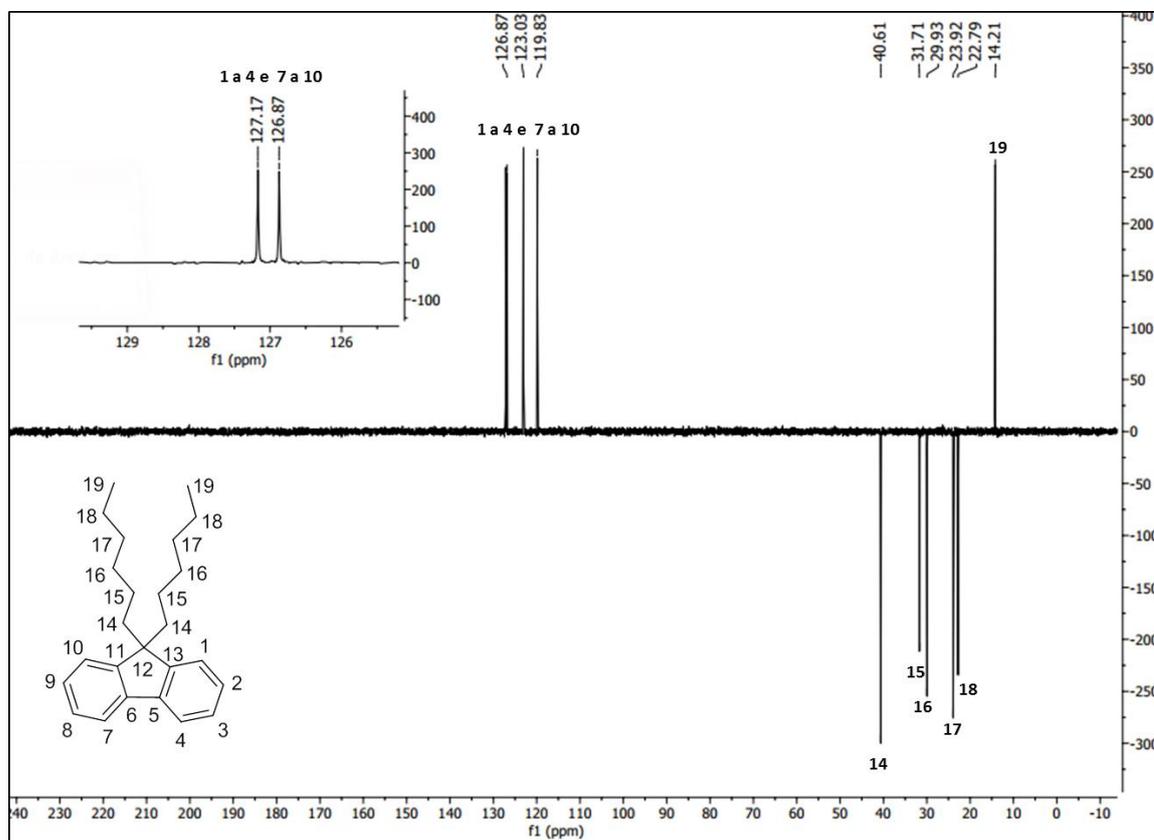
**Espectro 2.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex, 1.1).



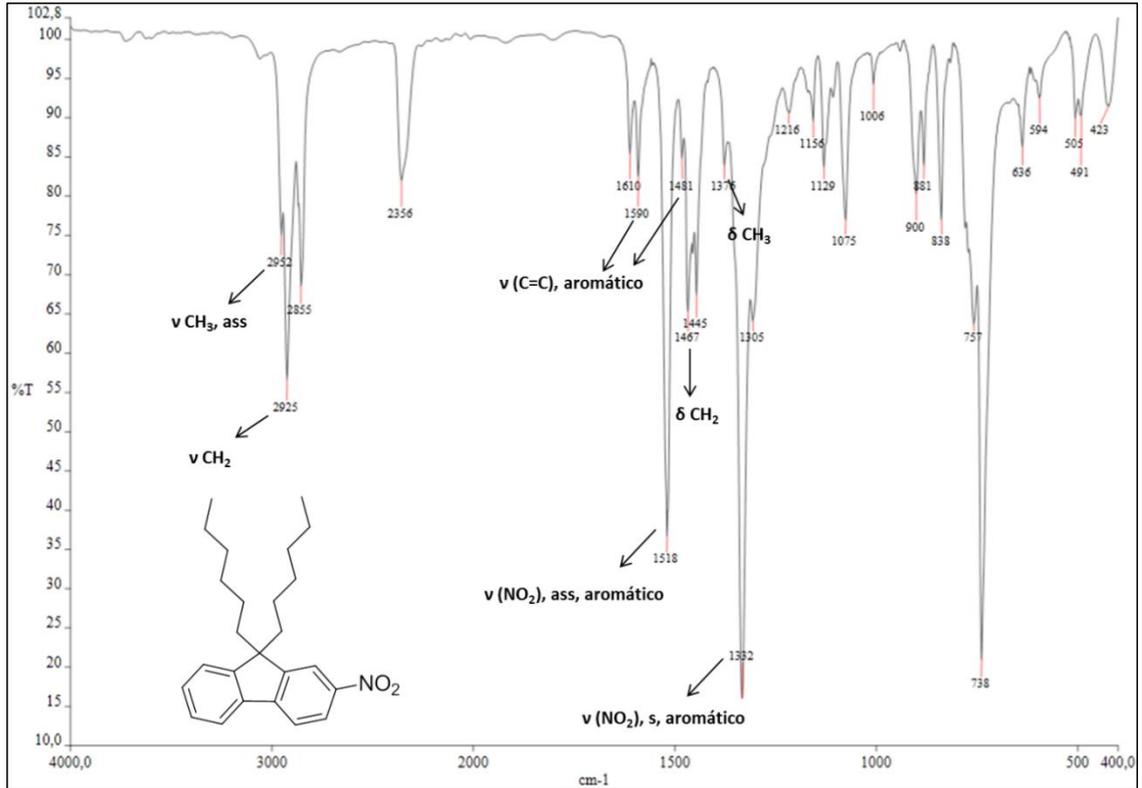
**Espectro 2.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex 1.1), com expansão na região dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



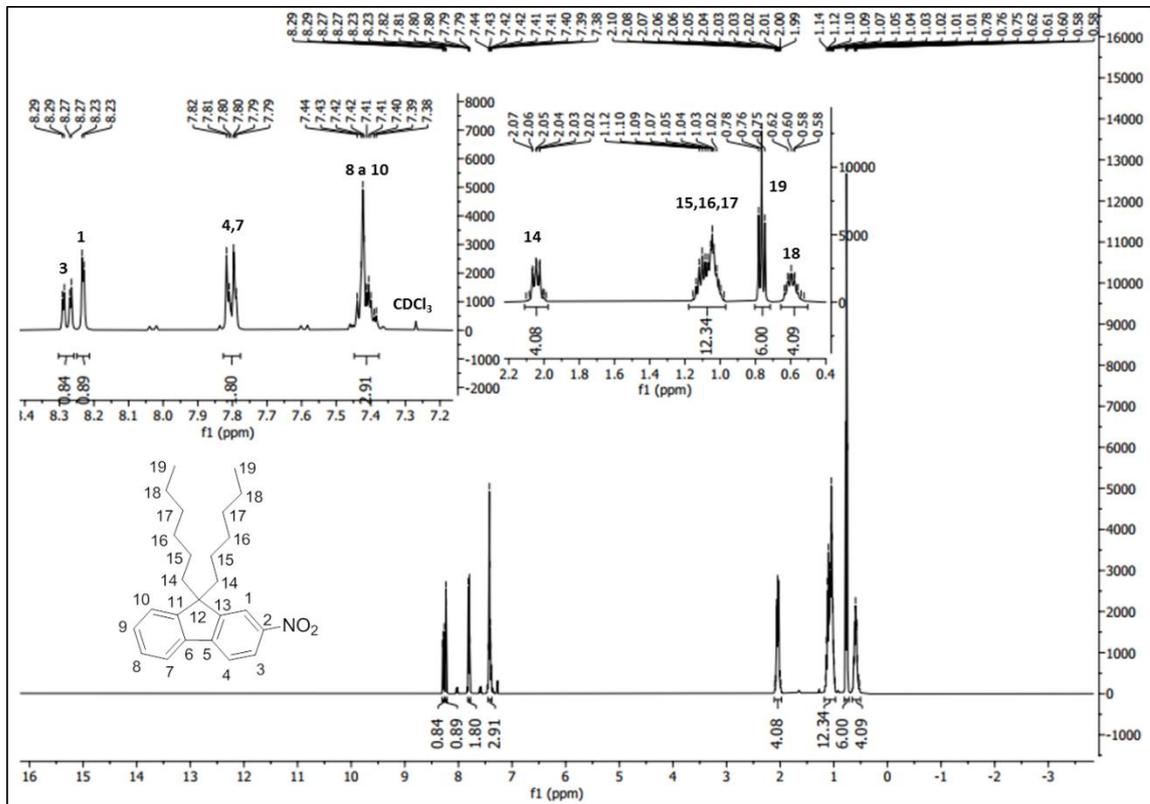
**Espectro 2.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex 1.1).



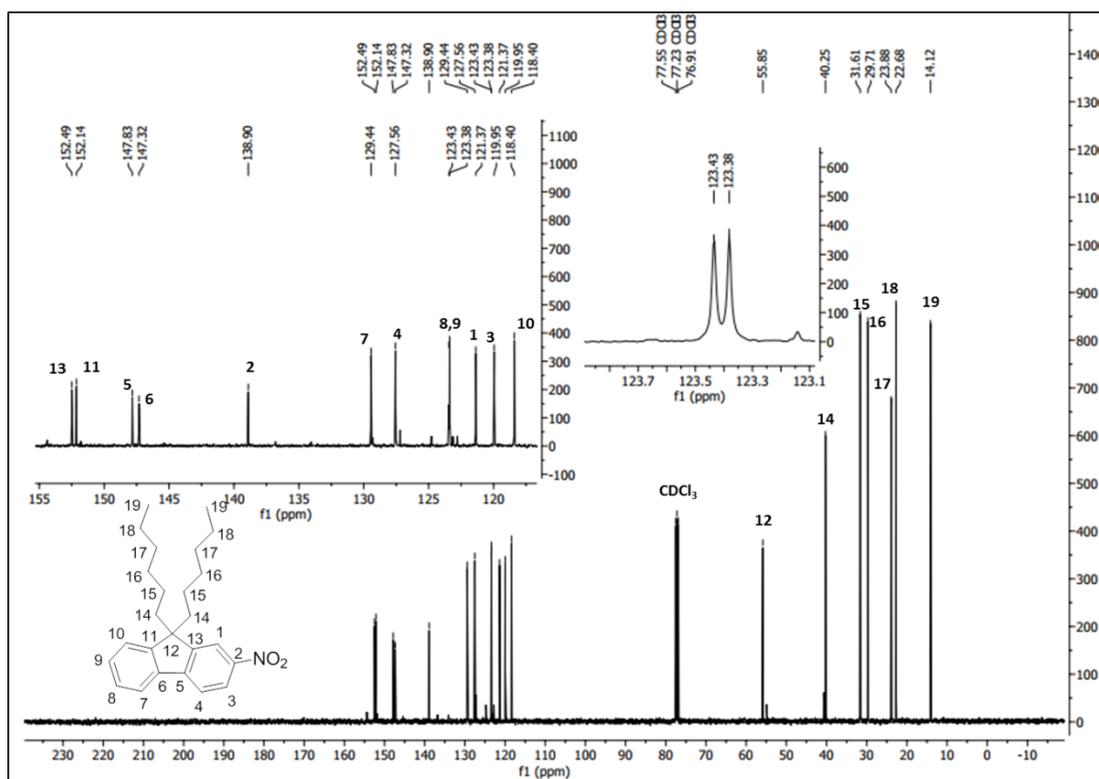
**Espectro 2.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 9,9-di-hexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex, 1.1).



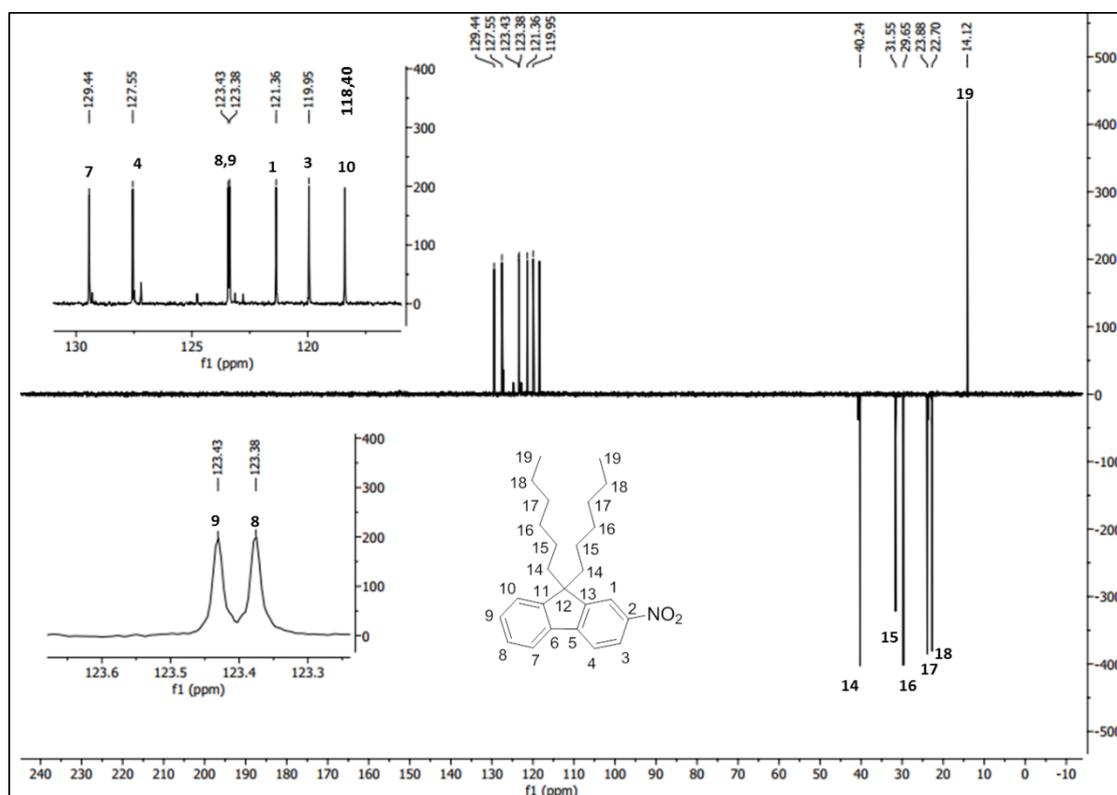
**Espectro 3.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>, 1.2).



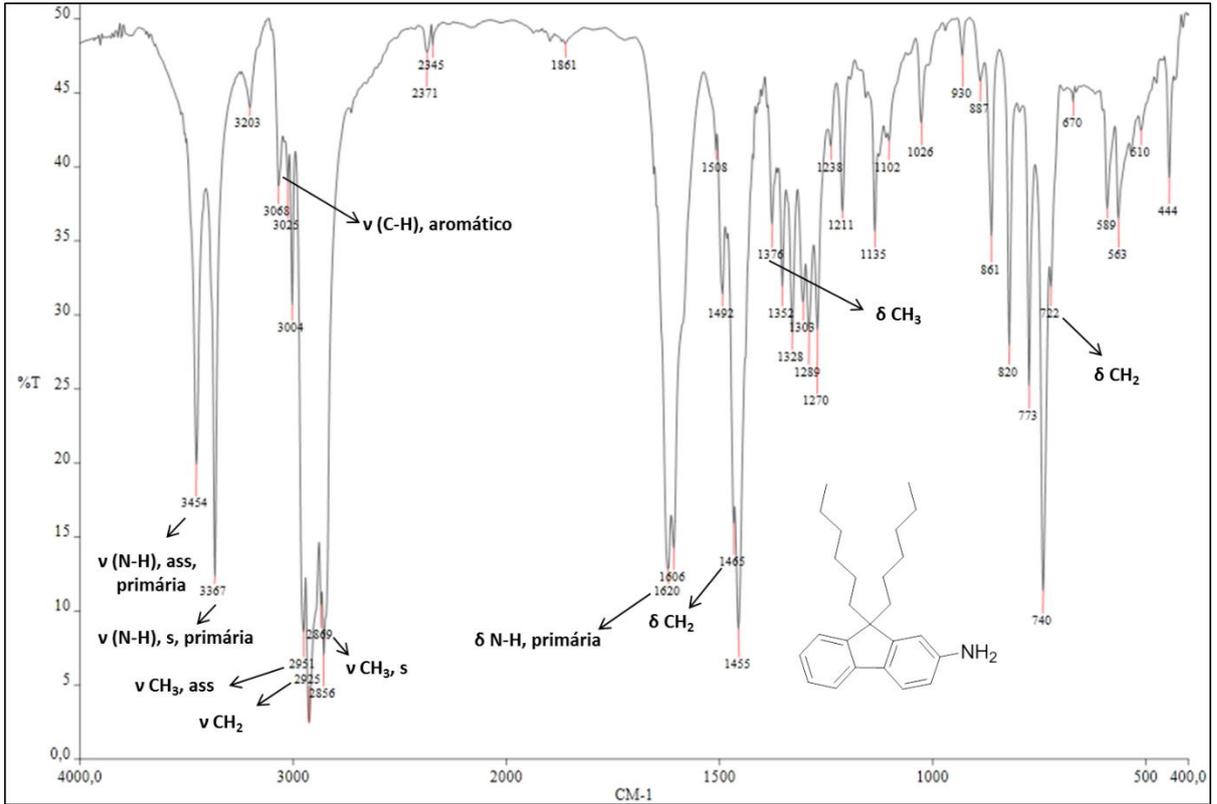
**Espectro 3.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>, 1.2) com expansão na região dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



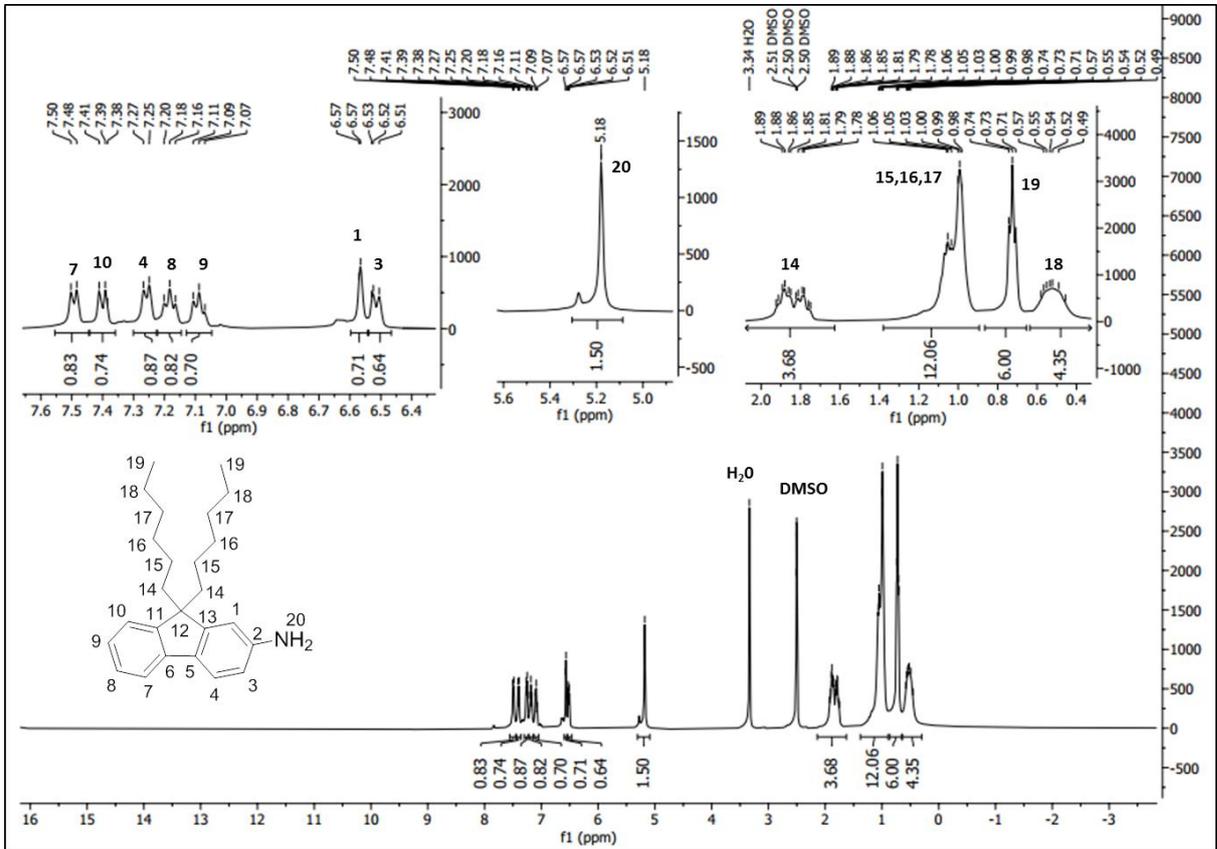
**Espectro 3.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9,9-di-hexil-2-nitro-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>, 1.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



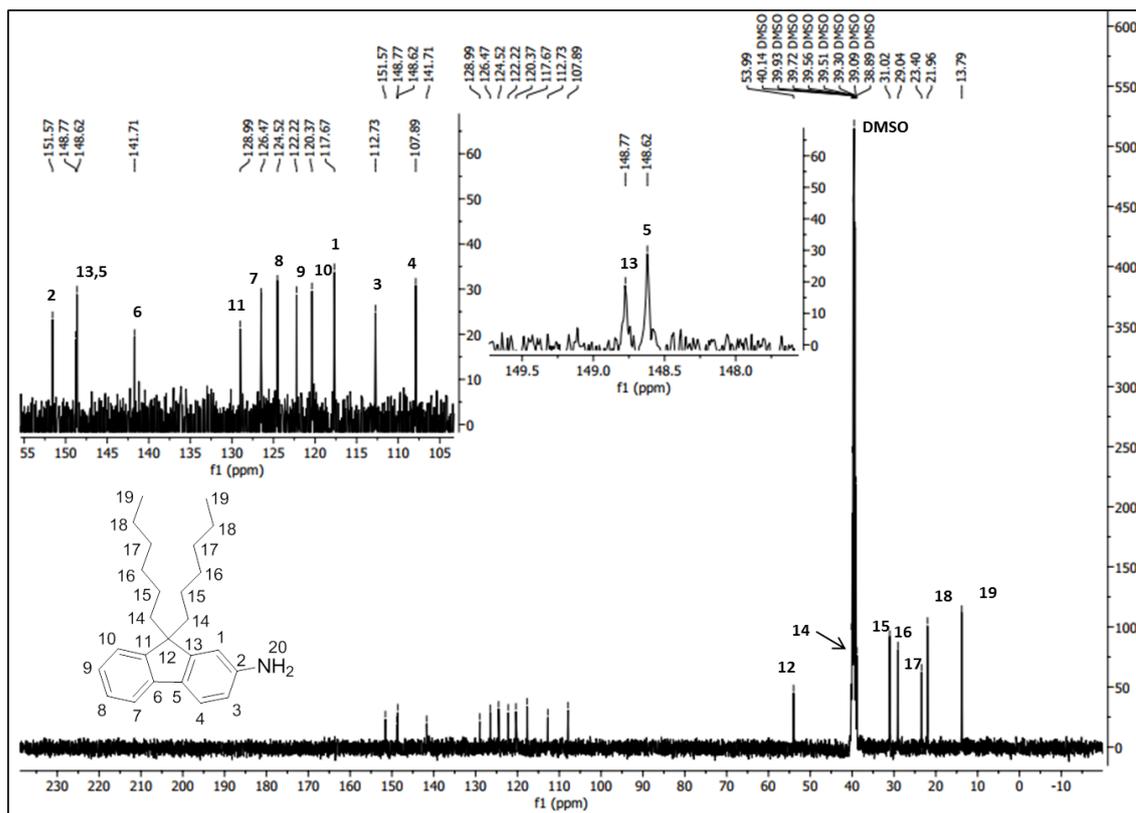
**Espectro 3.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 9,9-dihexil-2-nitro-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NO<sub>2</sub>, 1.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



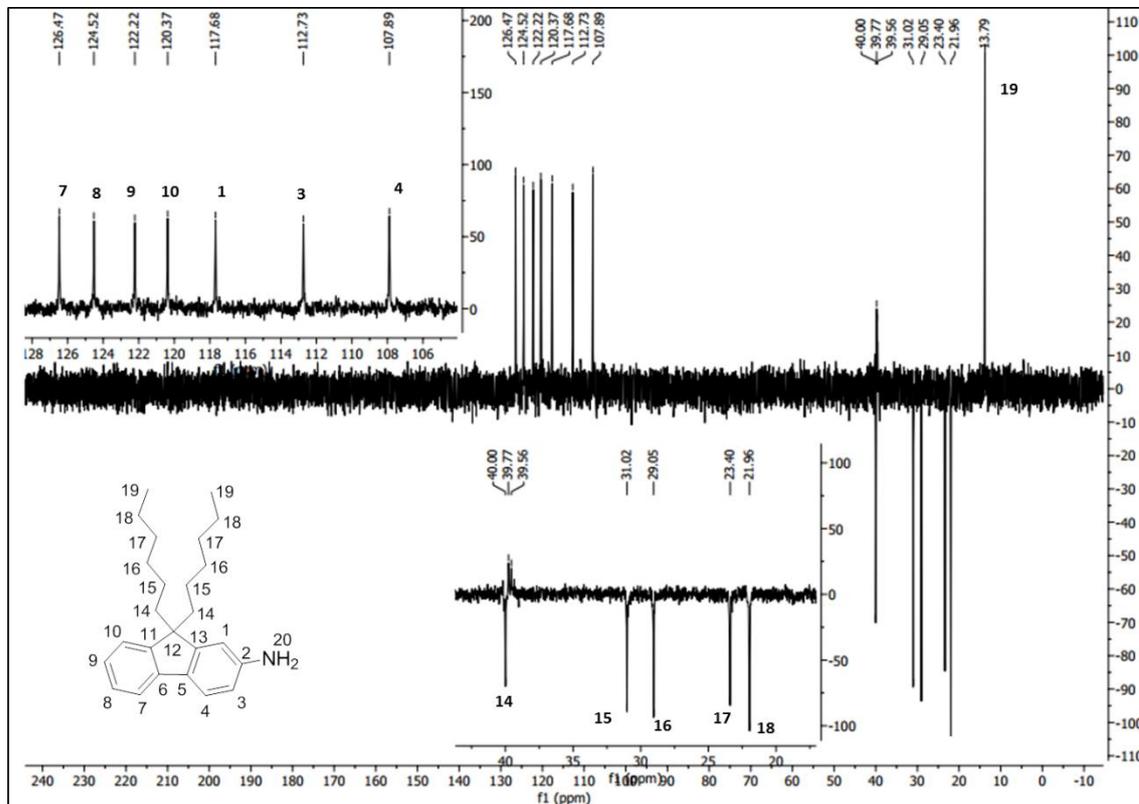
**Espectro 4.a:** Espectro na região do (KBr) infravermelho do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>, 1).



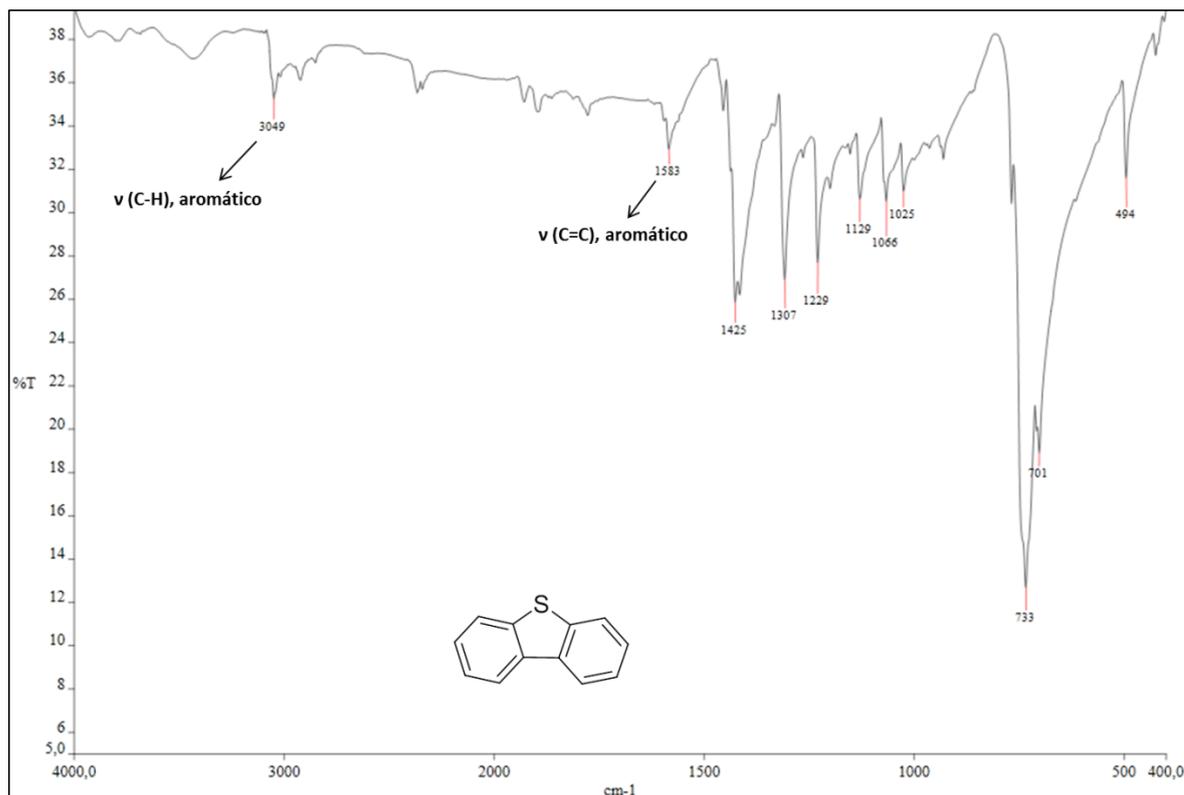
**Espectro 4.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>, 1), com expansão na região dos hidrogênios alifáticos, amínico e aromáticos.



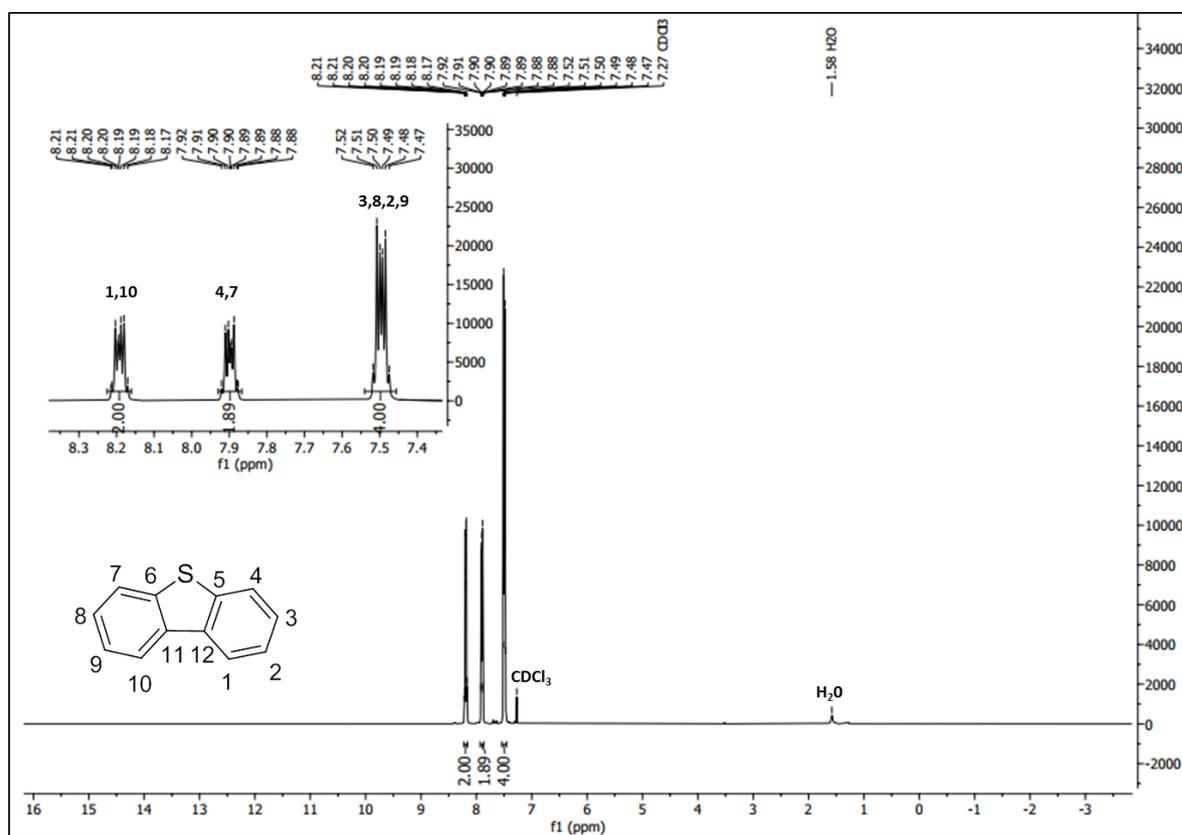
**Espectro 4.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>, **1**), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



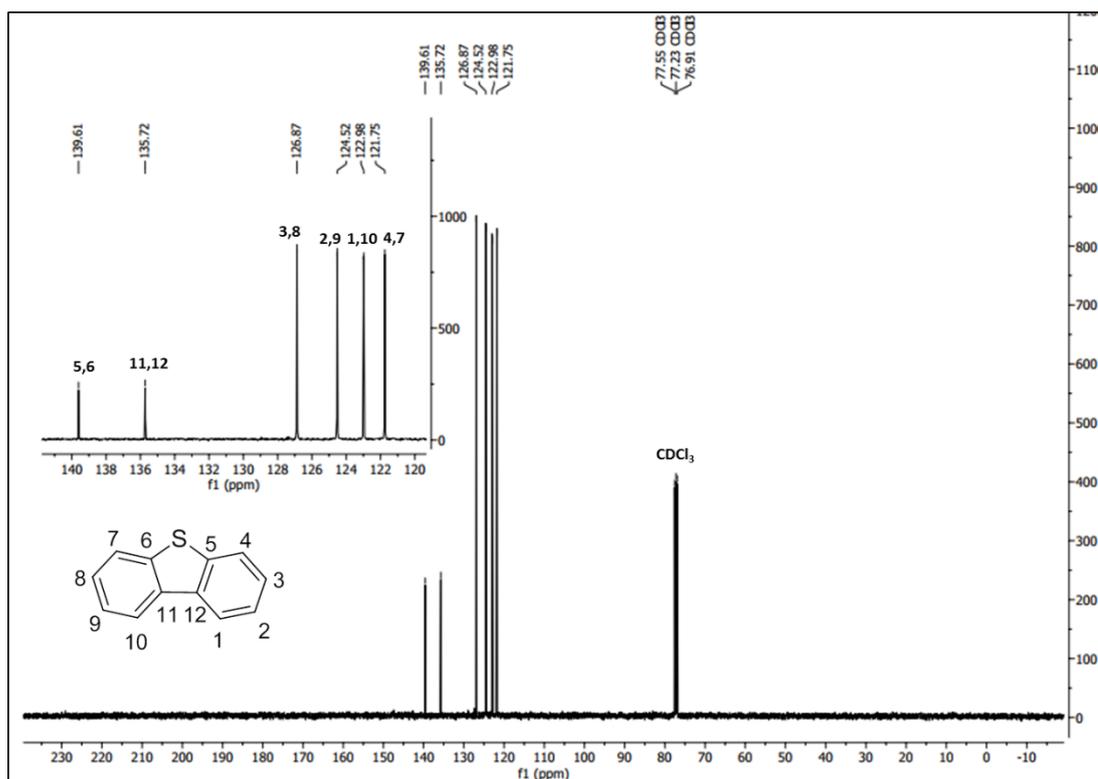
**Espectro 4.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do 2-amino-9,9-dihexil-9H-fluoreno (FLU-2Hex-NH<sub>2</sub>, **1**), com expansão na região dos carbonos alifáticos e aromáticos.



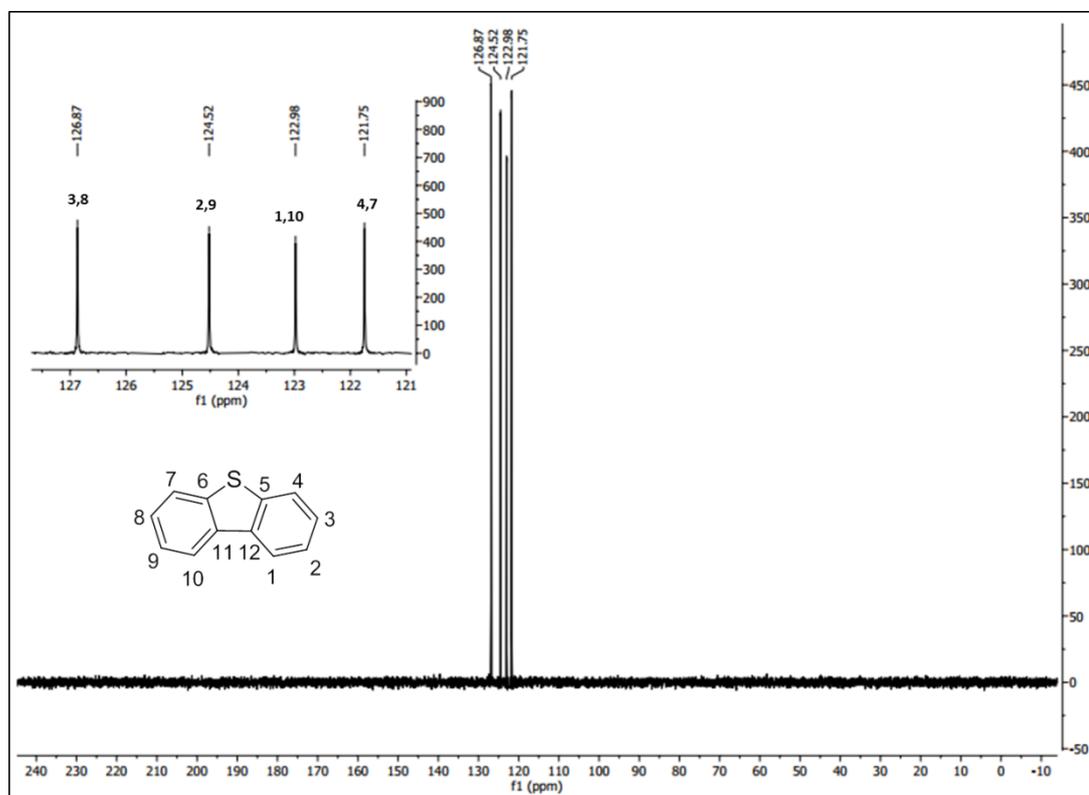
**Espectro 5.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do dibenzo[b,d]tiofeno (DBT, 2.1).



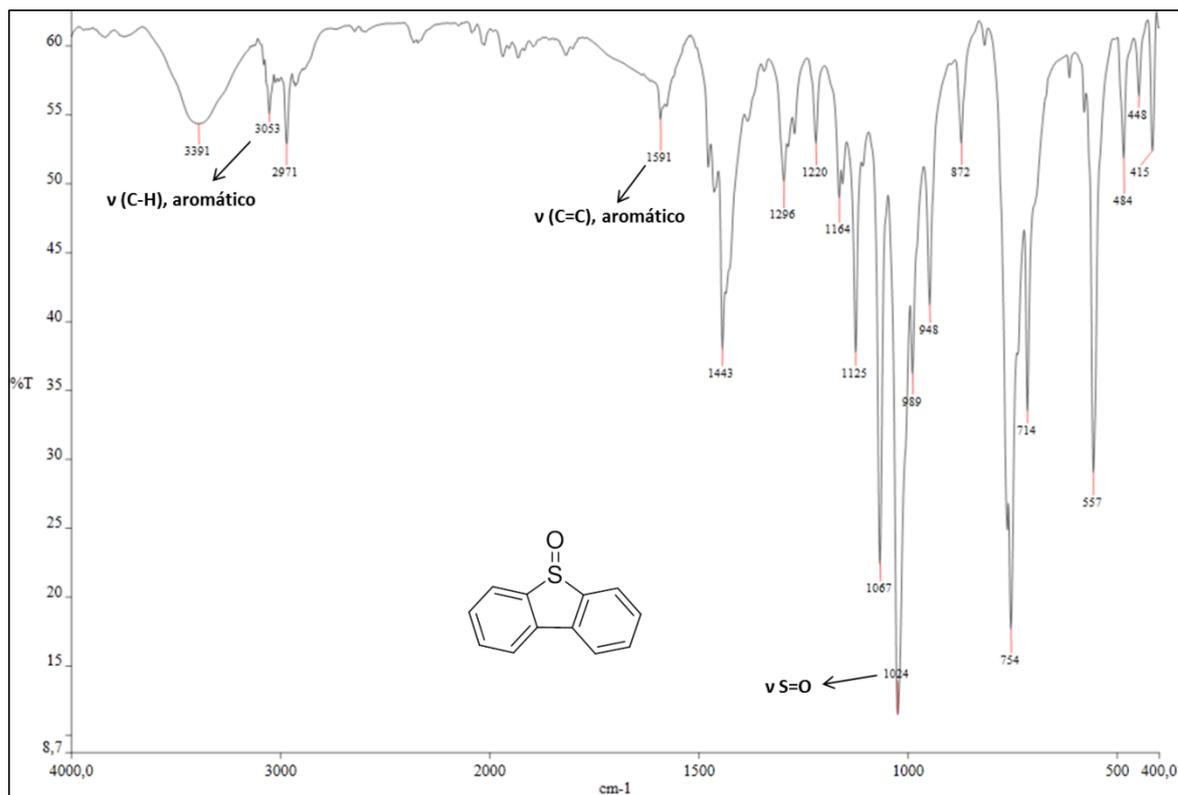
**Espectro 5.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do dibenzo[b,d]tiofeno (DBT, 2.1), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



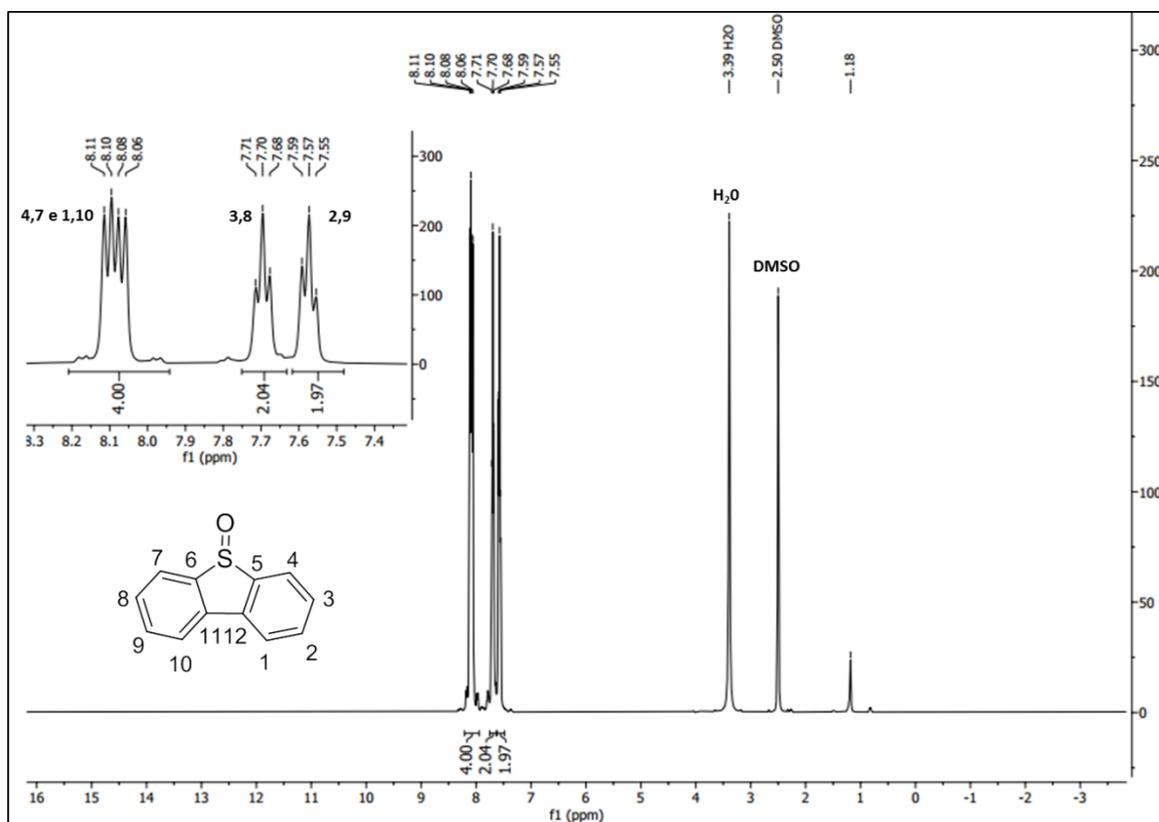
**Espectro 5.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do dibenzo[b,d]tiofeno (DBT, 2.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



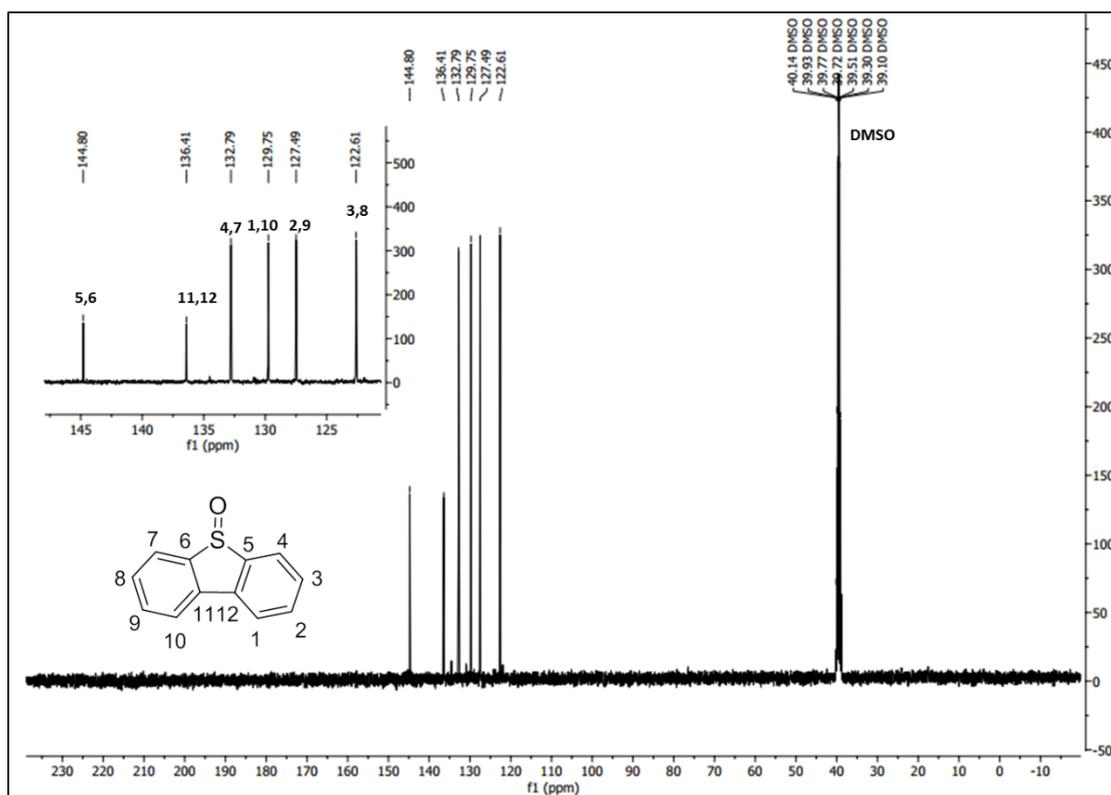
**Espectro 5.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do dibenzo[b,d]tiofeno (DBT, 2.1), com expansão na região dos carbonos alifáticos e aromáticos.



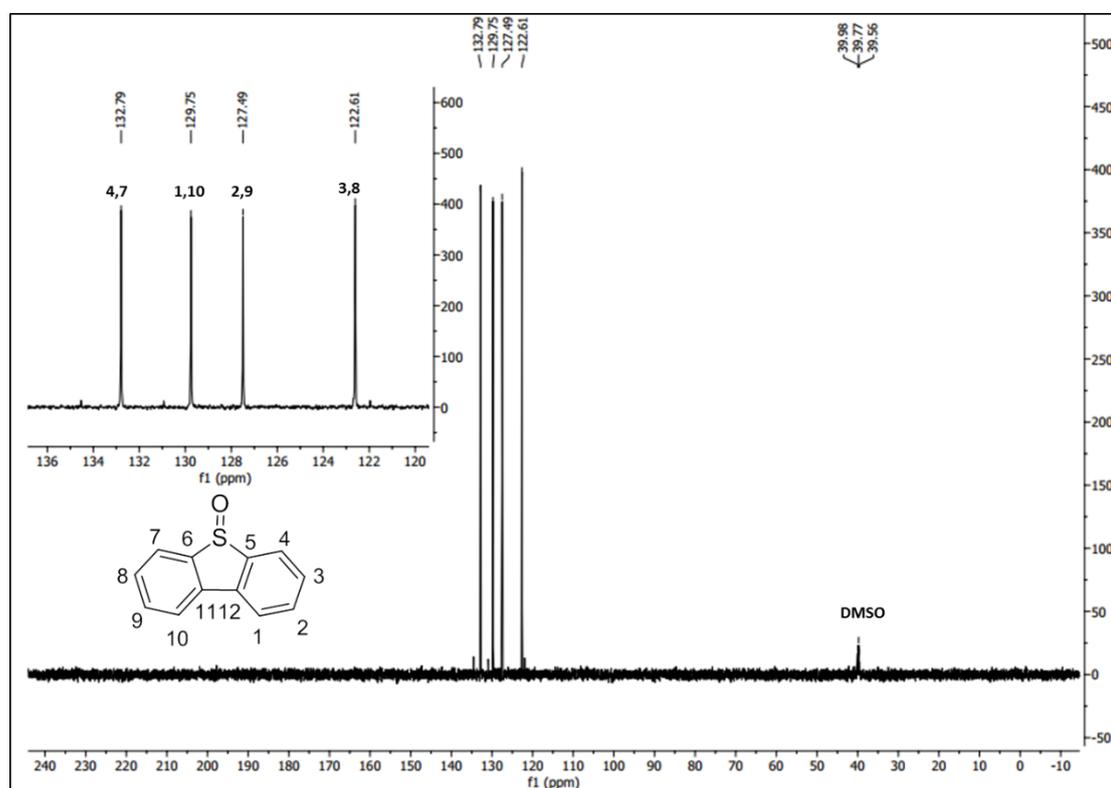
**Espectro 6.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT, 2.1.1).



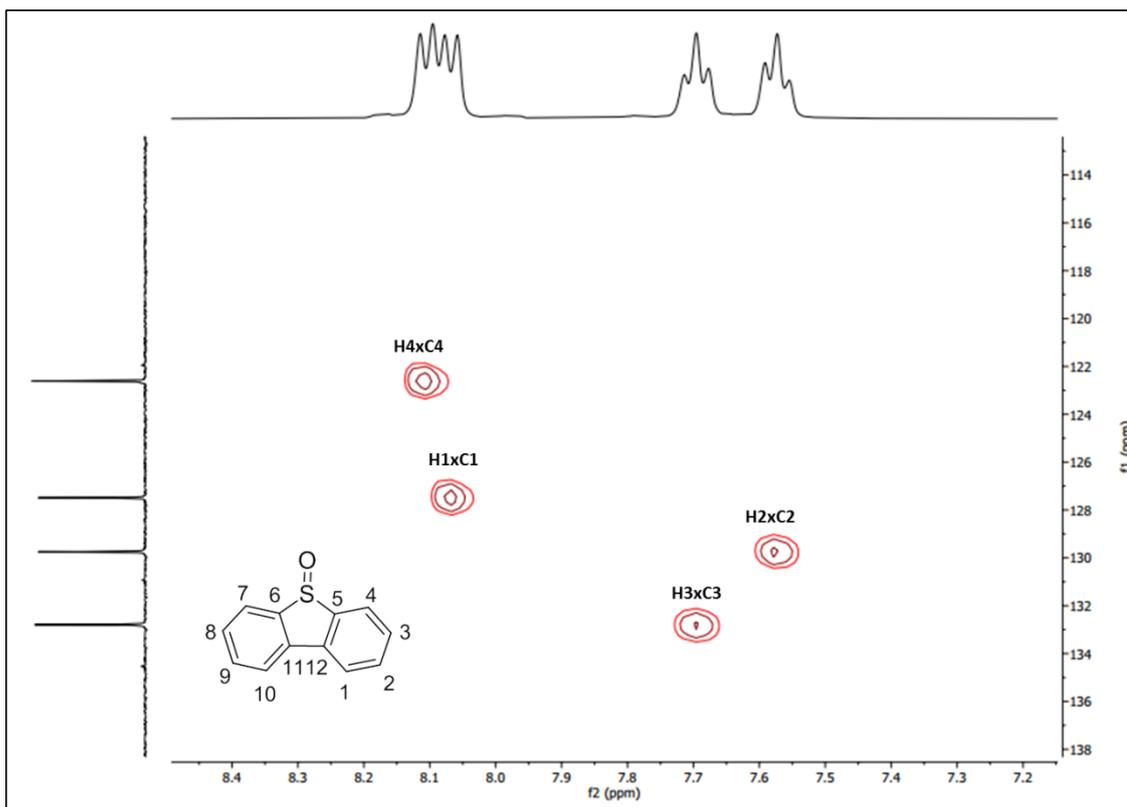
**Espectro 6.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO, 2.1.1), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



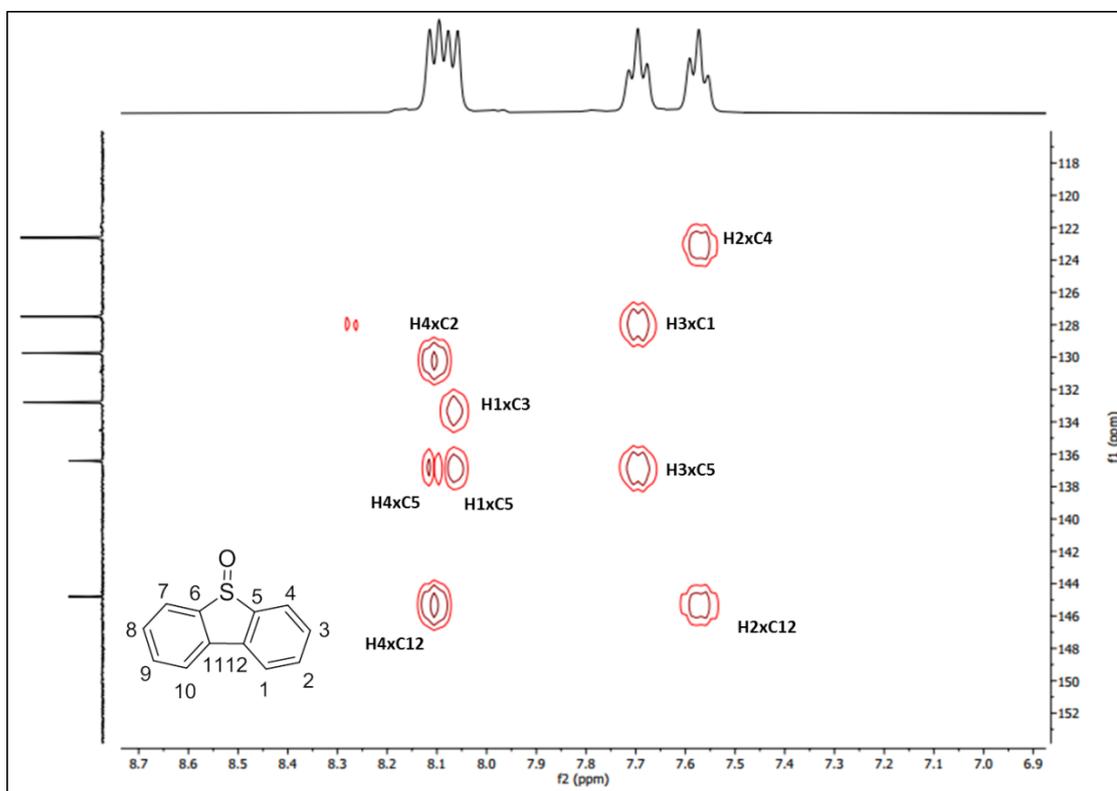
**Espectro 6.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO, 2.1.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



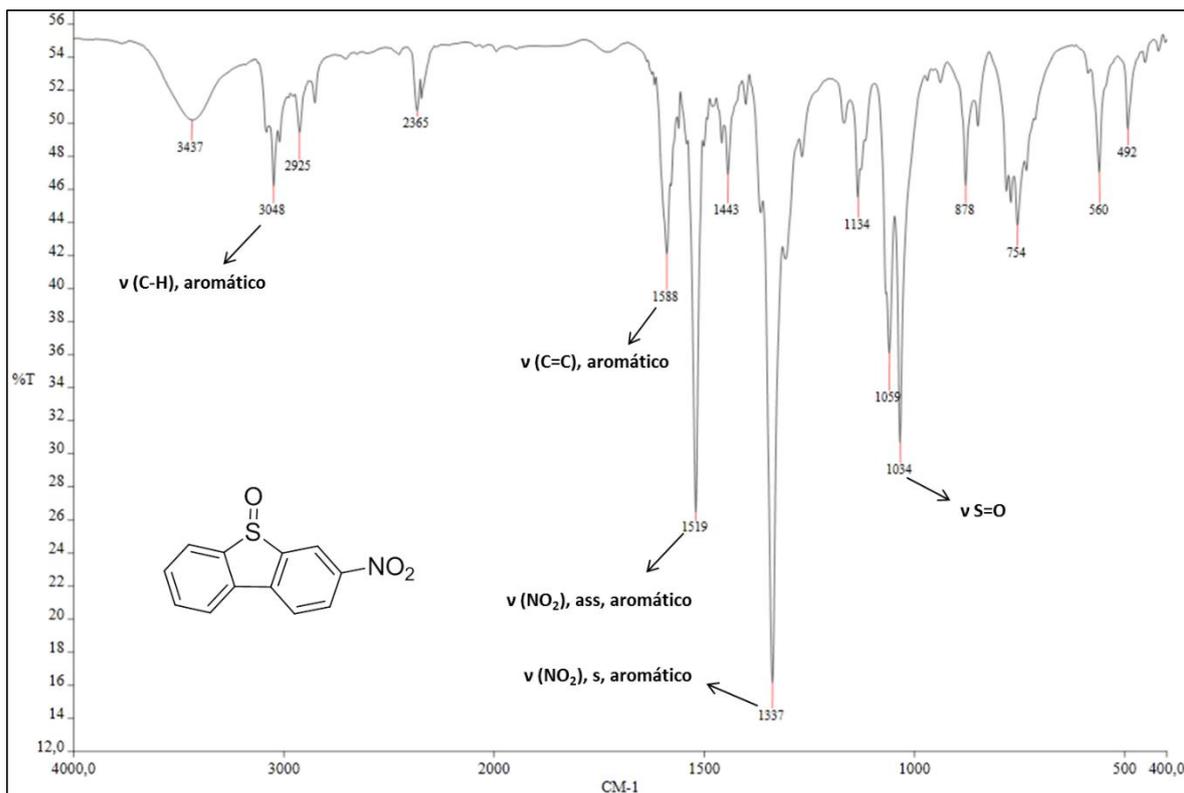
**Espectro 6.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO, 2.1.1), com expansão na região dos carbonos alifáticos e aromáticos.



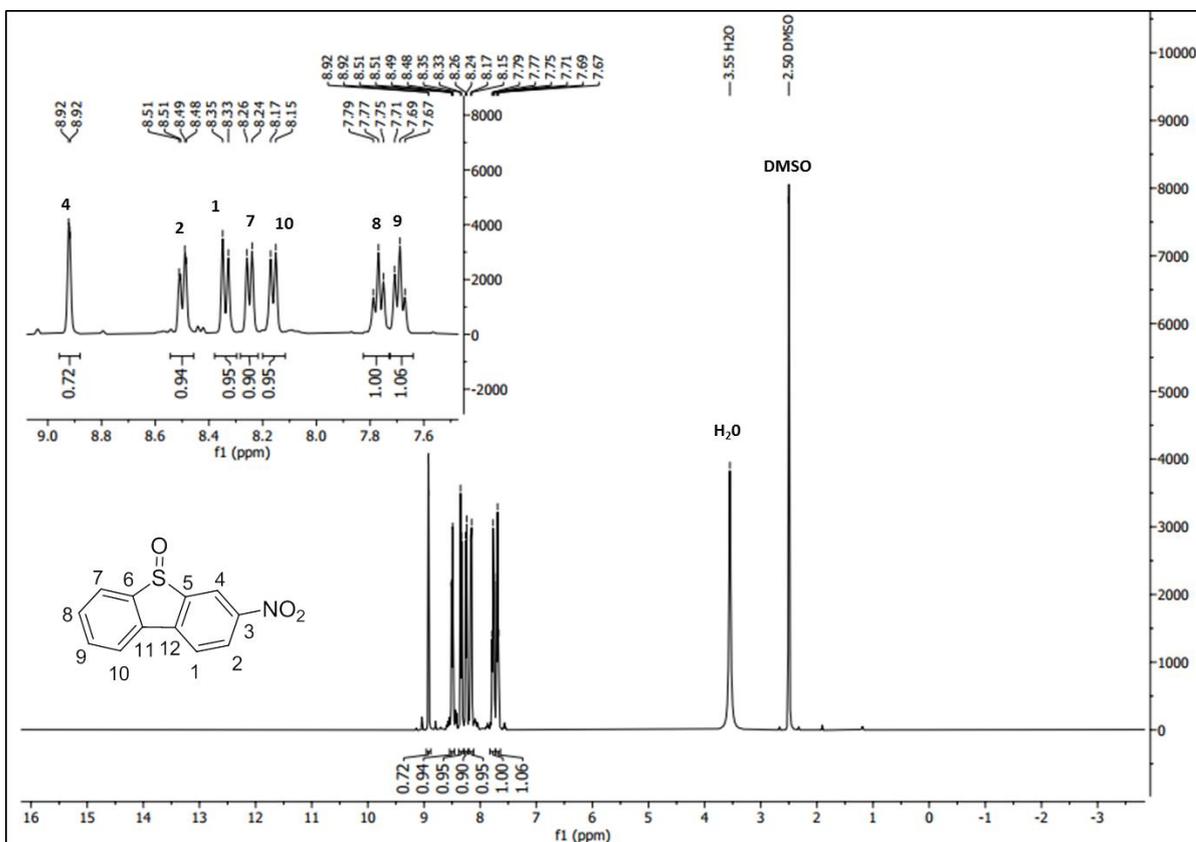
**Espectro 6.e:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do 5-óxido**2,1**-benzo**[b,d]**tiofeno (**DBT-SO**, **2.1.1**), com expansão na região aromática.



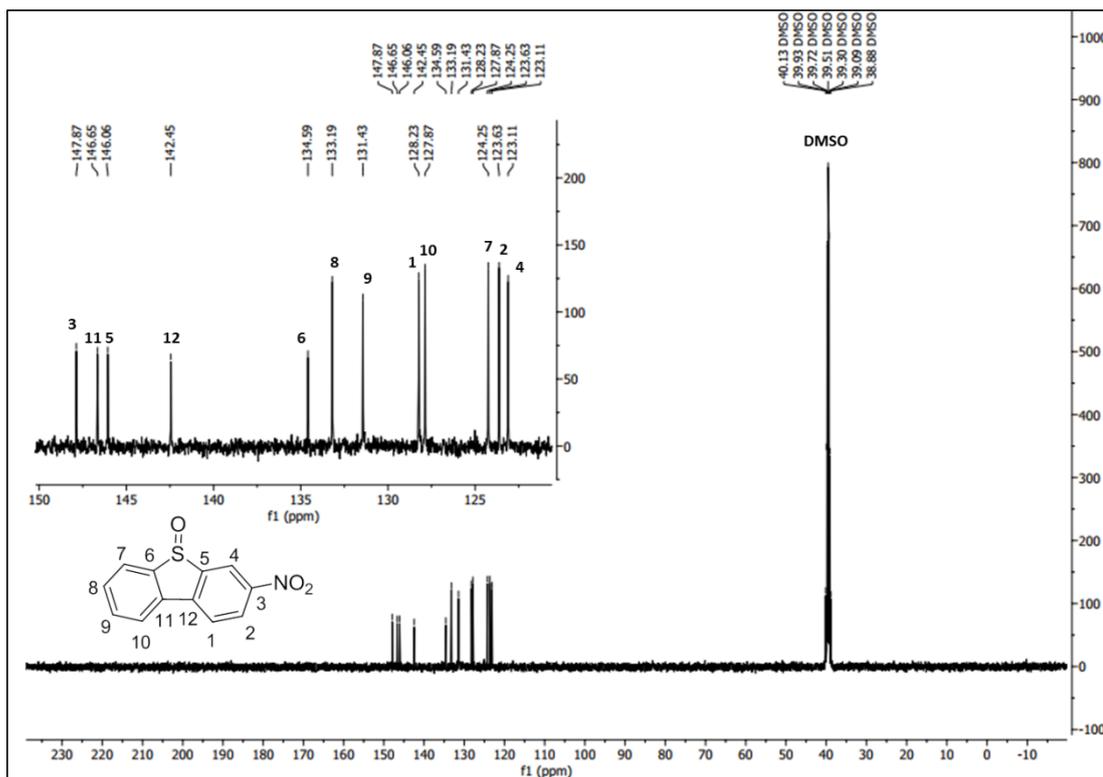
**Espectro 6.f:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do 5-óxido**2,1**-benzo**[b,d]**tiofeno (**DBT-SO**, **2.1.1**), com expansão na região aromática.



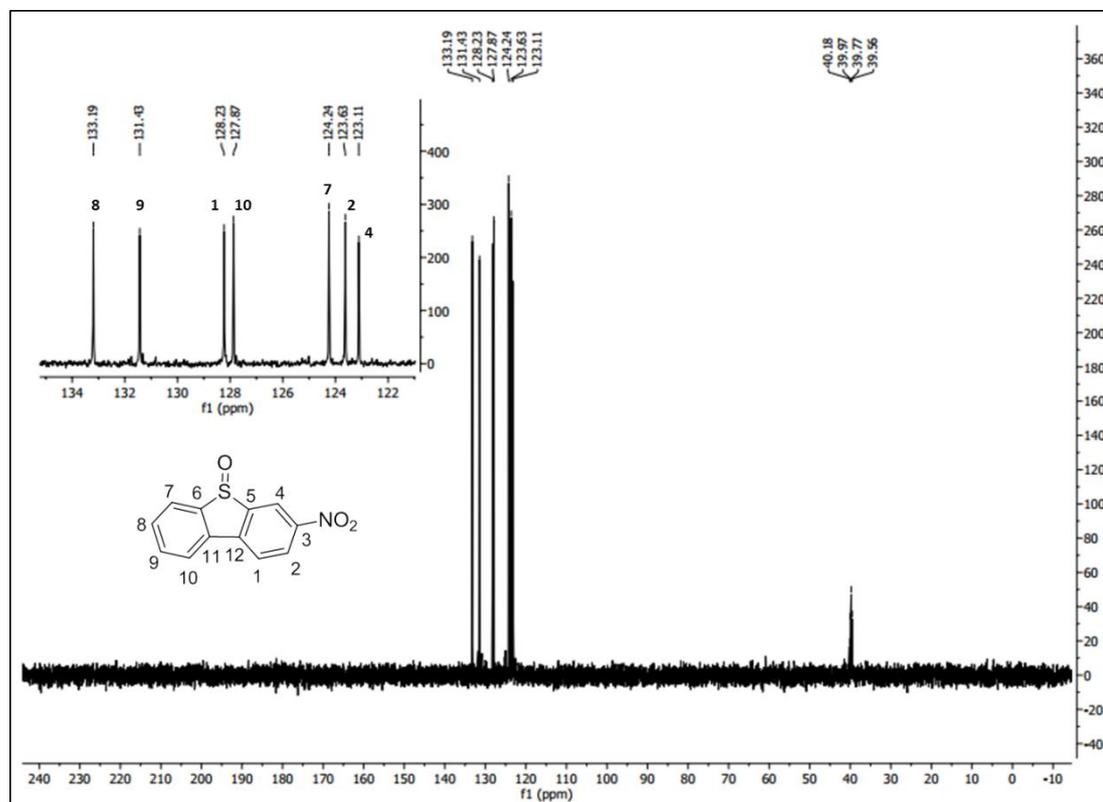
**Espectro 7.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO-NO<sub>2</sub>, 2.2).



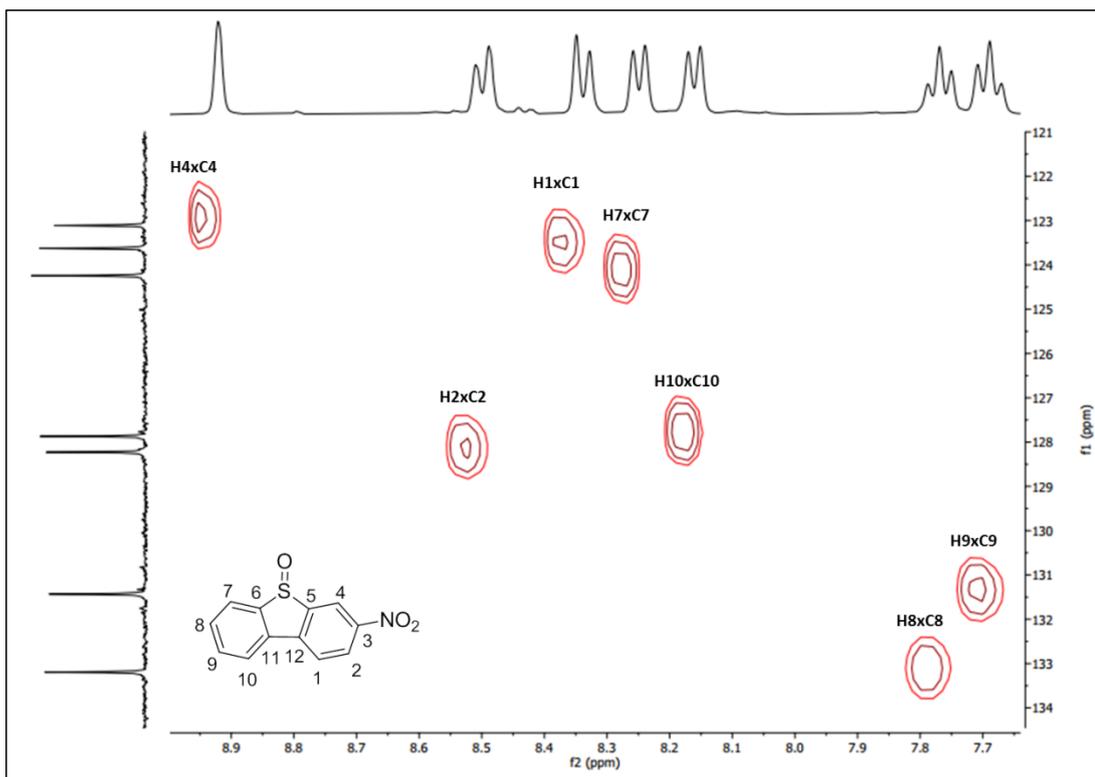
**Espectro 7.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO-NO<sub>2</sub>, 2.2), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



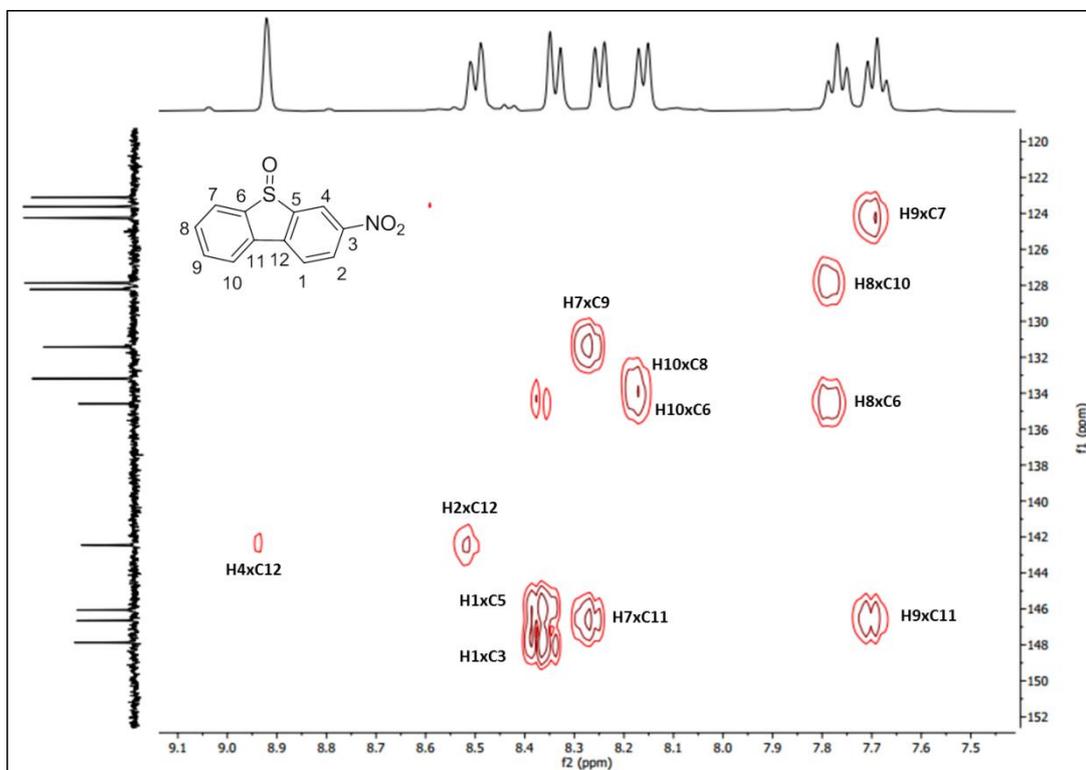
**Espectro 7.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO-NO<sub>2</sub> 2.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



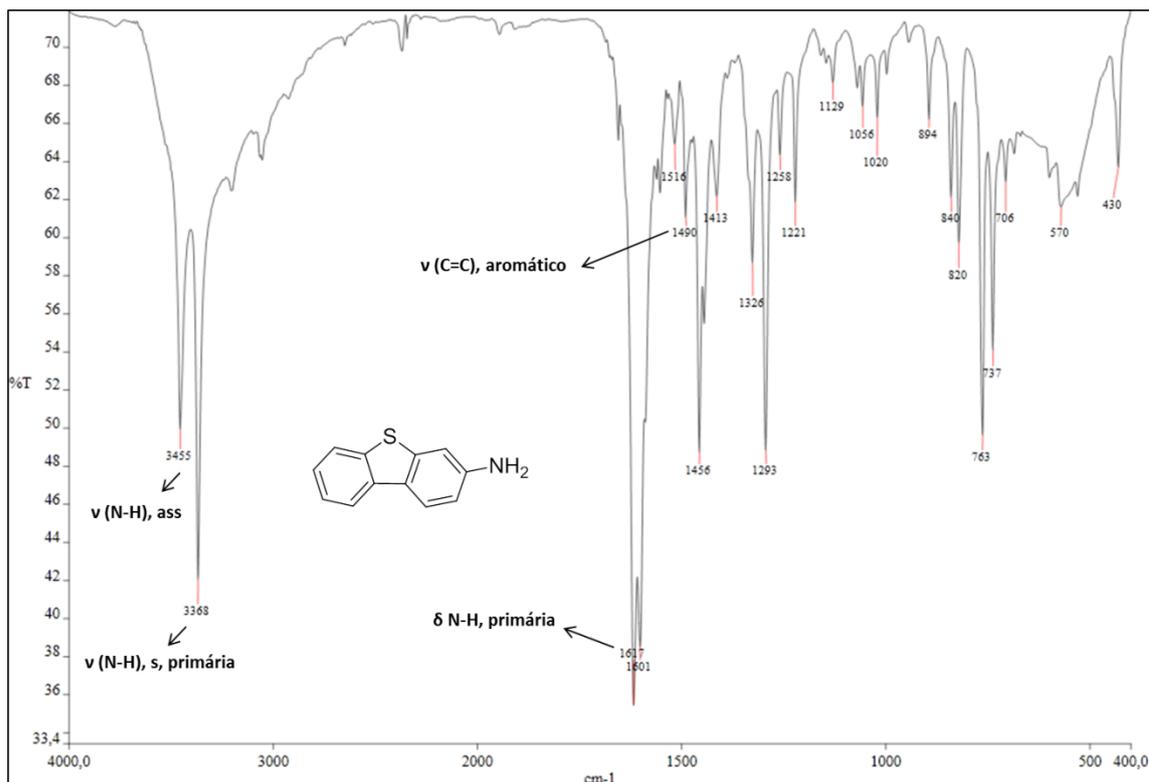
**Espectro 7.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO 2.1.1), com expansão na região dos carbonos alifáticos e aromáticos.



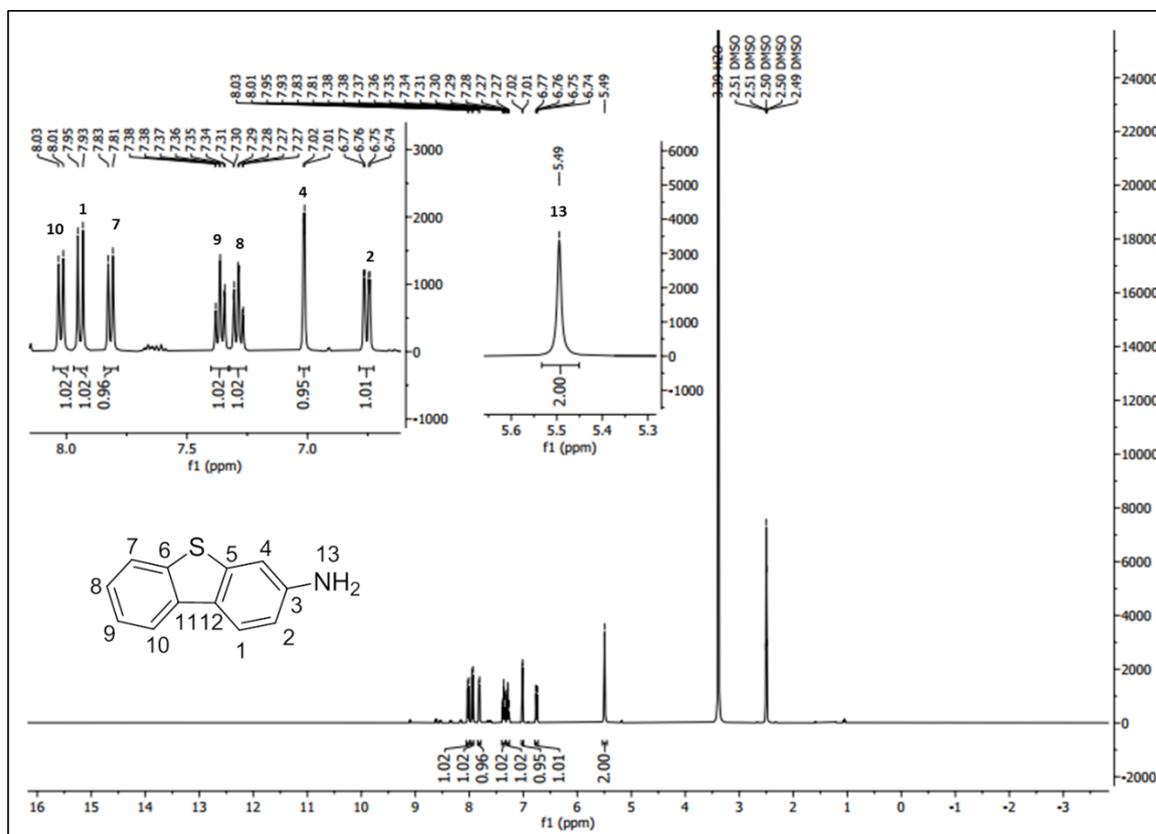
**Espectro 7.e:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NO<sub>2</sub> 2.2**), com expansão na região aromática.



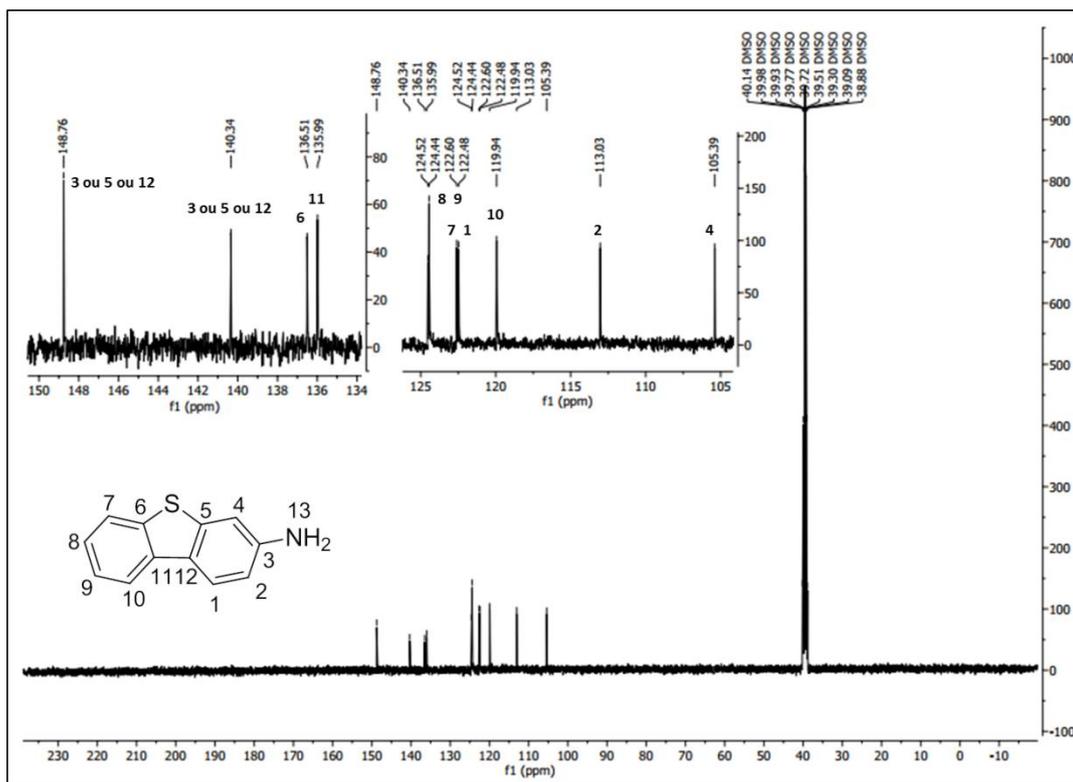
**Espectro 7.f:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do 3-nitro-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NO<sub>2</sub> 2.2**), com expansão na região aromática.



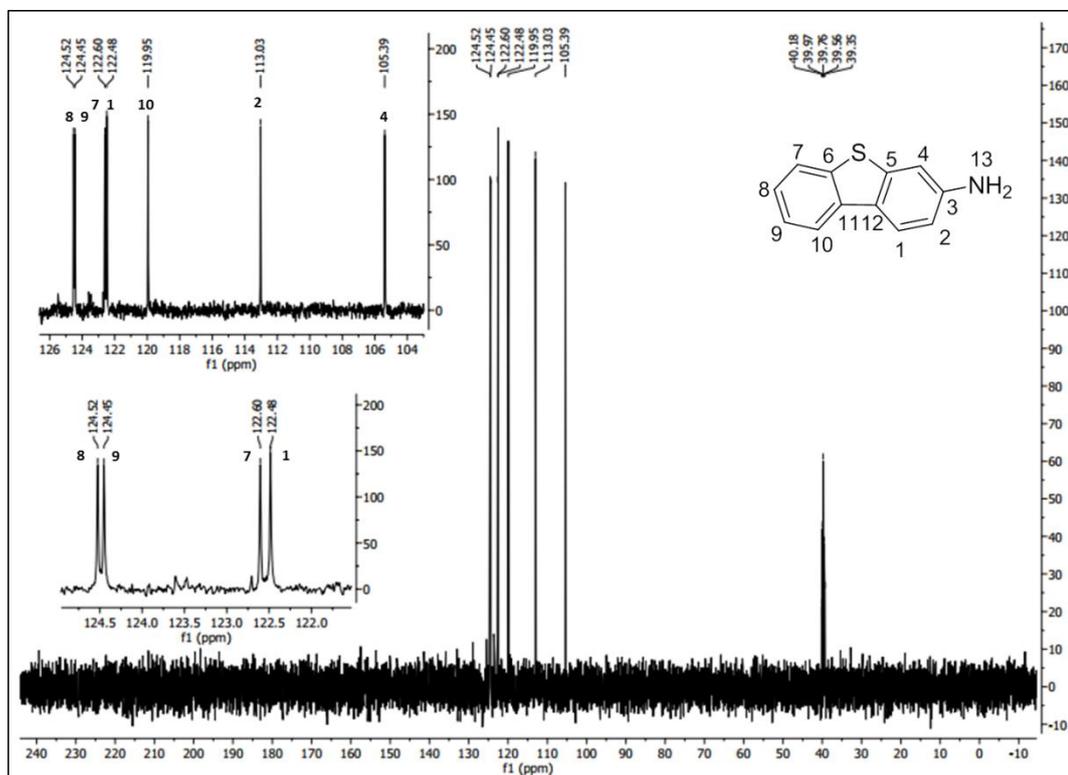
**Espectro 8.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NH<sub>2</sub>** 2).



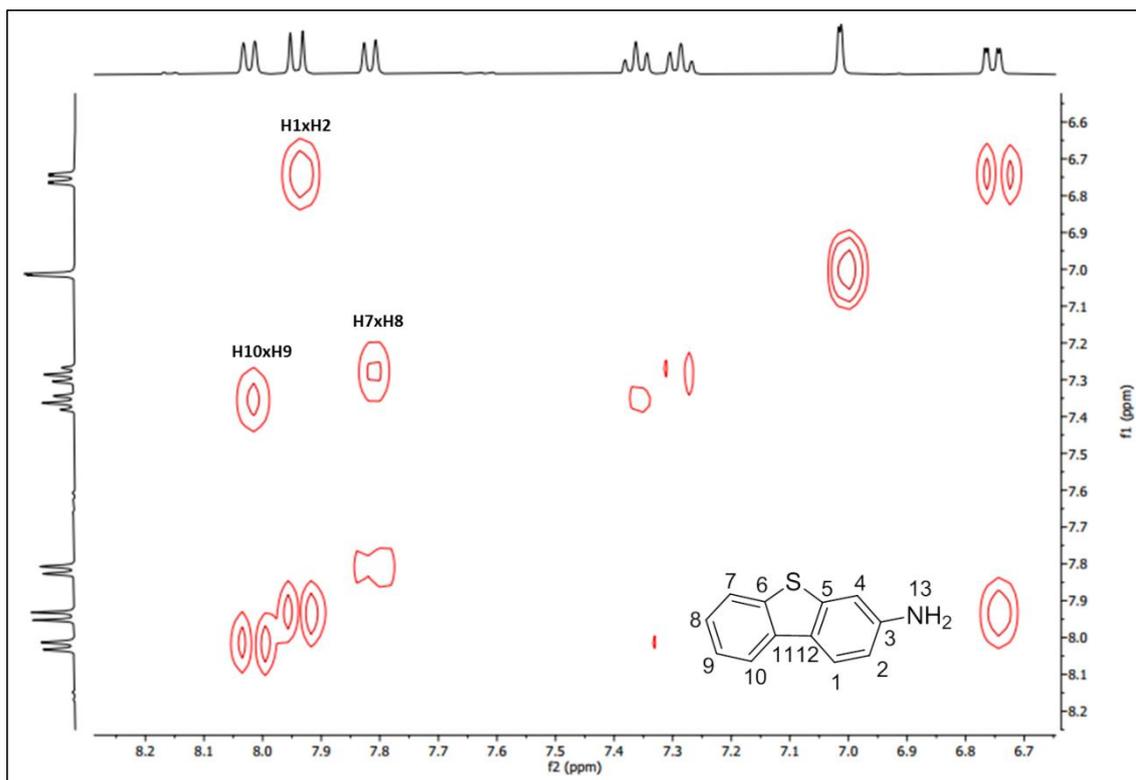
**Espectro 8.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NH<sub>2</sub>** 2), com expansão na região dos hidrogênios amínico e aromáticos.



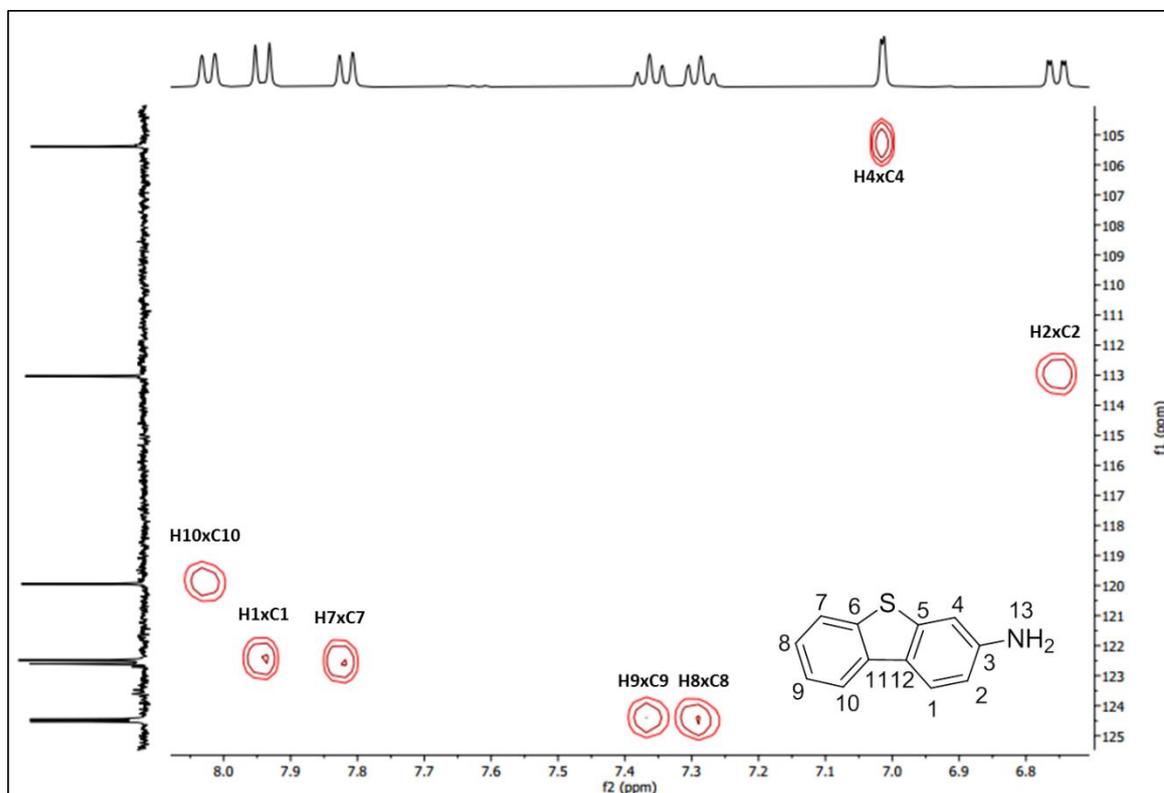
**Espectro 8.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO-NH<sub>2</sub> 2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



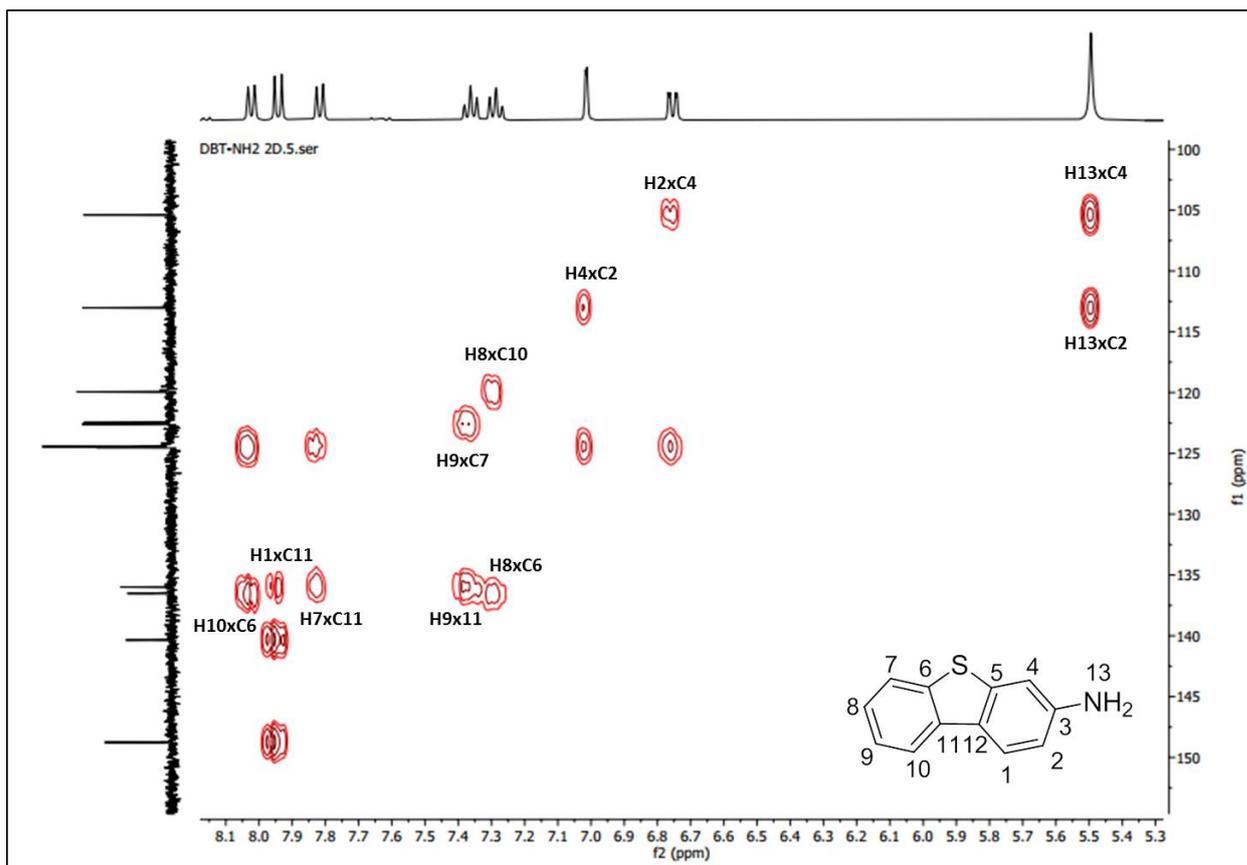
**Espectro 8.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do 5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO 2.1.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



**Espectro 8.e:** Mapa de contorno COSY (400 MHz, DMSO) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NH<sub>2</sub> 2**), com expansão na região aromática.

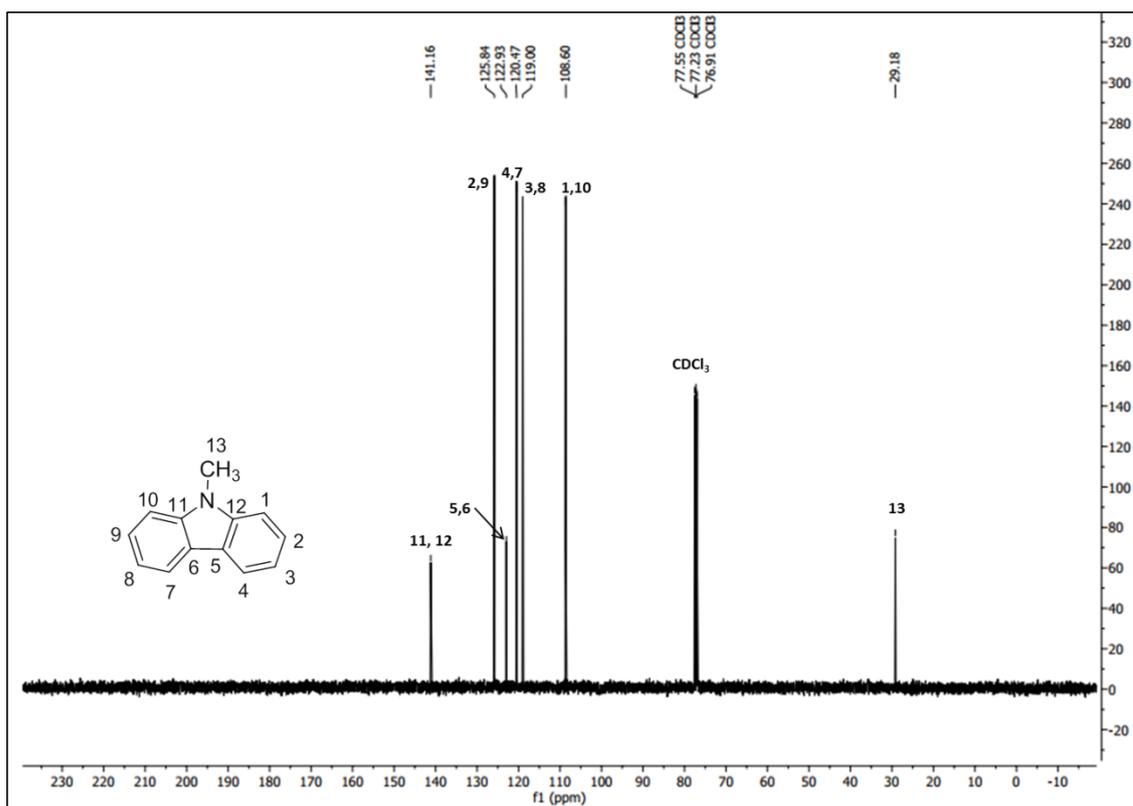


**Espectro 8.f:** Mapa de contorn de HSQC (400 MHz, DMSO) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (**DBT-SO-NH<sub>2</sub> 2**), com expansão na região aromática.

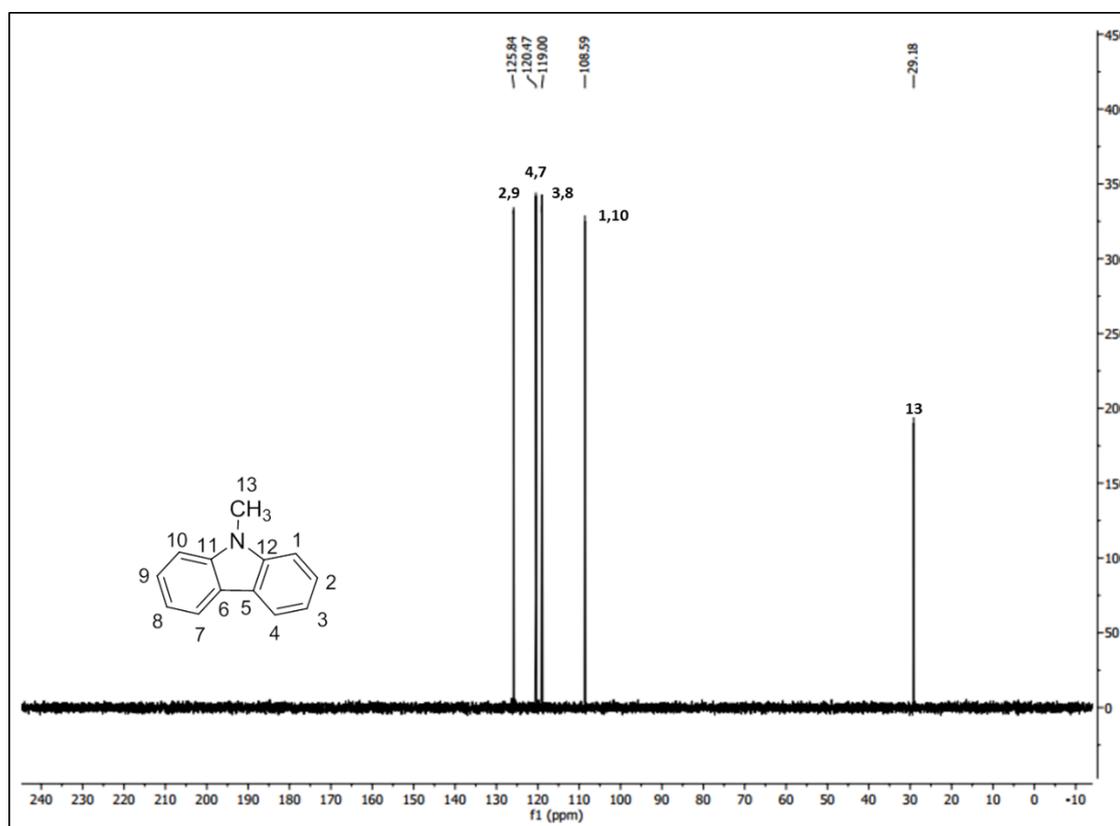


**Espectro 8.g** : Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do 3-amino-5-óxidodibenzo[b,d]tiofeno (DBT-SO-NH<sub>2</sub> 2), com expansão na região aromática.

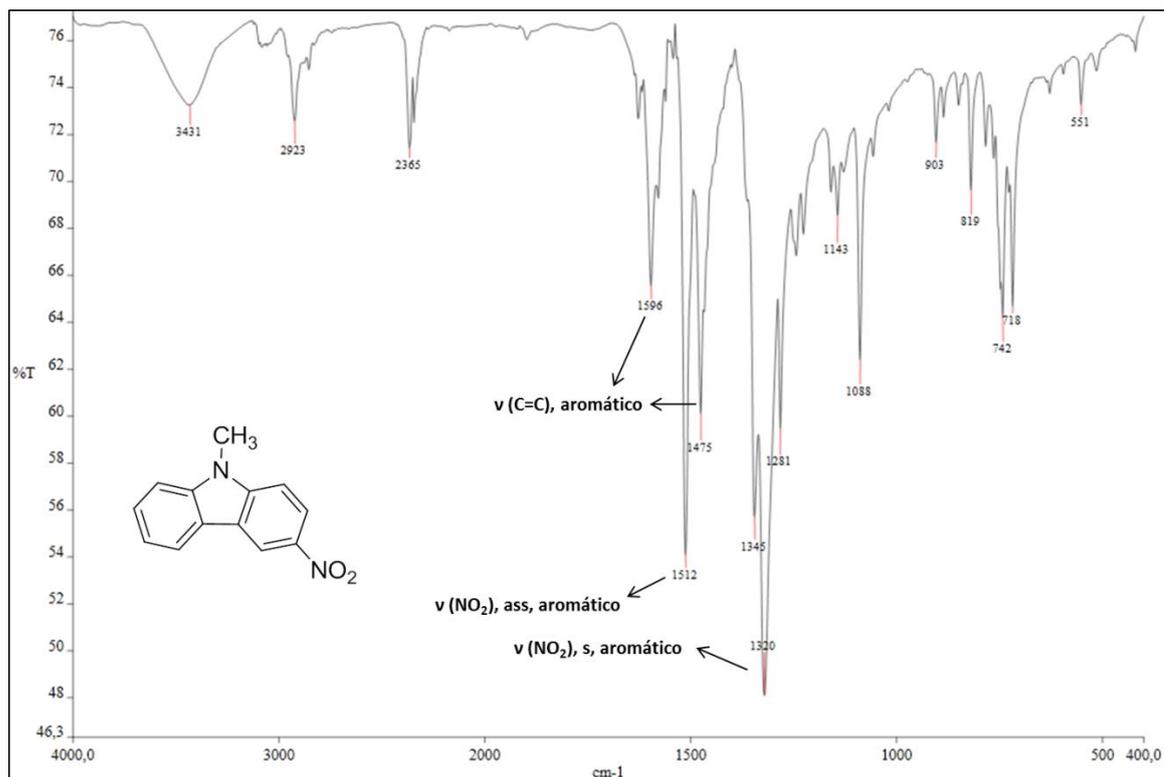




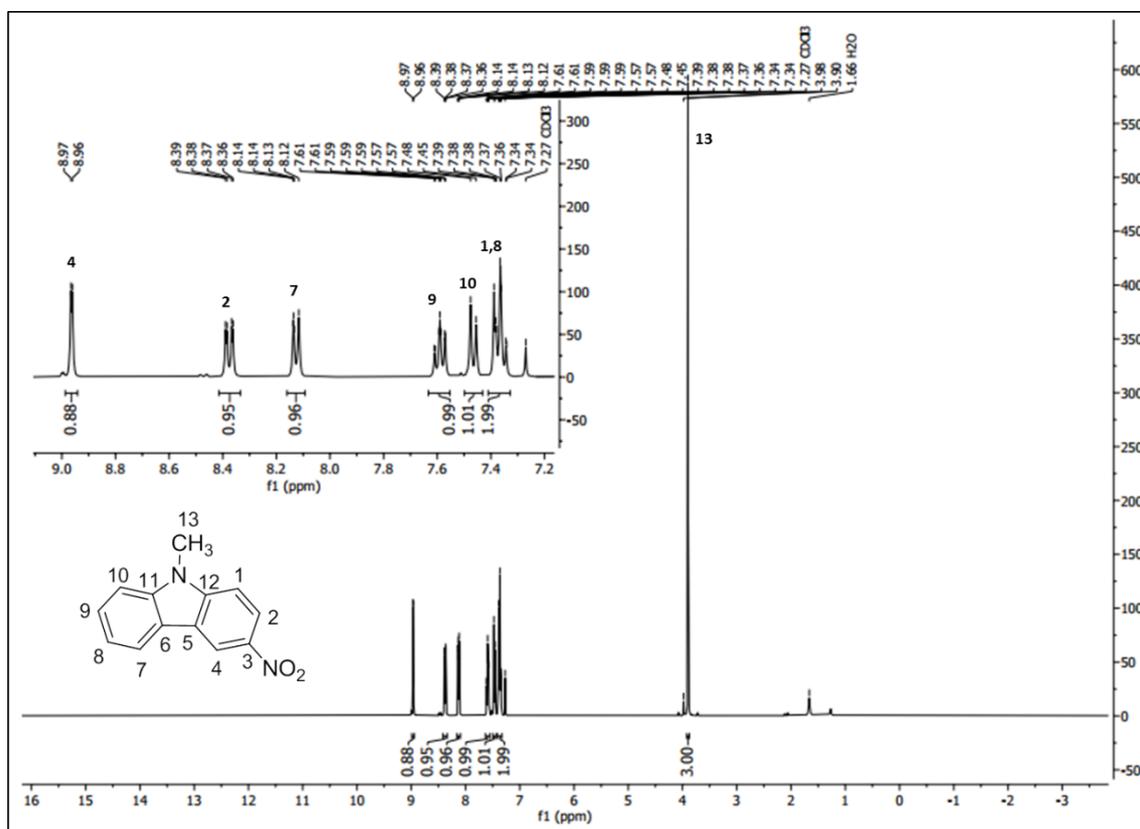
**Espectro 9.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do N-metil-9H-carbazol **CBZ-Me 3.1**.



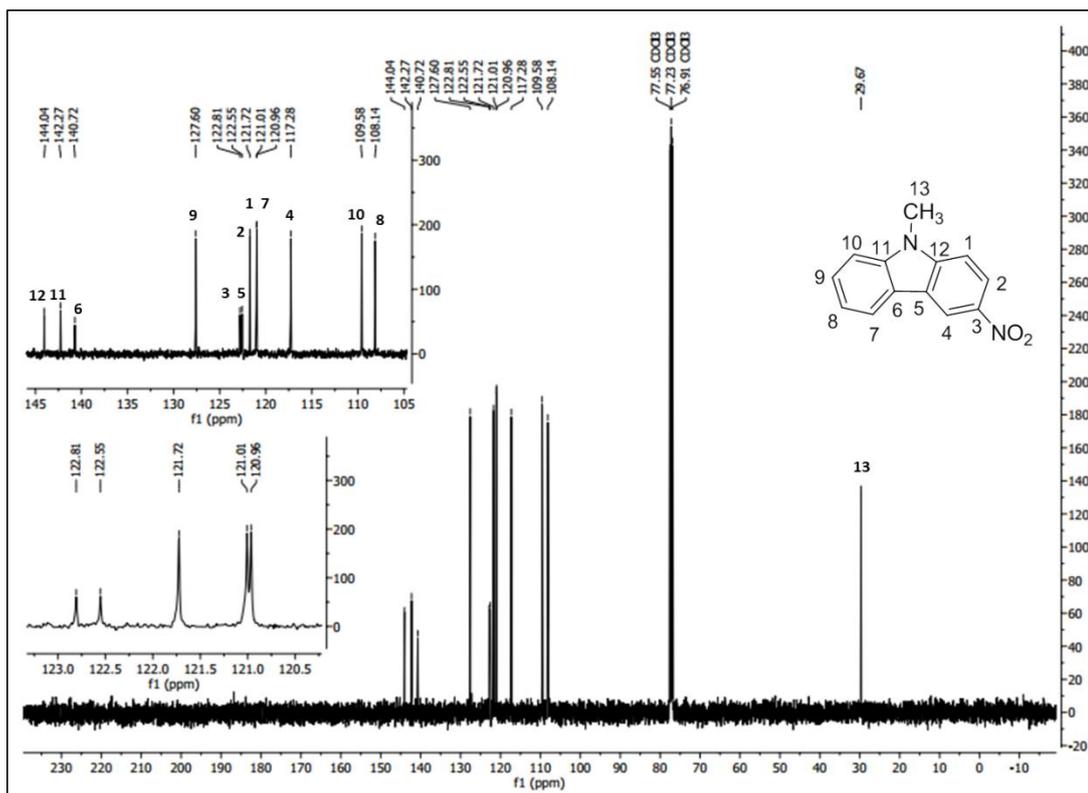
**Espectro 9.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do N-metil-9H-carbazol (**CBZ-Me 3.1**).



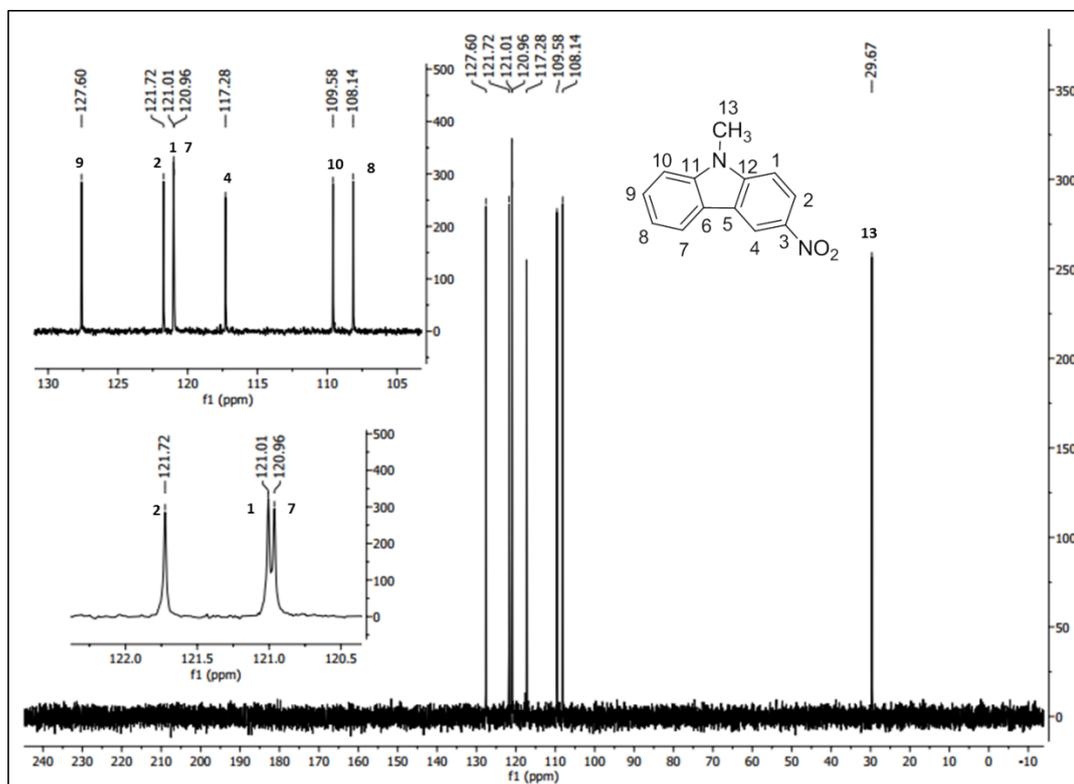
**Espectro 10.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2**).



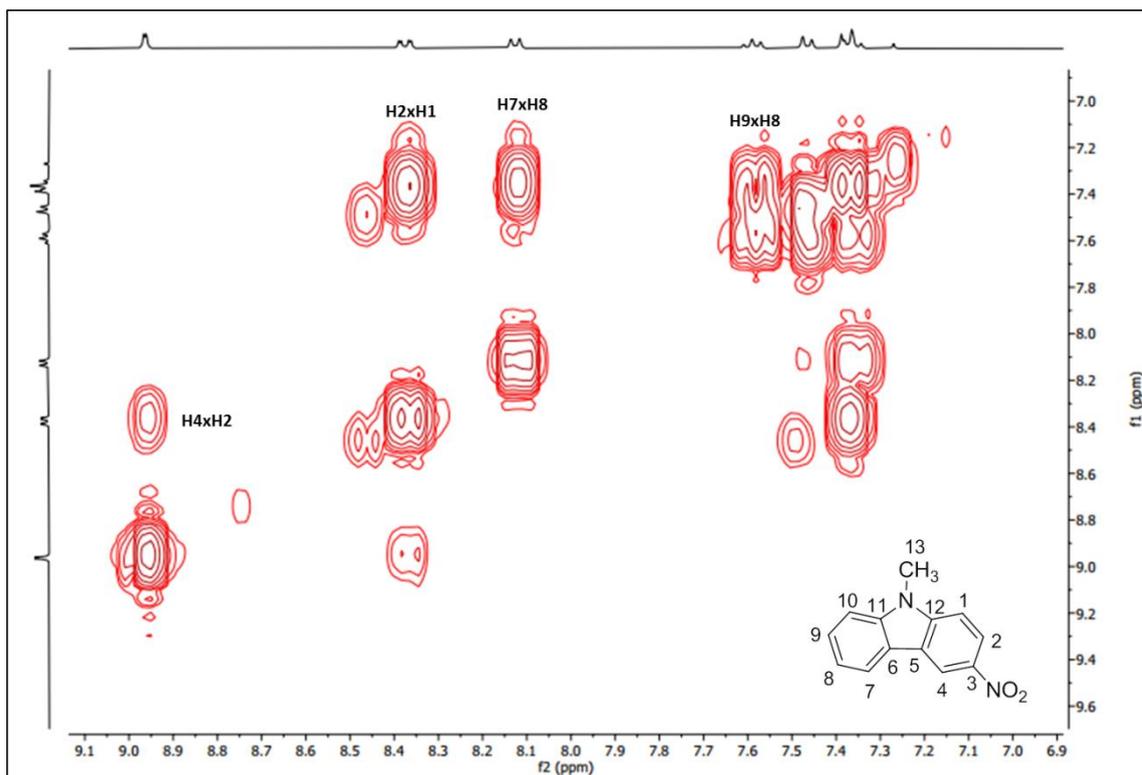
**Espectro 10.b** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2**), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



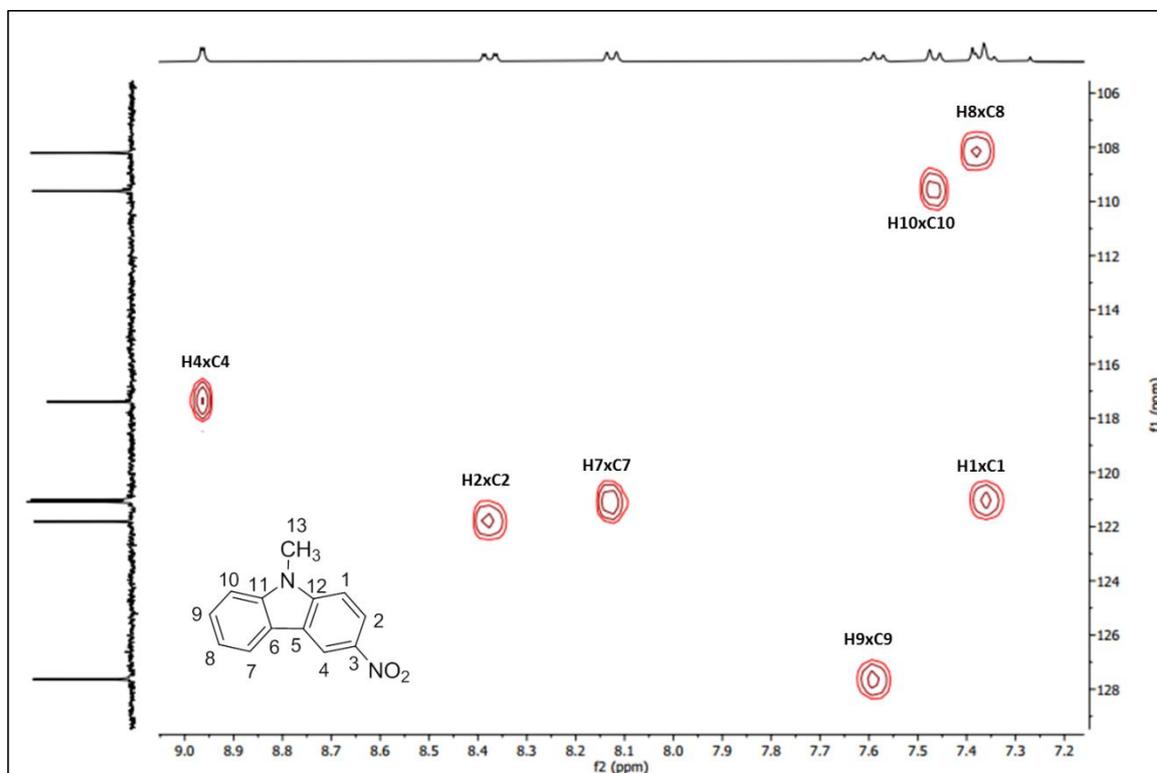
**Espectro 10.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



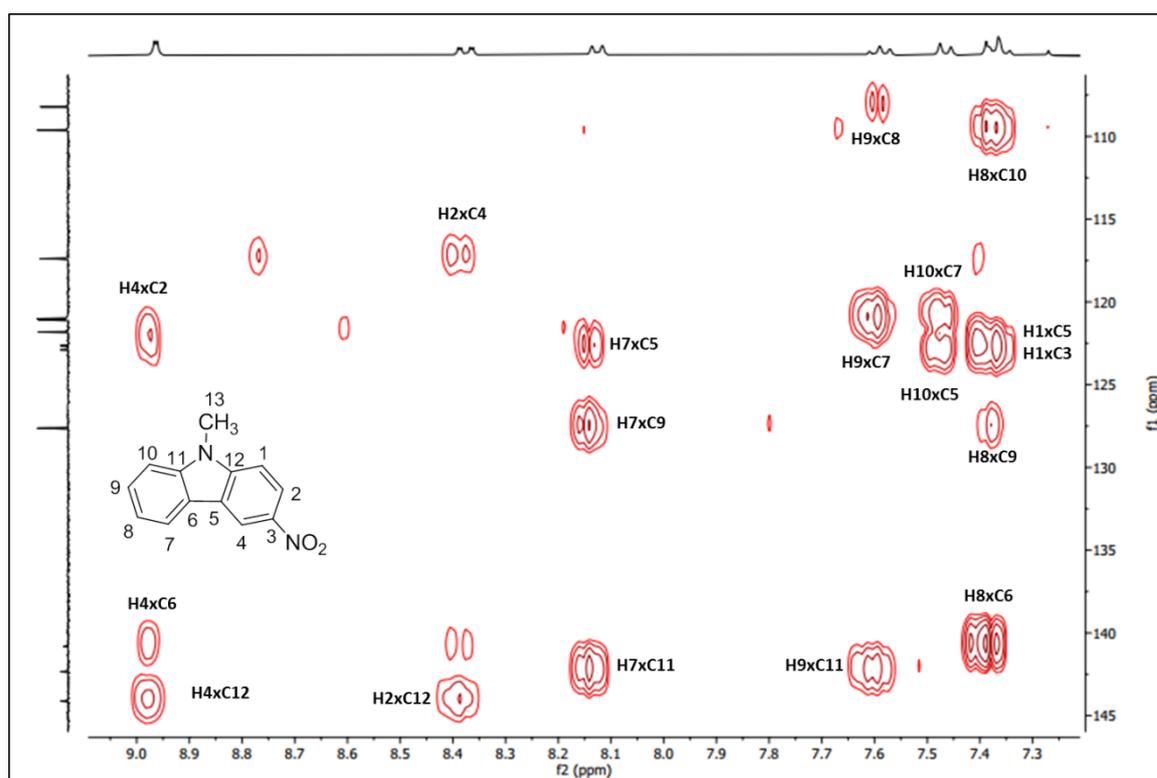
**Espectro 10.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



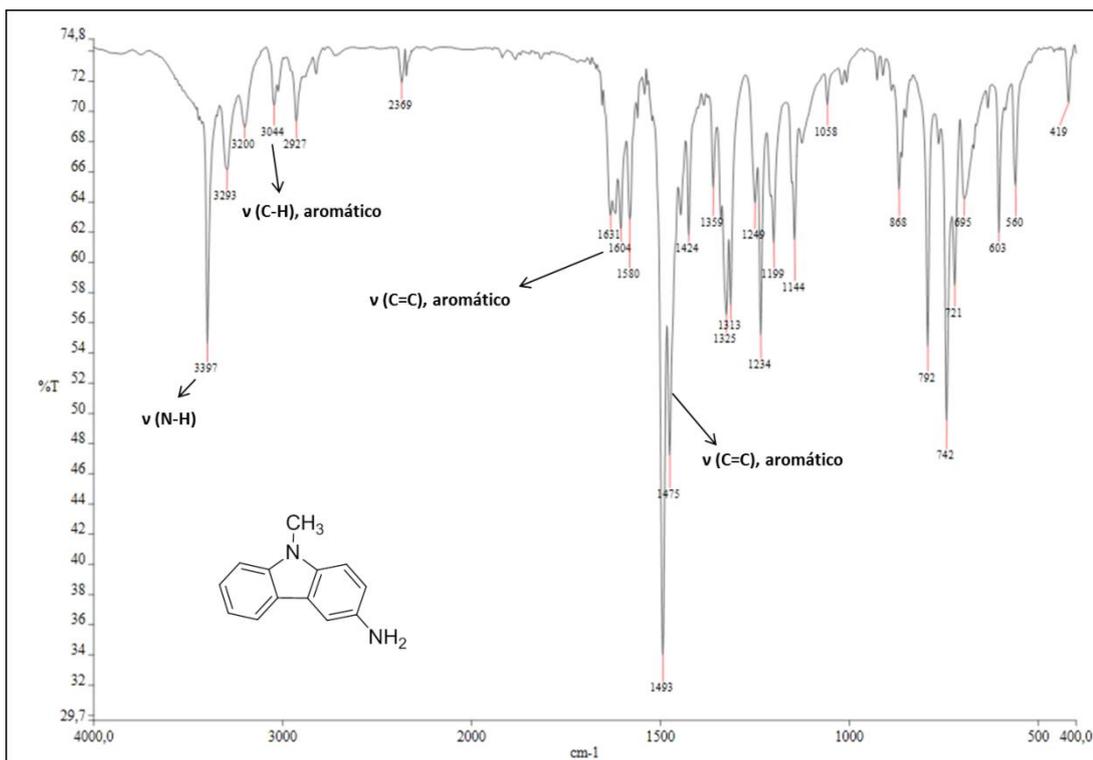
**Espectro 10.e:** Mapa de contorno COSY (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2**), com expansão na região aromática.



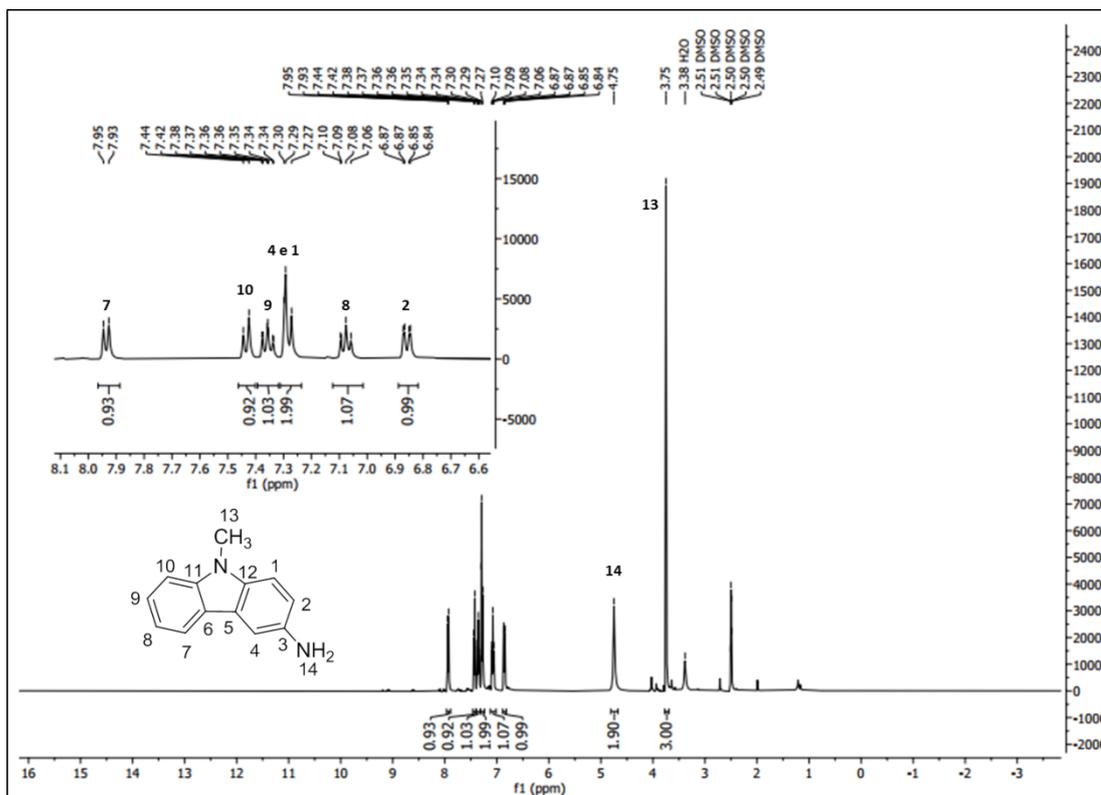
**Espectro 10.f:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2**), com expansão na região aromática.



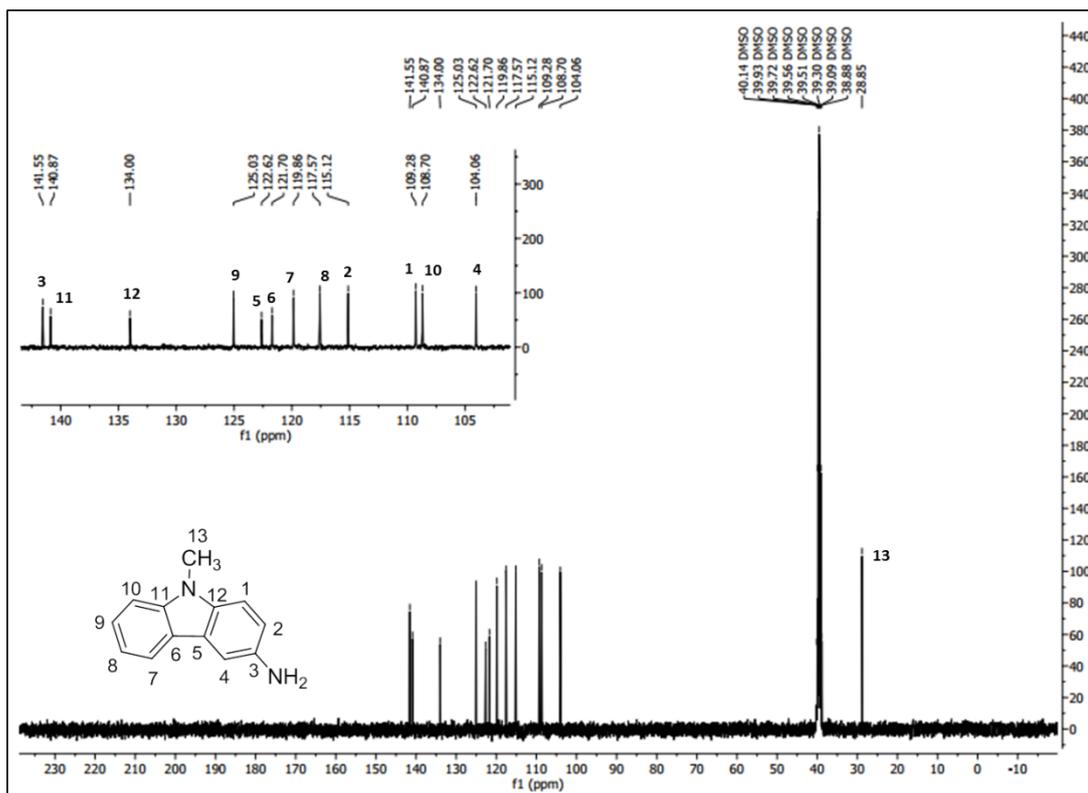
**Espectro 10.g:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do N-metil-3-nitro-9H-carbazol (**CBZ-Me-NO<sub>2</sub> 3.2**), com expansão na região aromática.



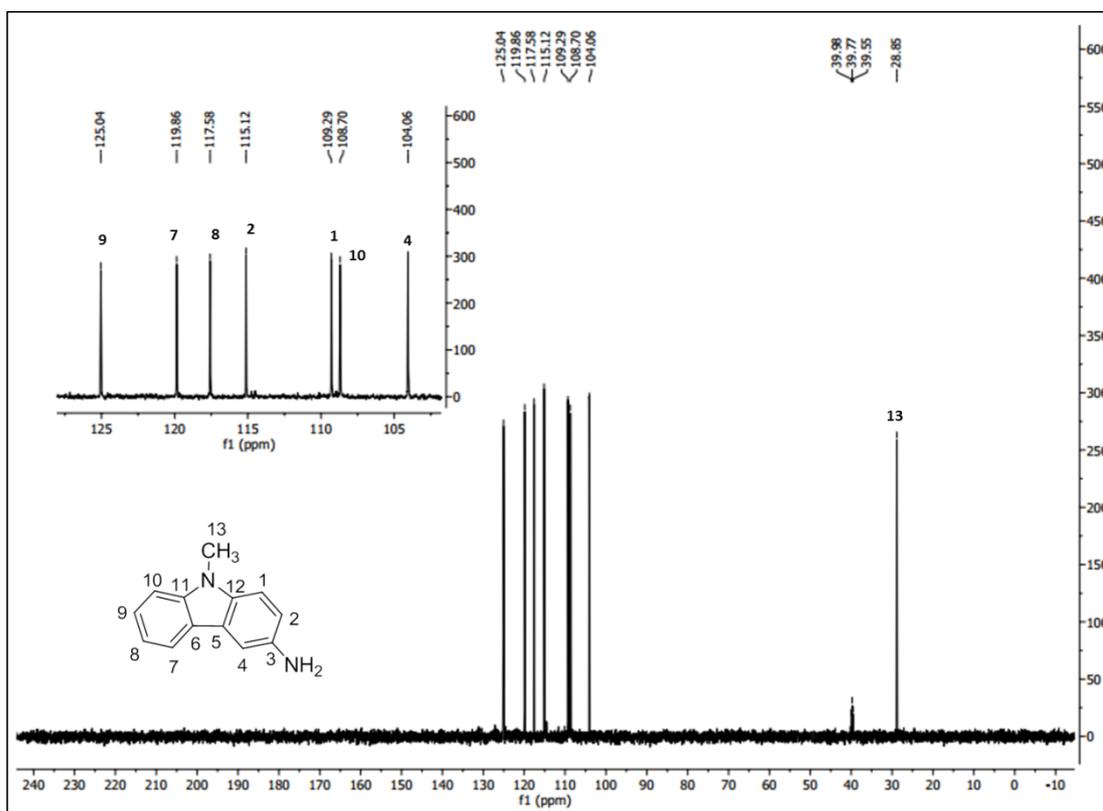
**Espectro 11.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do N-metil-3-amino-9H-carbazol (CBZ-Me-NH<sub>2</sub> 3).



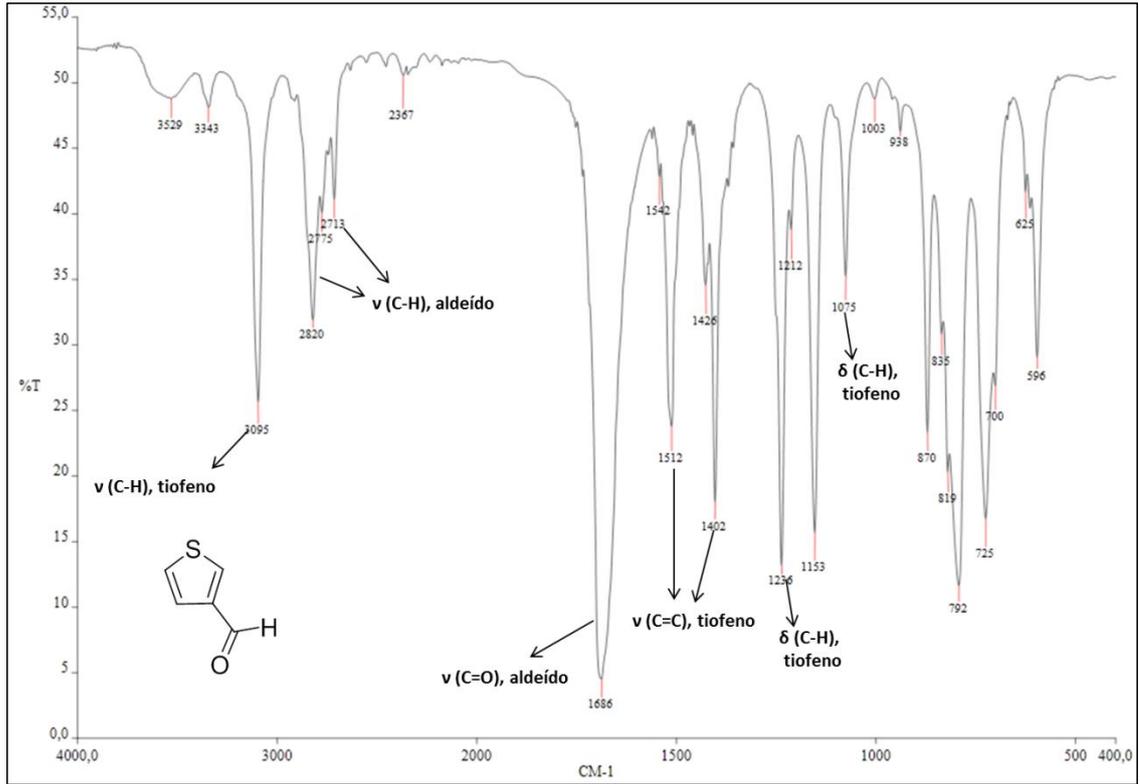
**Espectro 11.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do N-metil-3-amino-9H-carbazol (CBZ-Me-NH<sub>2</sub> 3.2), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



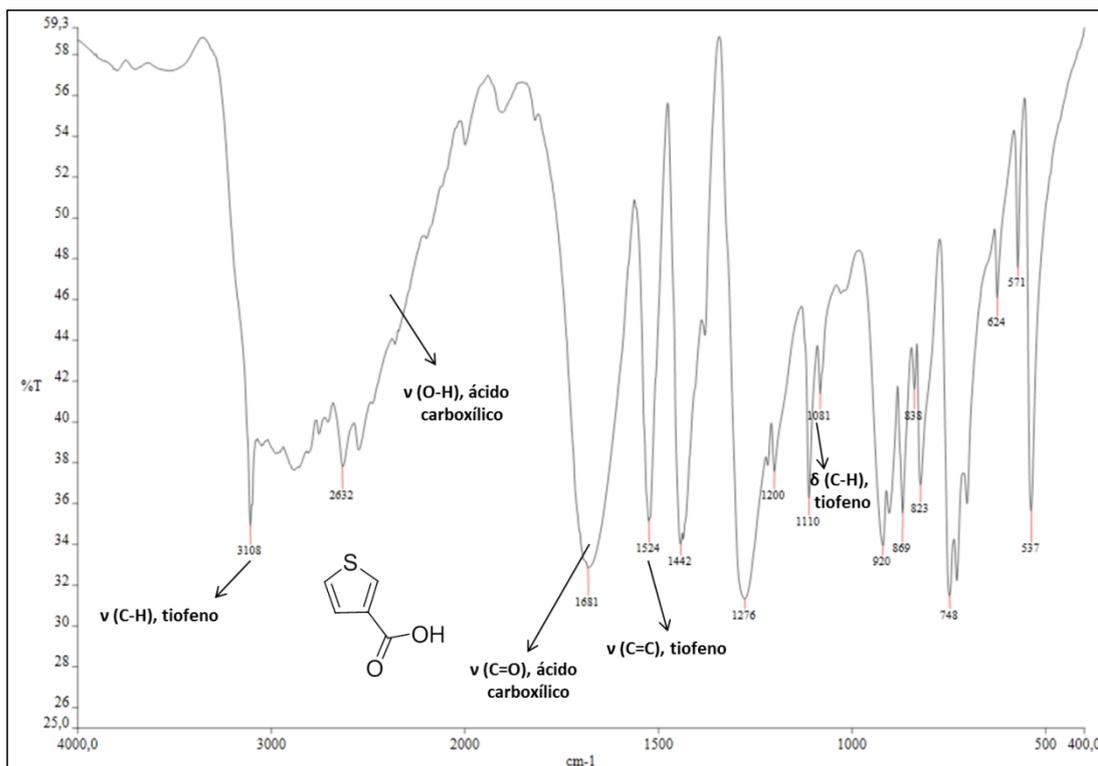
**Espectro 11.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) do N-metil-3-amino-9H-carbazol (CBZ-Me-NH<sub>2</sub> 3), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



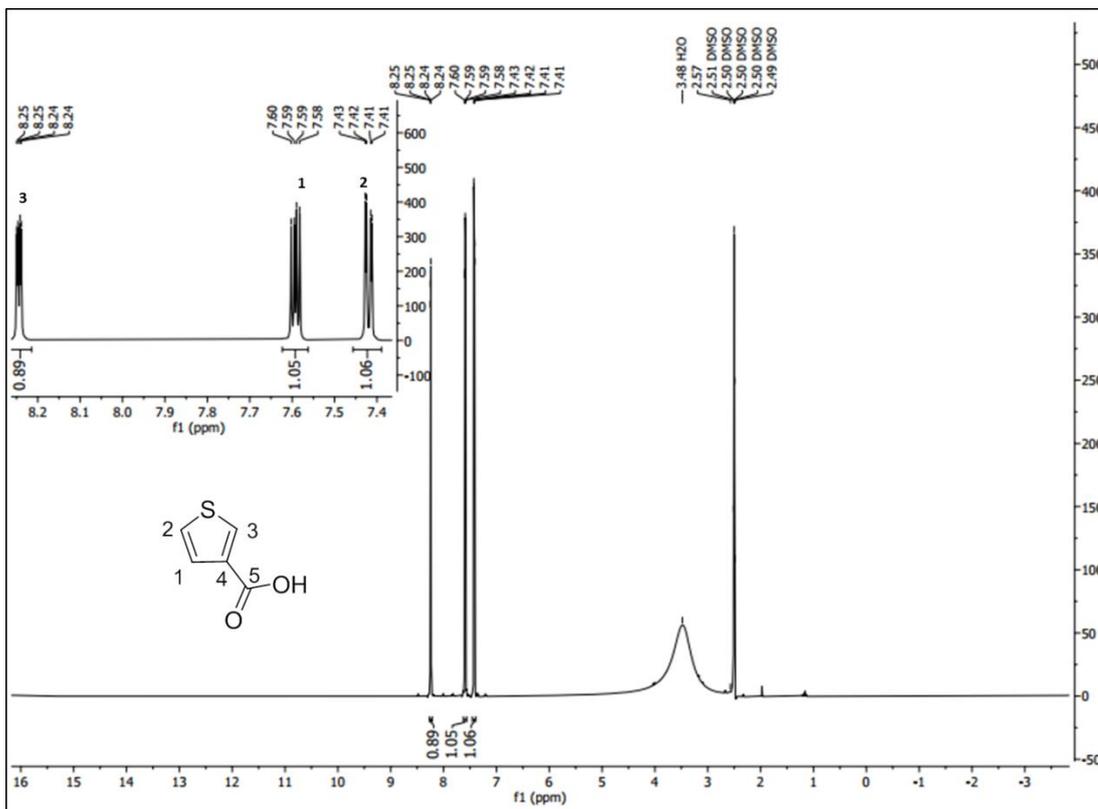
**Espectro 11.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do N-metil-3-amino-9H-carbazol (CBZ-Me-NH<sub>2</sub> 3), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



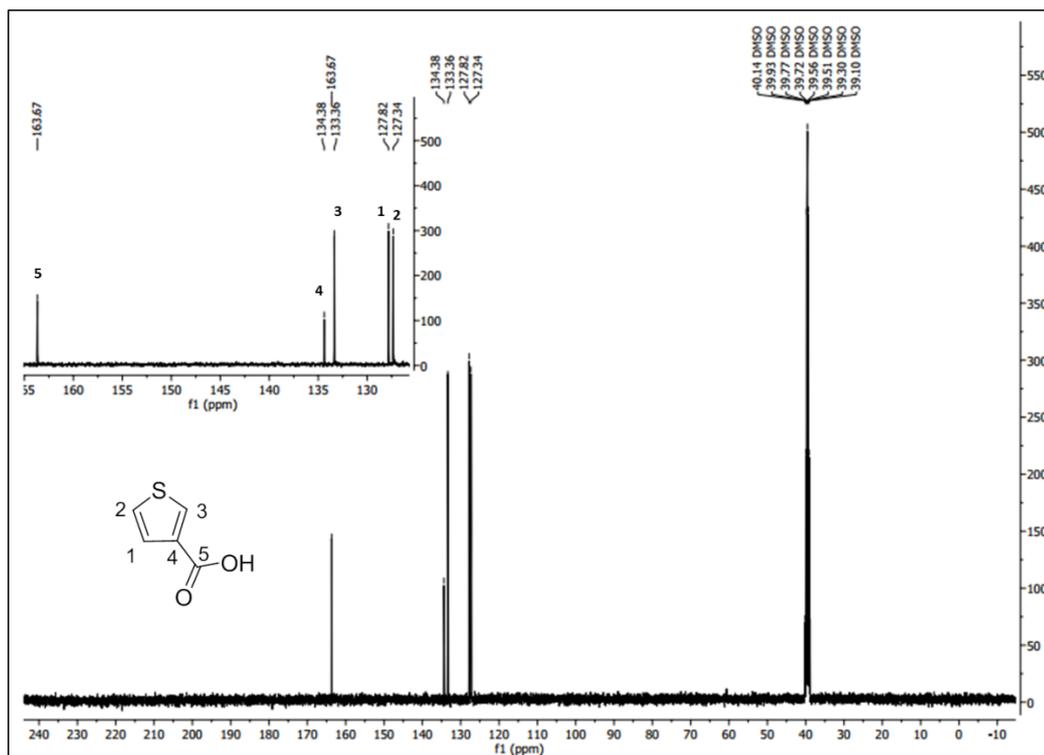
**Espectro 12:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do tiofeno-3-carbaldeído **TF-CHO 4.1**.



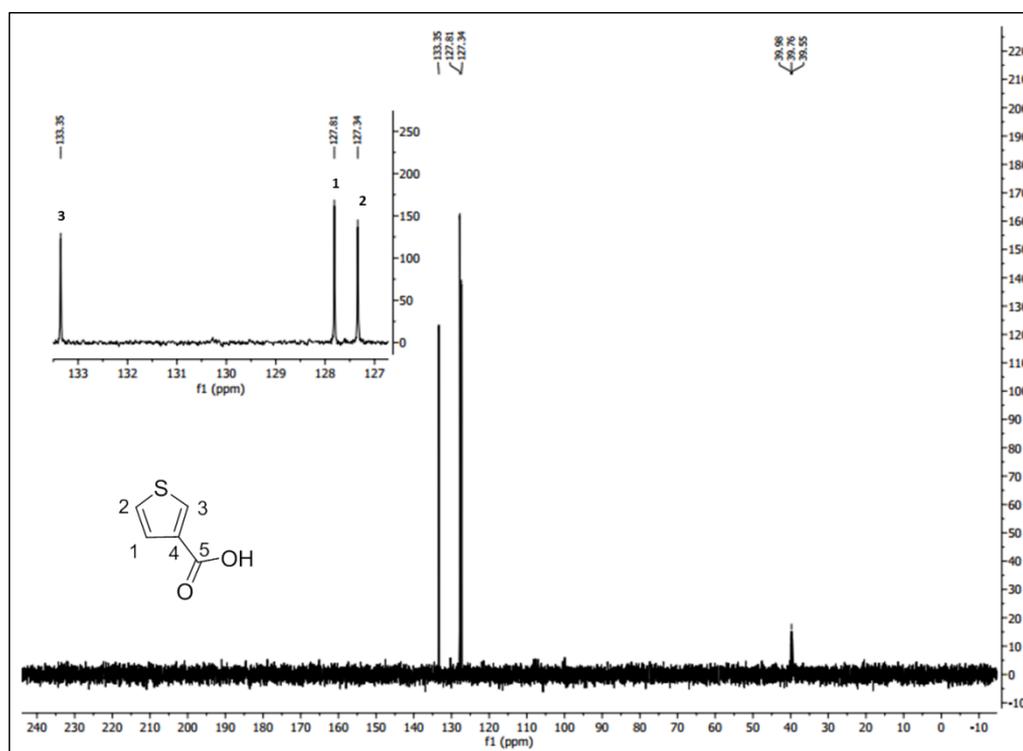
**Espectro 13.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do ácido tiofeno-3-carboxílico (TF-COOH 4.2).



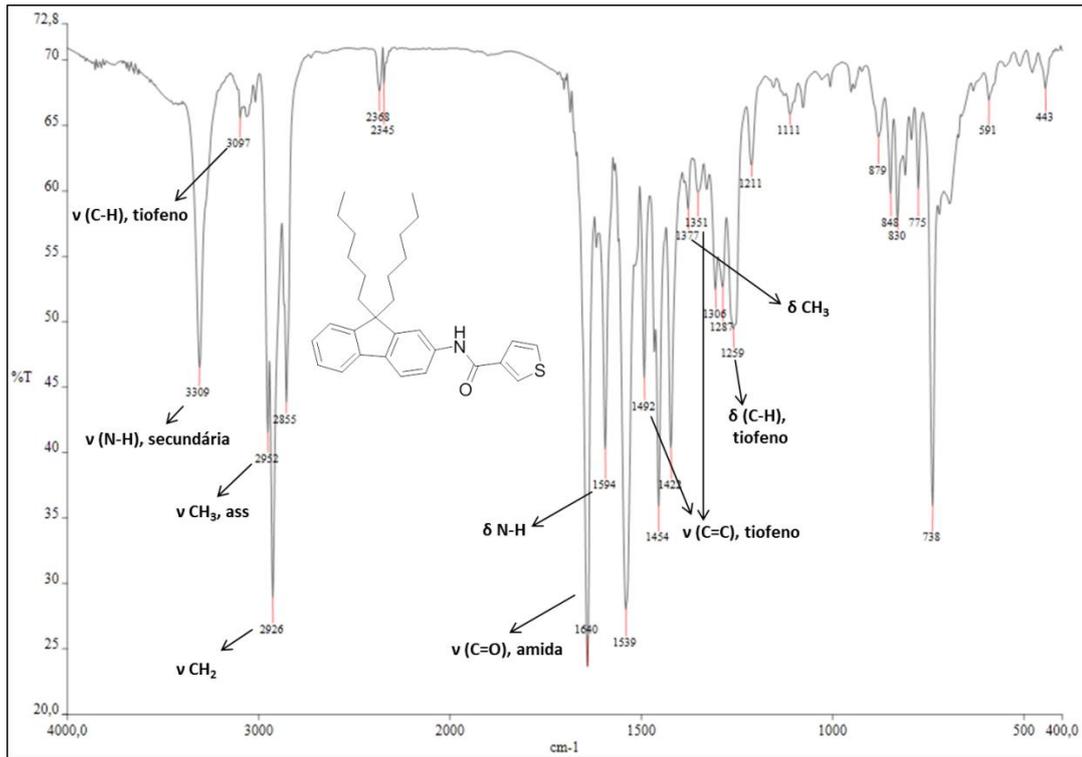
**Espectro 13.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do ácido tiofeno-3-carboxílico (TF-COOH 4.2), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



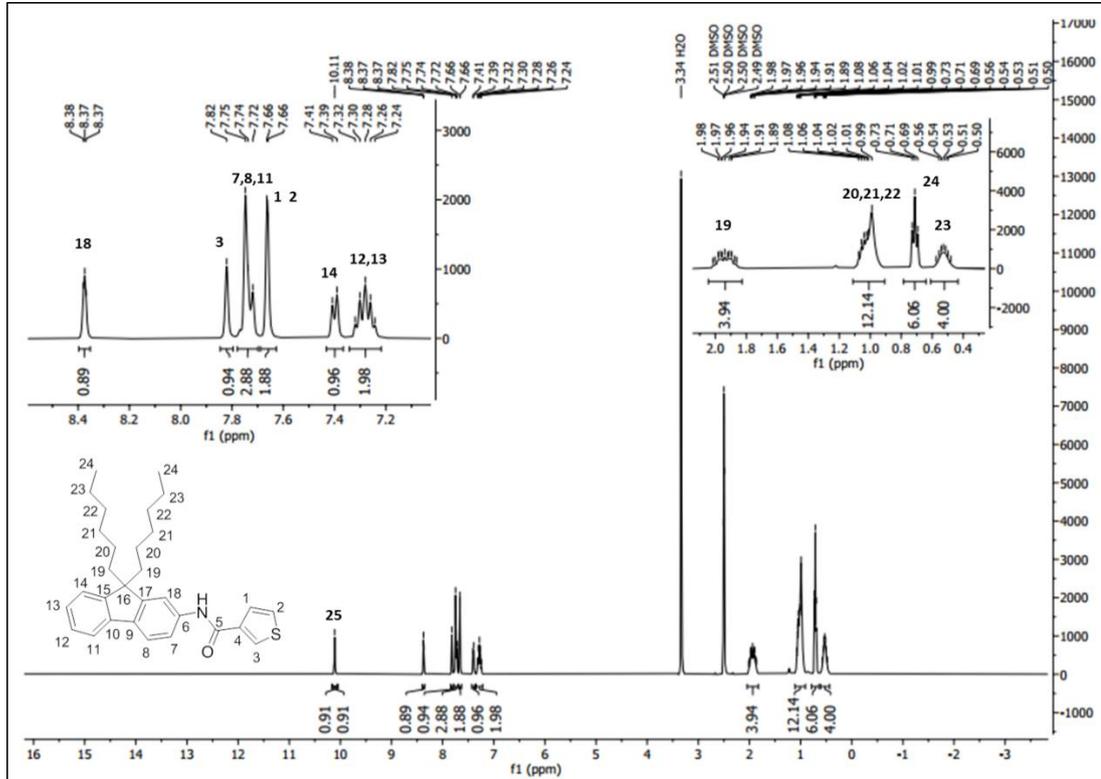
**Espectro 13.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do ácido tiofeno-3-carboxílico (TF-COOH 4.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos e carbonílico.



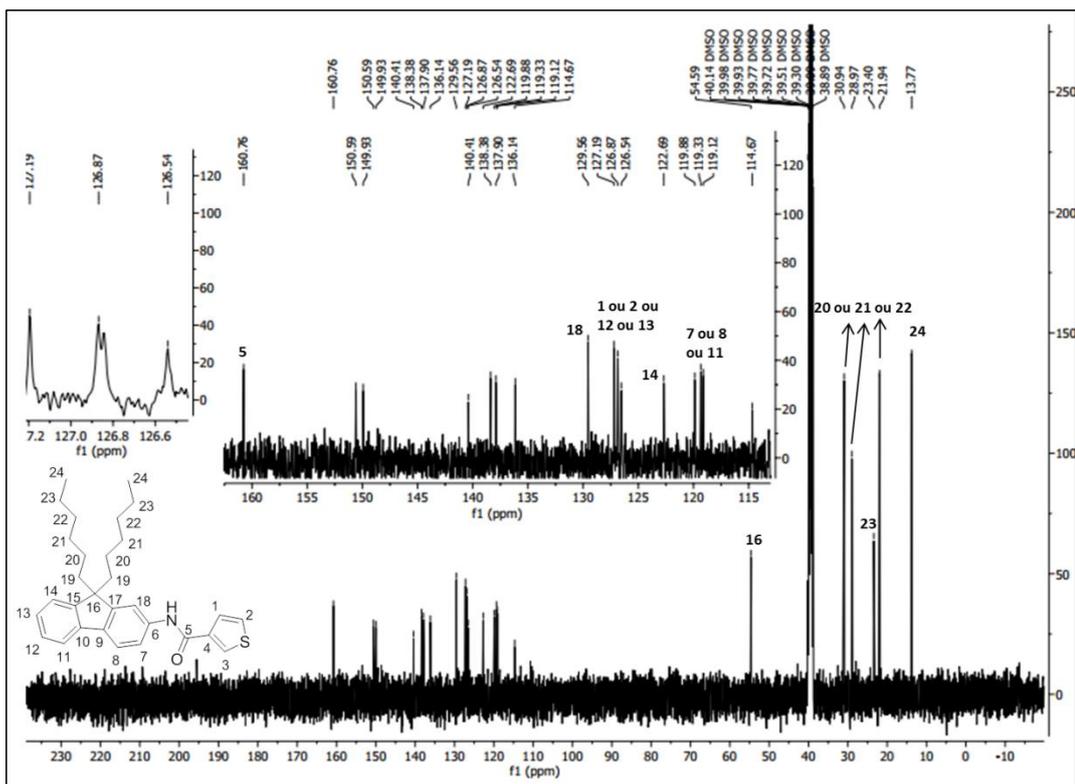
**Espectro 13.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do ácido tiofeno-3-carboxílico (TF-COOH 4.2), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



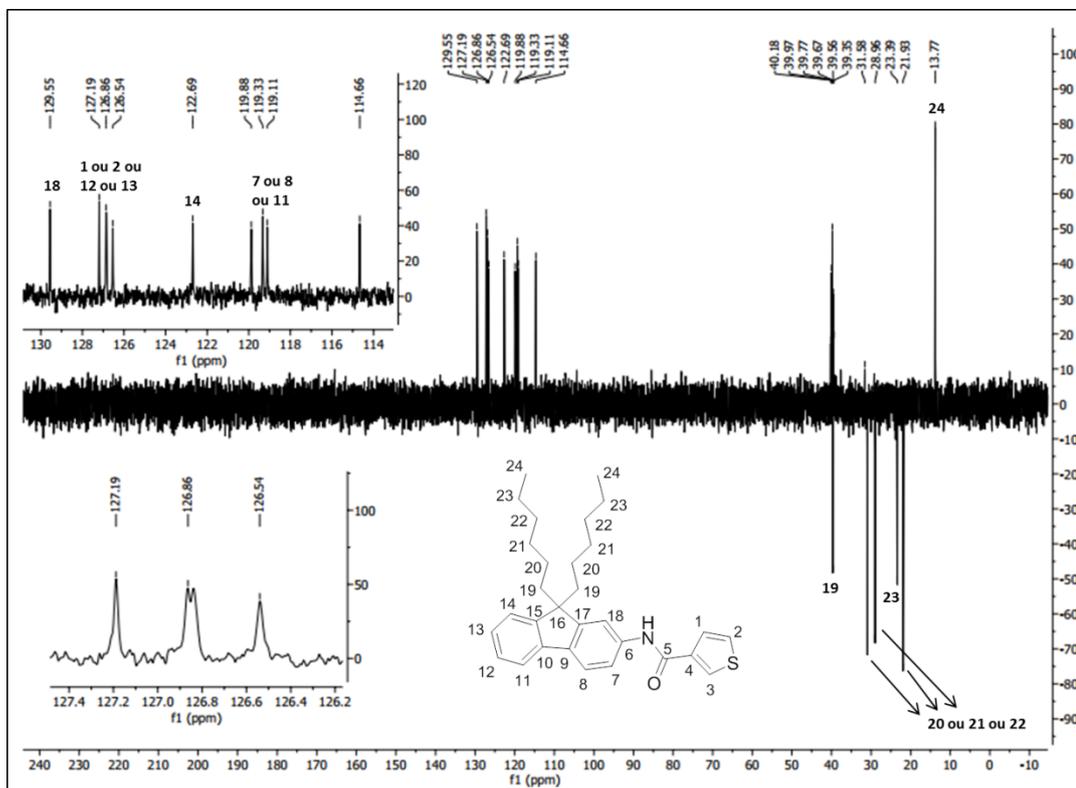
**Espectro 14.a:** Espectro na região do infravermelho do N-(9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-FLU-2Hex 5).



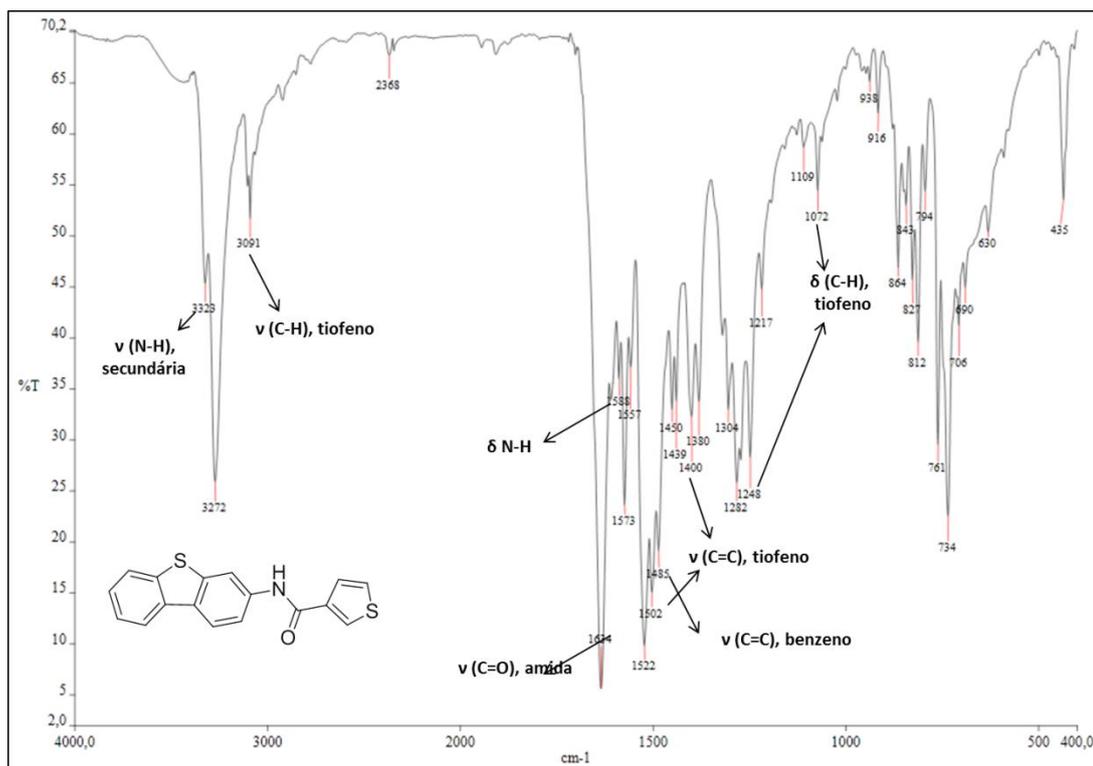
**Espectro 14.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) do N-(9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-FLU-2Hex 5), com expansão na região dos hidrogênios alifáticos e aromáticos.



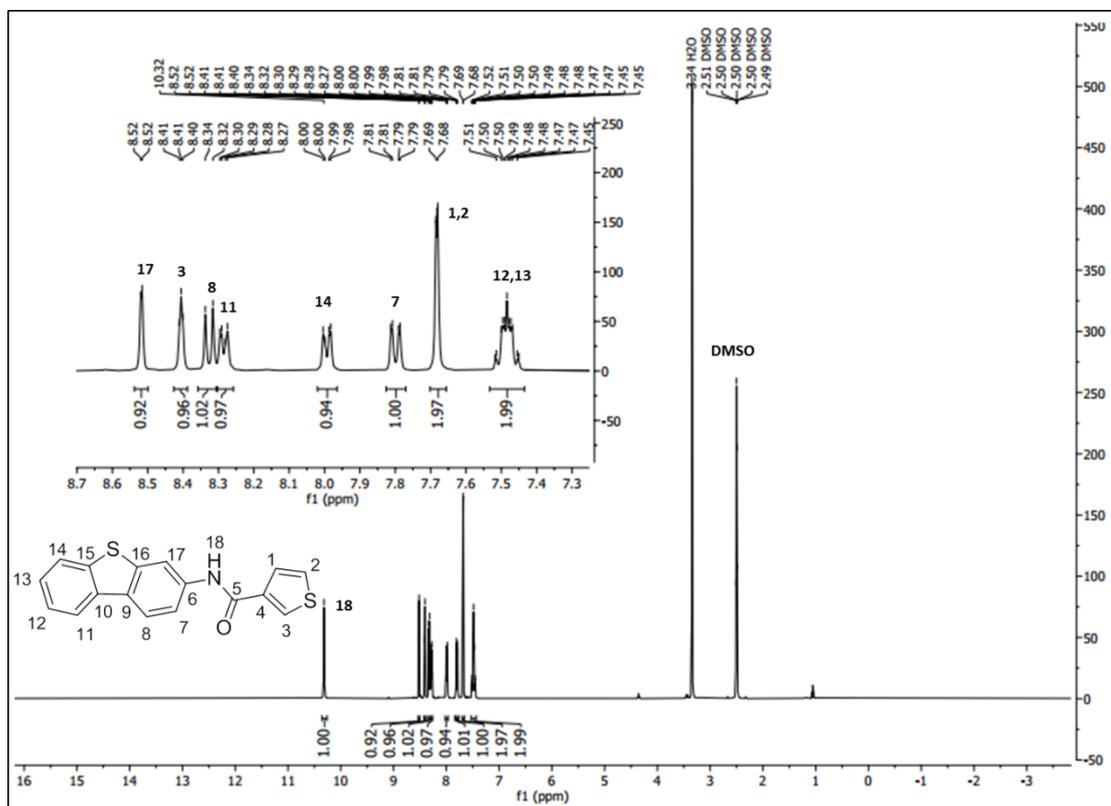
**Espectro 14.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do N-(9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-FLU-2Hex 5), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



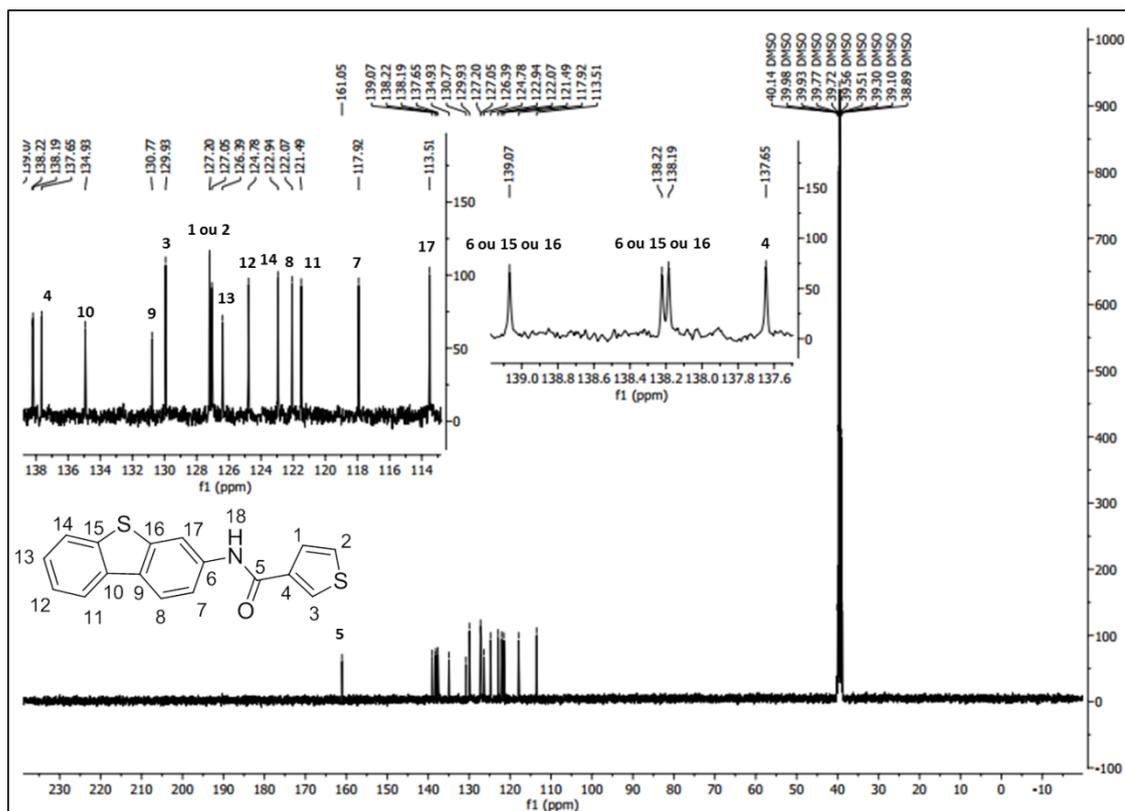
**Espectro 14.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do N-(9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-FLU-2Hex 5), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



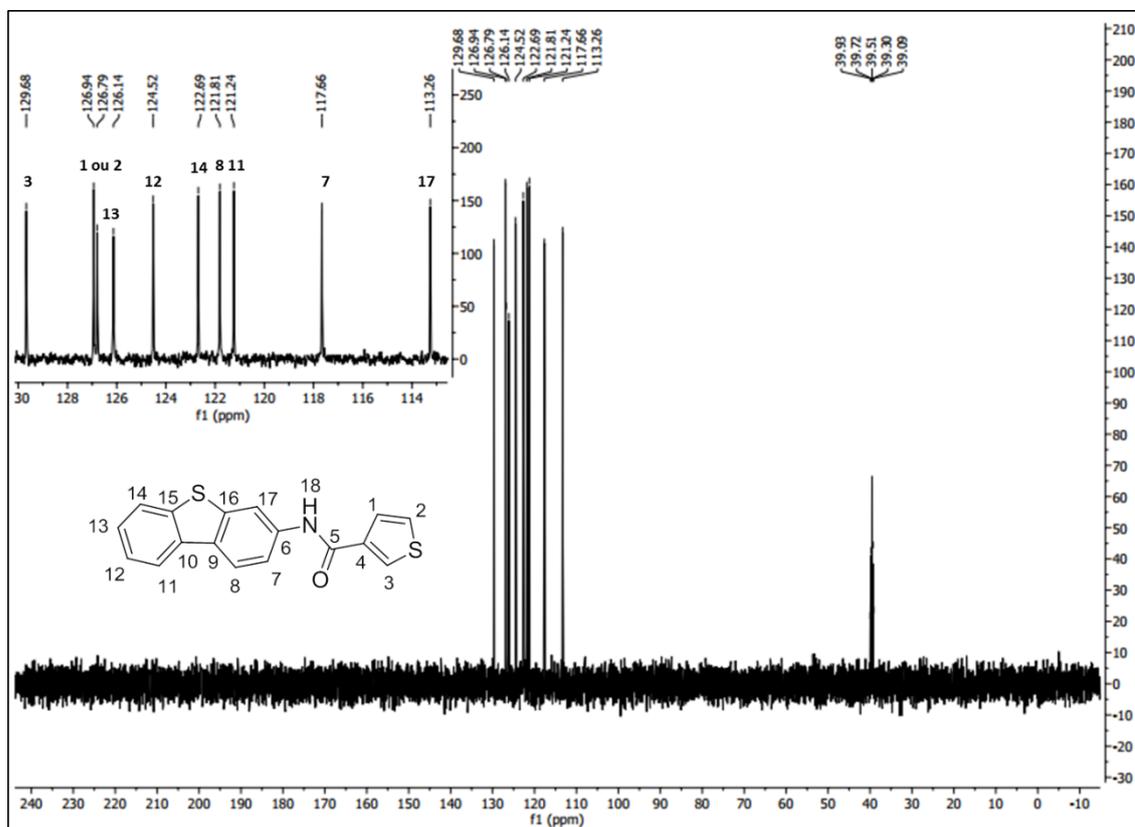
**Espectro 15.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-DBT 6).



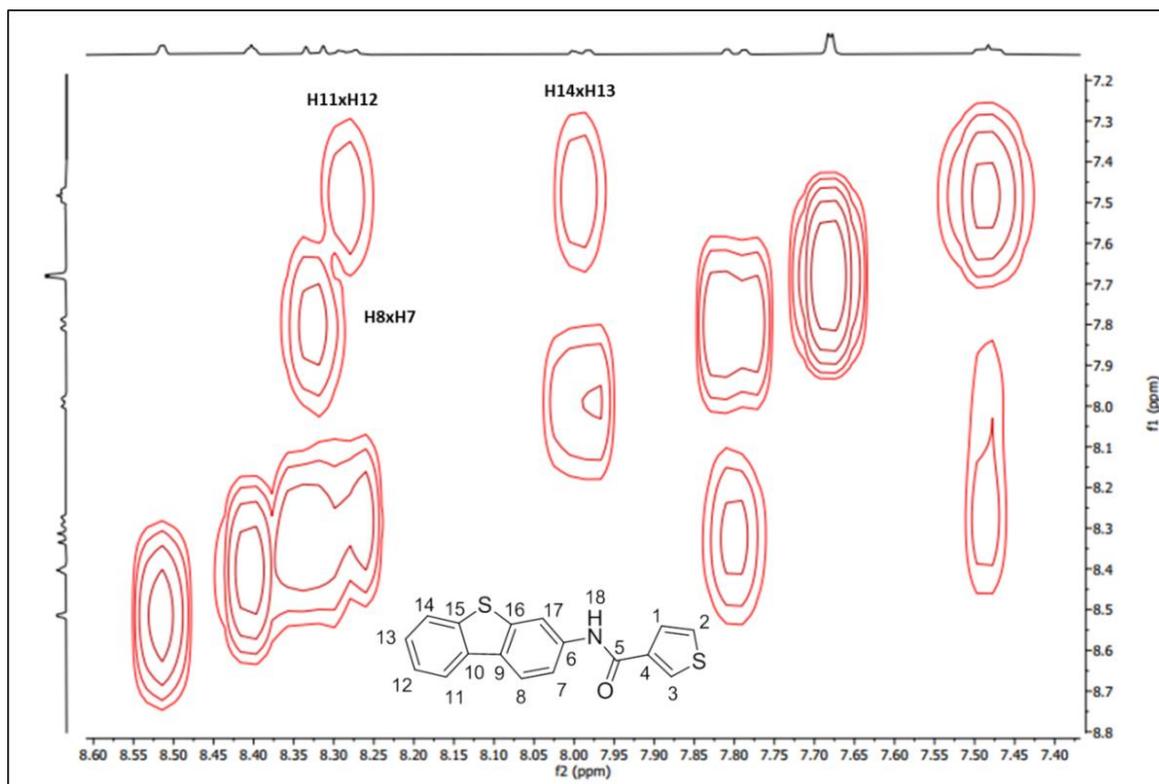
**Espectro 15.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-DBT 60, com expansão na região dos hidrogênios aromáticos).



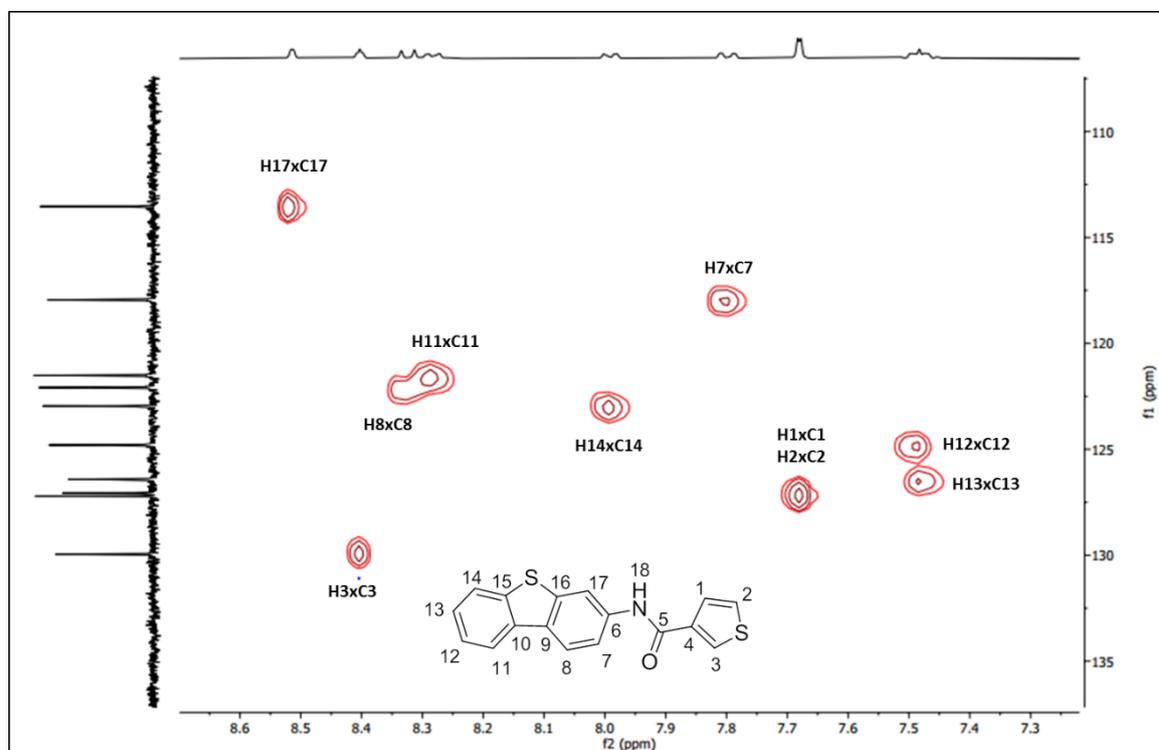
**Espectro 15.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-DBT 6), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



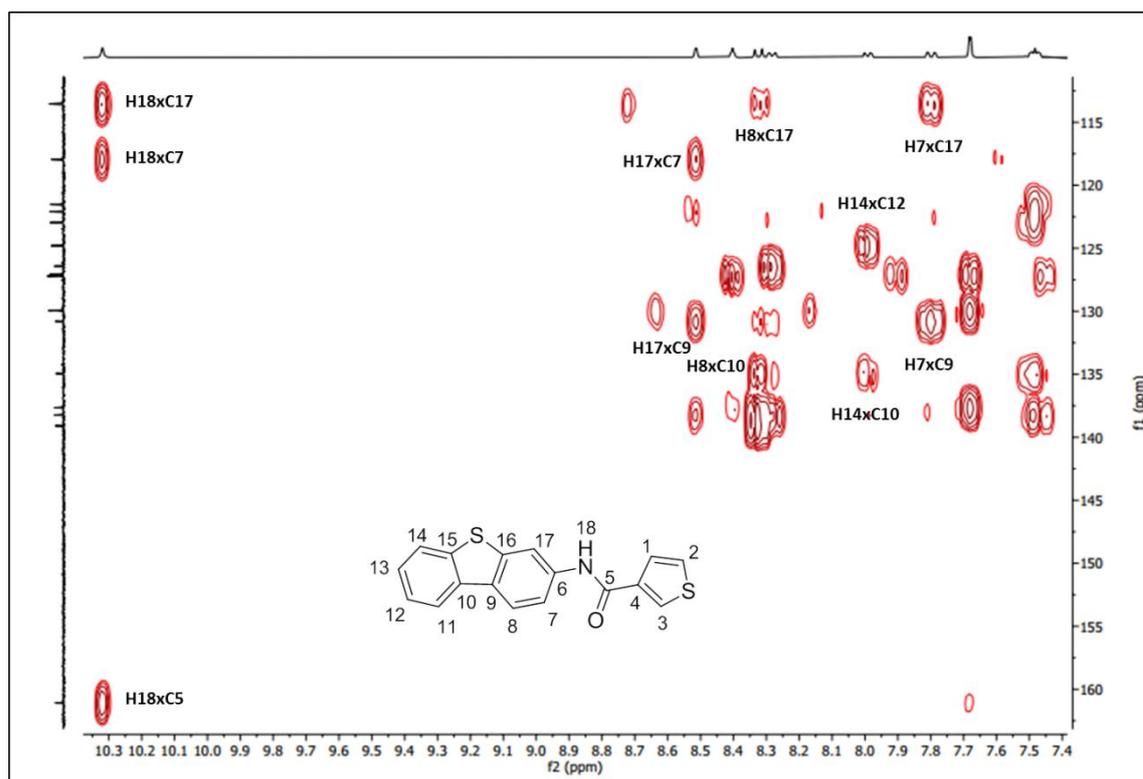
**Espectro 15.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-DBT 6), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



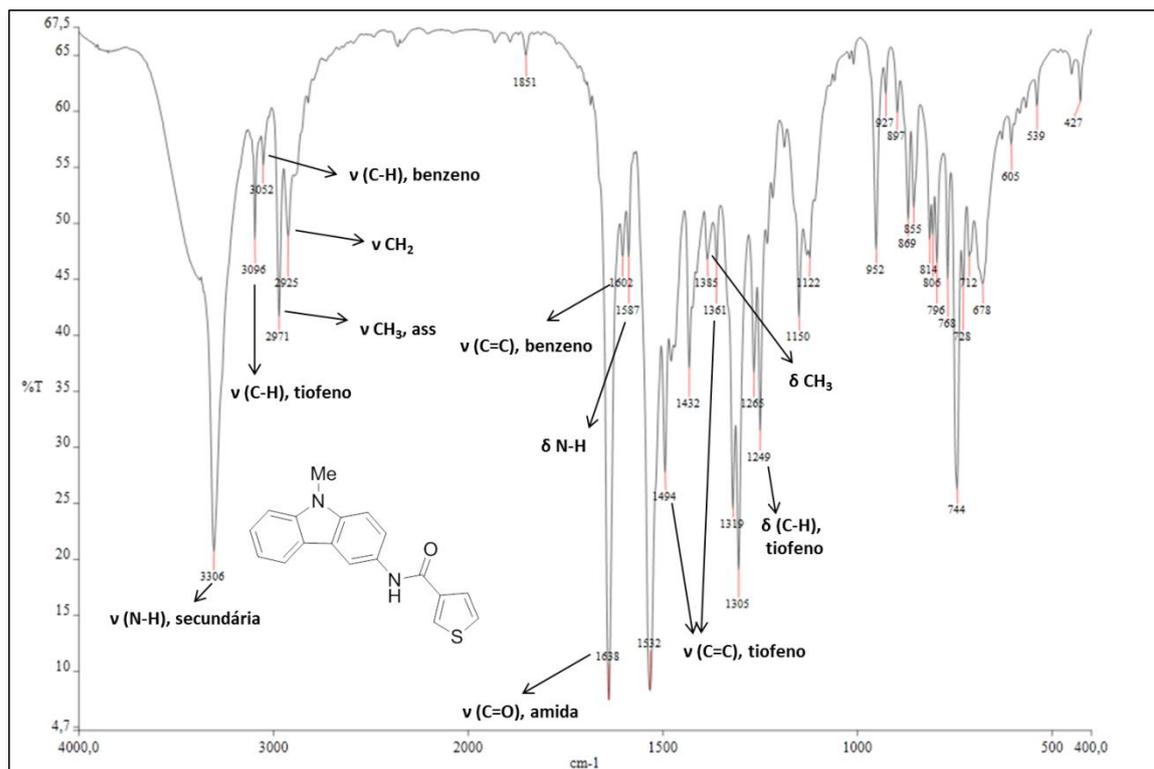
**Espectro 15.e:** Mapa de contorno COSY (400 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiefen-3-il)tiefeno-3-carboxamida (**TF-CONH-DBT 6**), com expansão na região aromática.



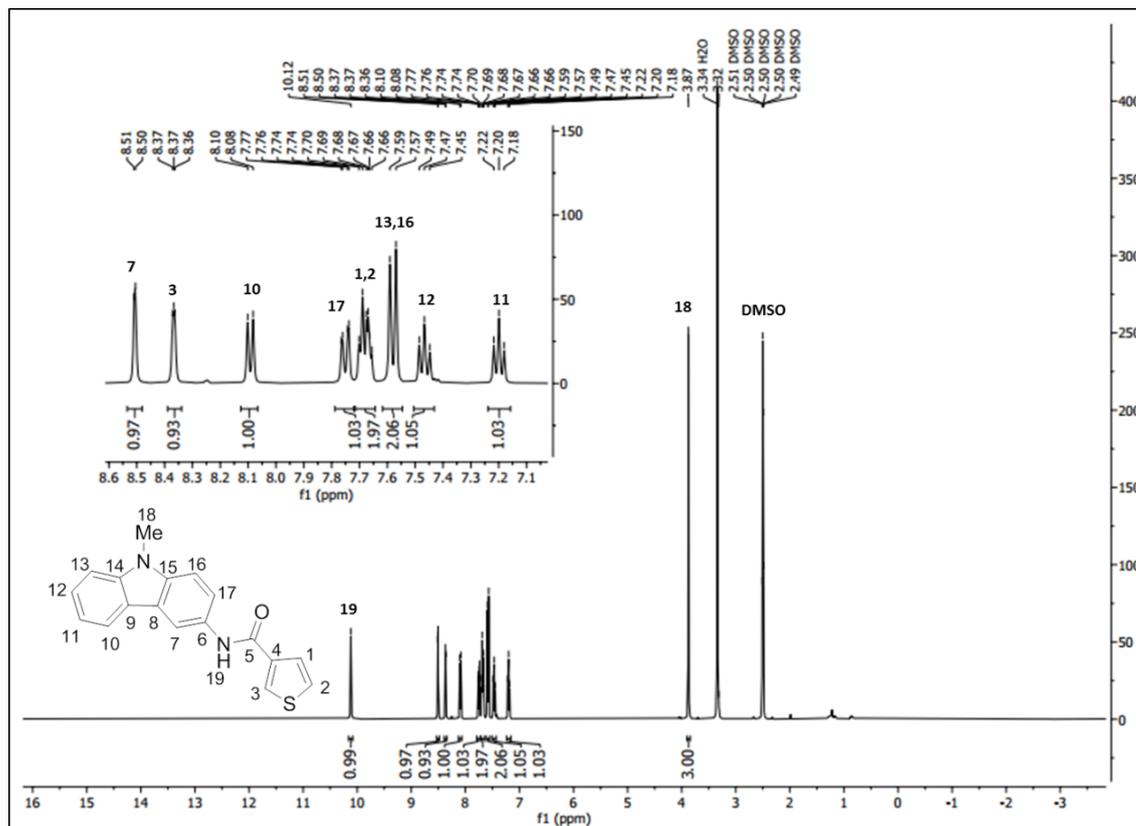
**Espectro 15.f:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiefen-3-il)tiefeno-3-carboxamida (**TF-CONH-DBT 6**), com expansão na região aromática.



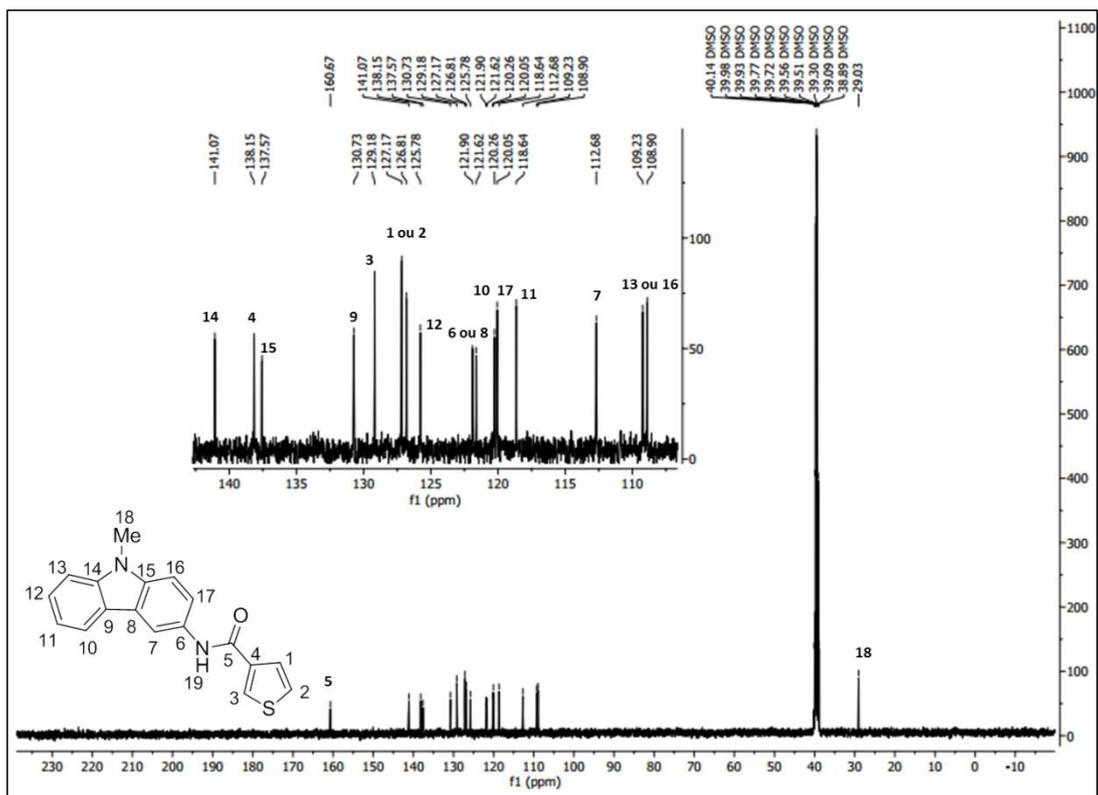
**Espectro 15.g:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do N-(dibenzo[b,d]tiofen-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-DBT 6), com expansão na região aromática.



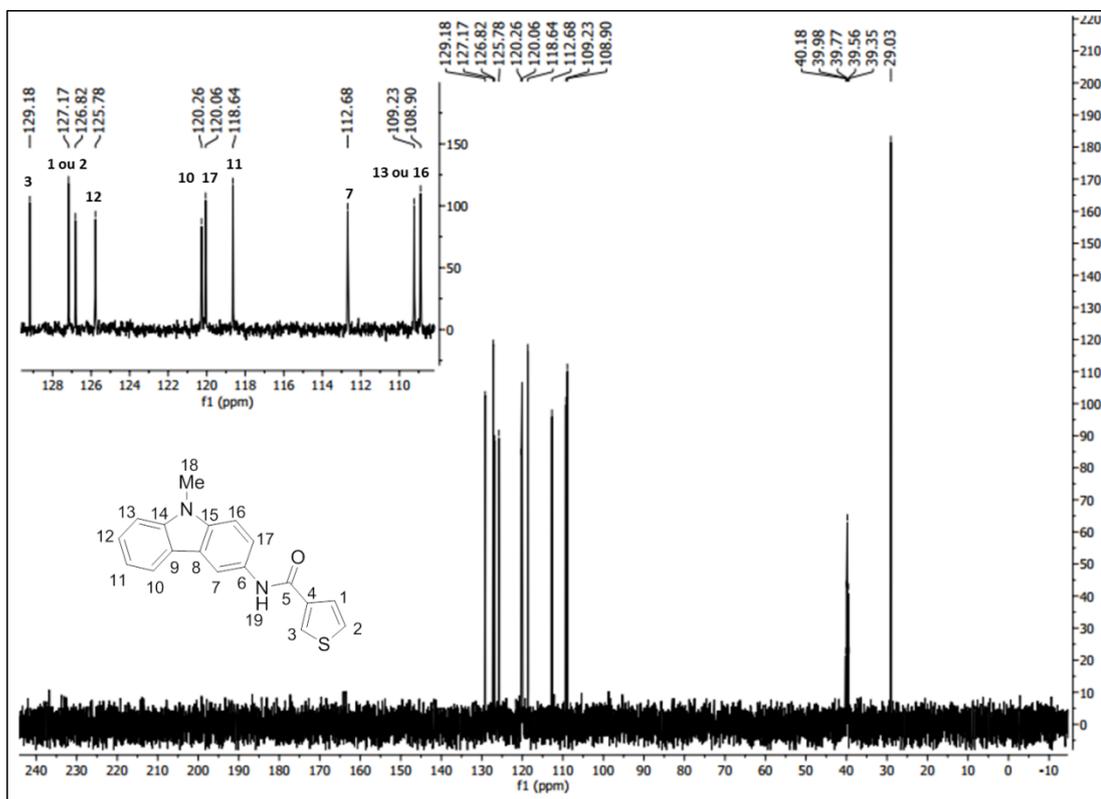
**Espectro 16.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CONH-CBZ-Me 7**).



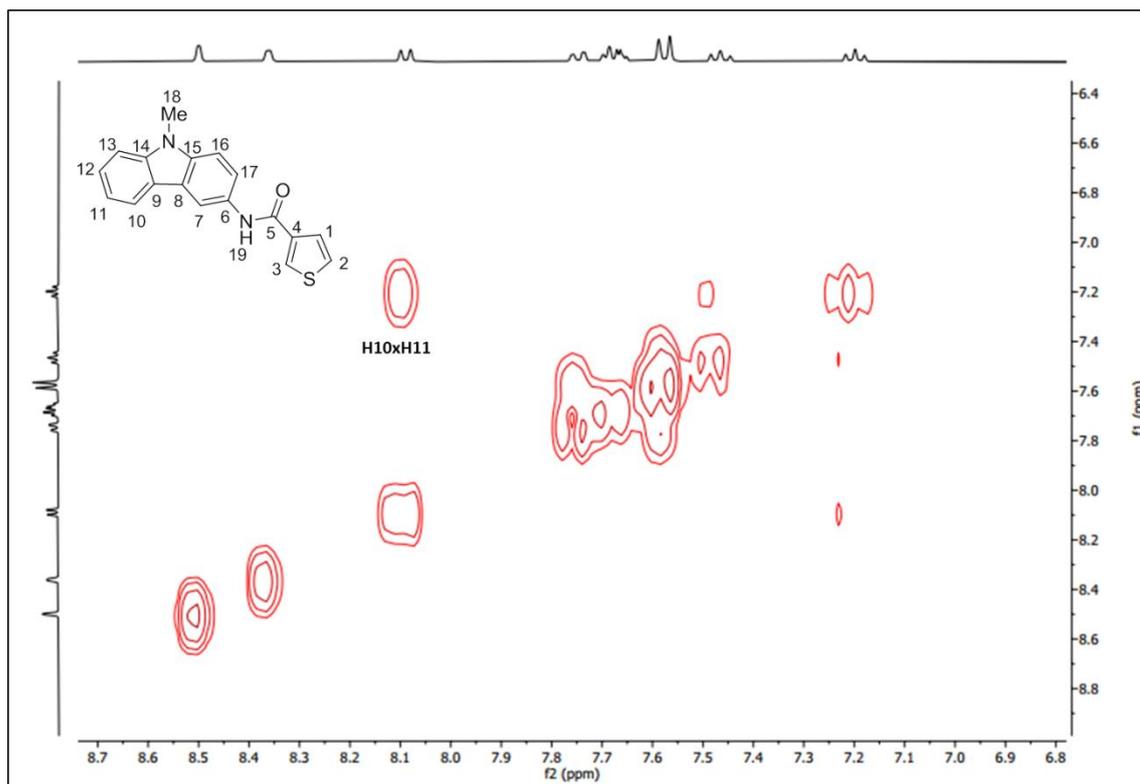
**Espectro 16.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CONH-CBZ-Me 7**), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



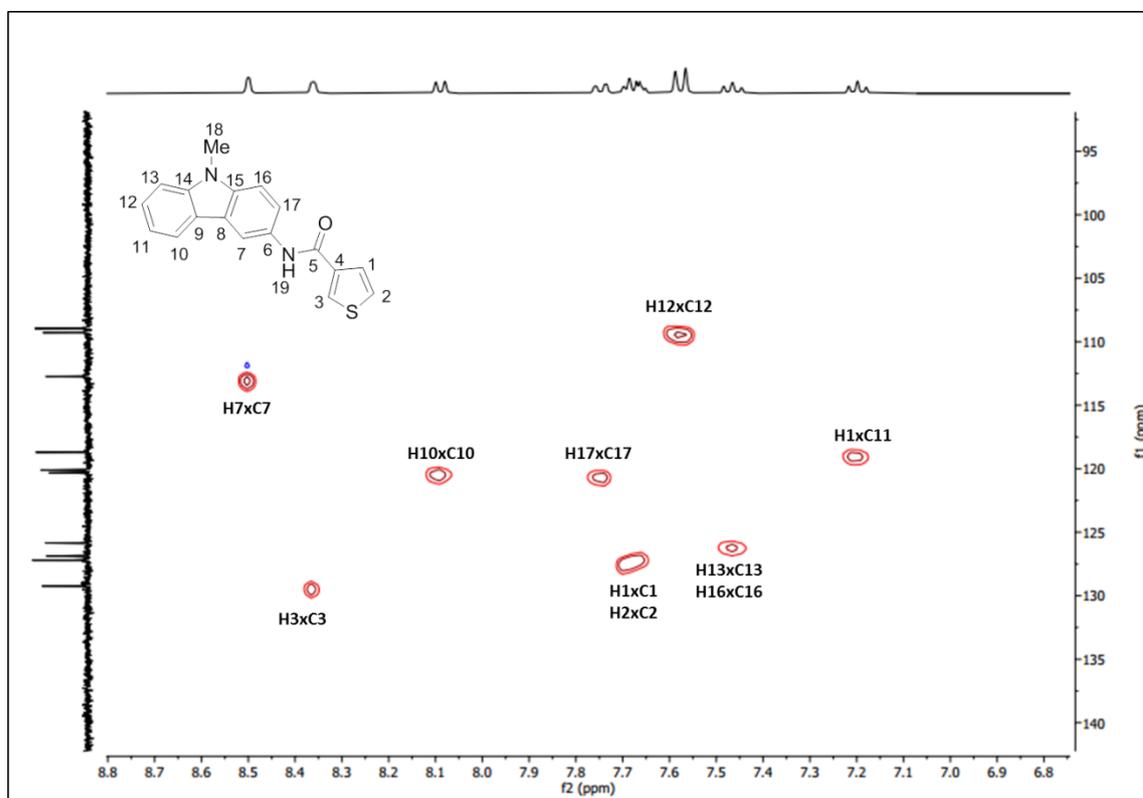
**Espectro 16.b:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiófeno-3-carboxamida (TF-CONH-CBZ-Me 7), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



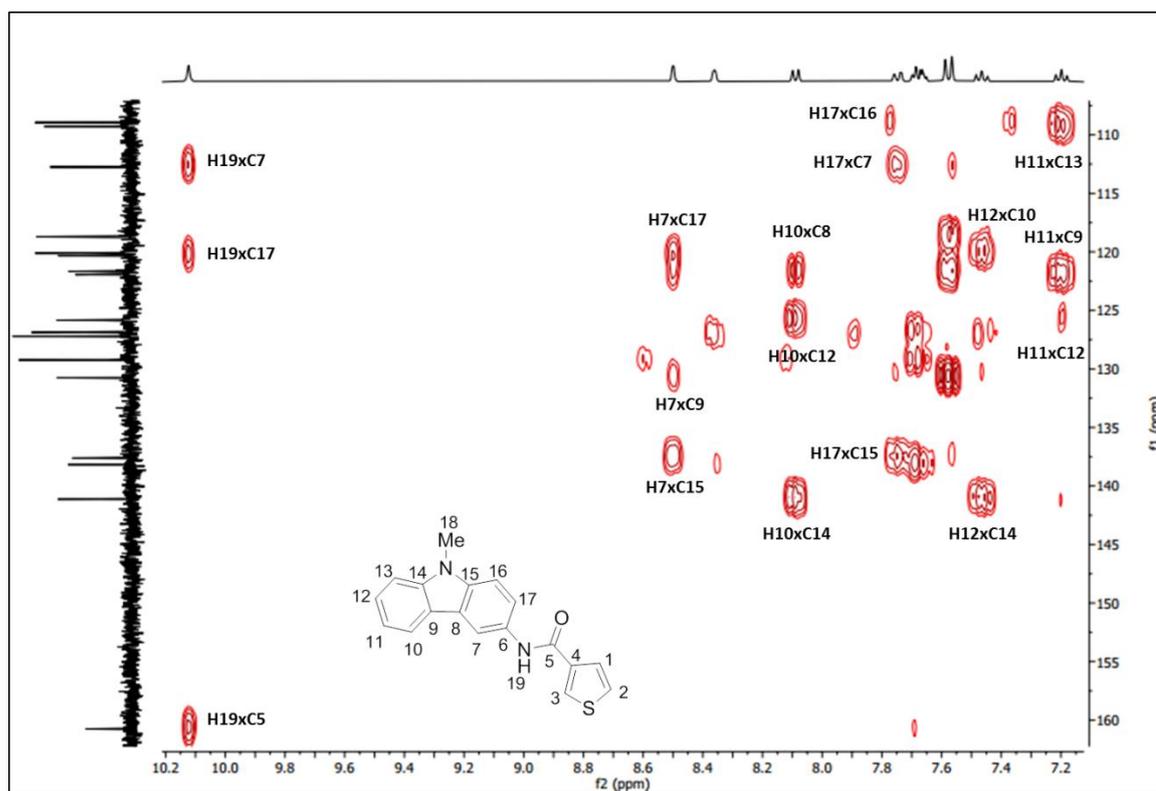
**Espectro 16.c:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiófeno-3-carboxamida (TF-CONH-CBZ-Me 7), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



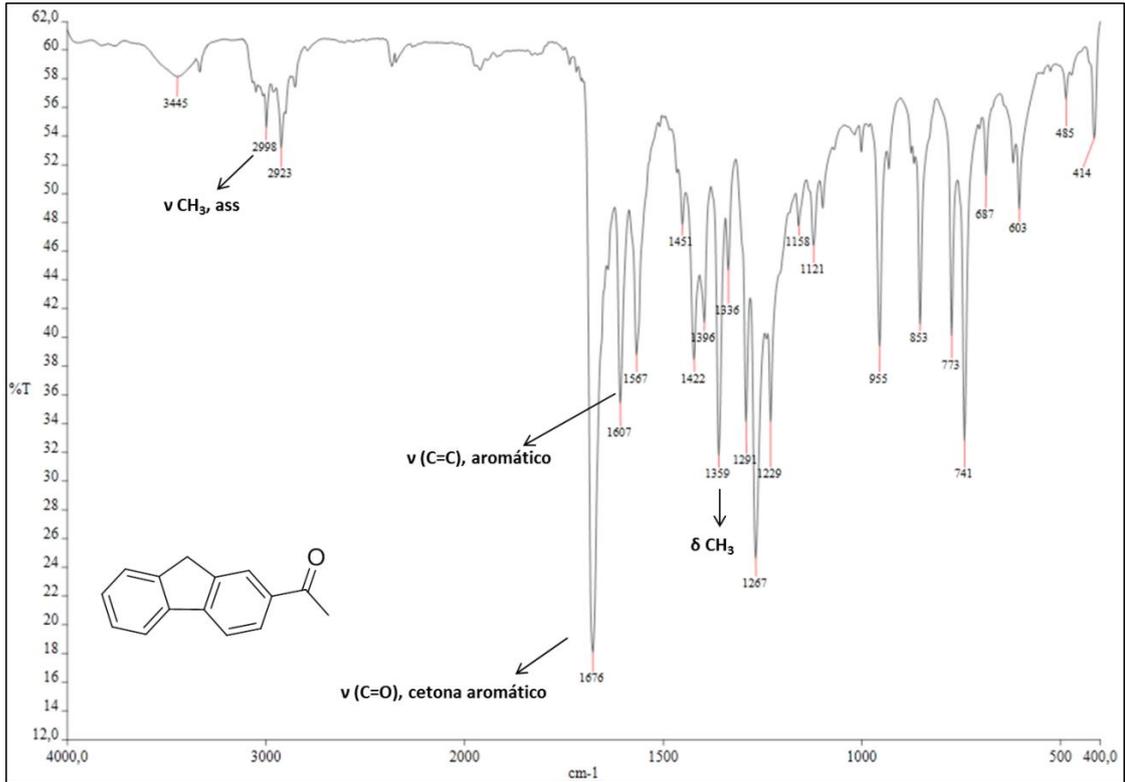
**Espectro 16.e:** Mapa de contorno COSY (400 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CONH-CBZ-Me 7**), com expansão na região aromática.



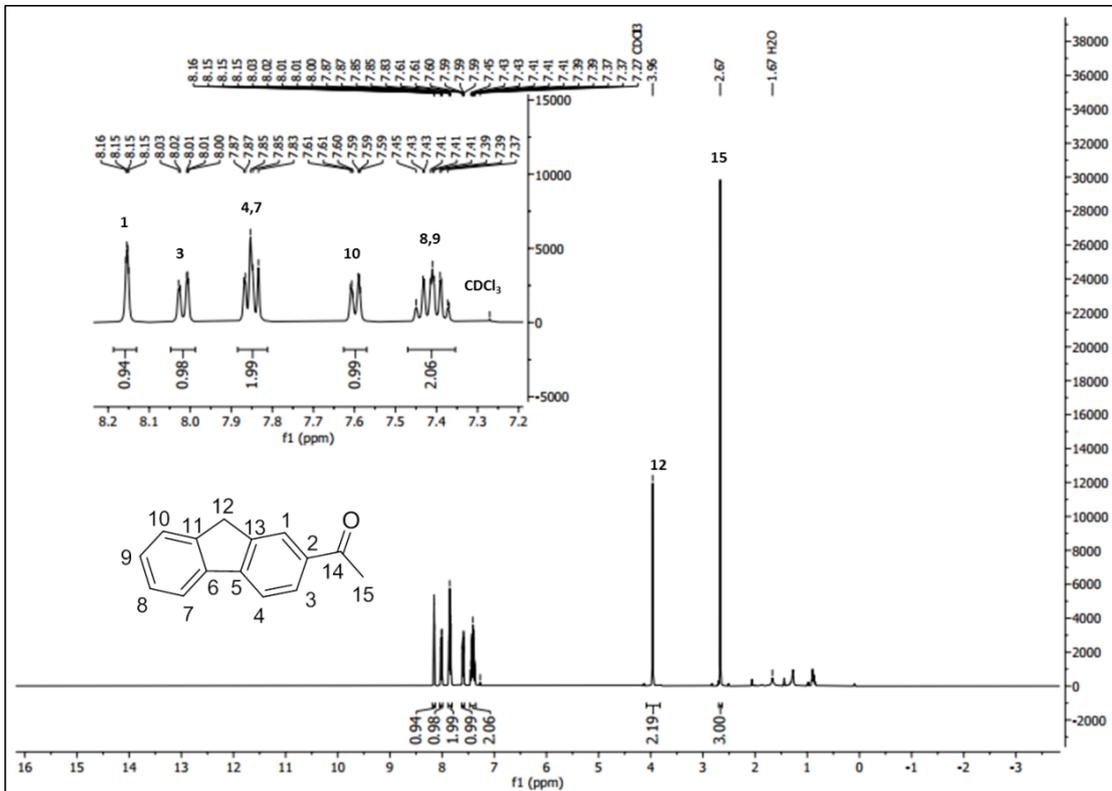
**Espectro 16.f:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (**TF-CONH-CBZ-Me 7**), com expansão na região aromática.



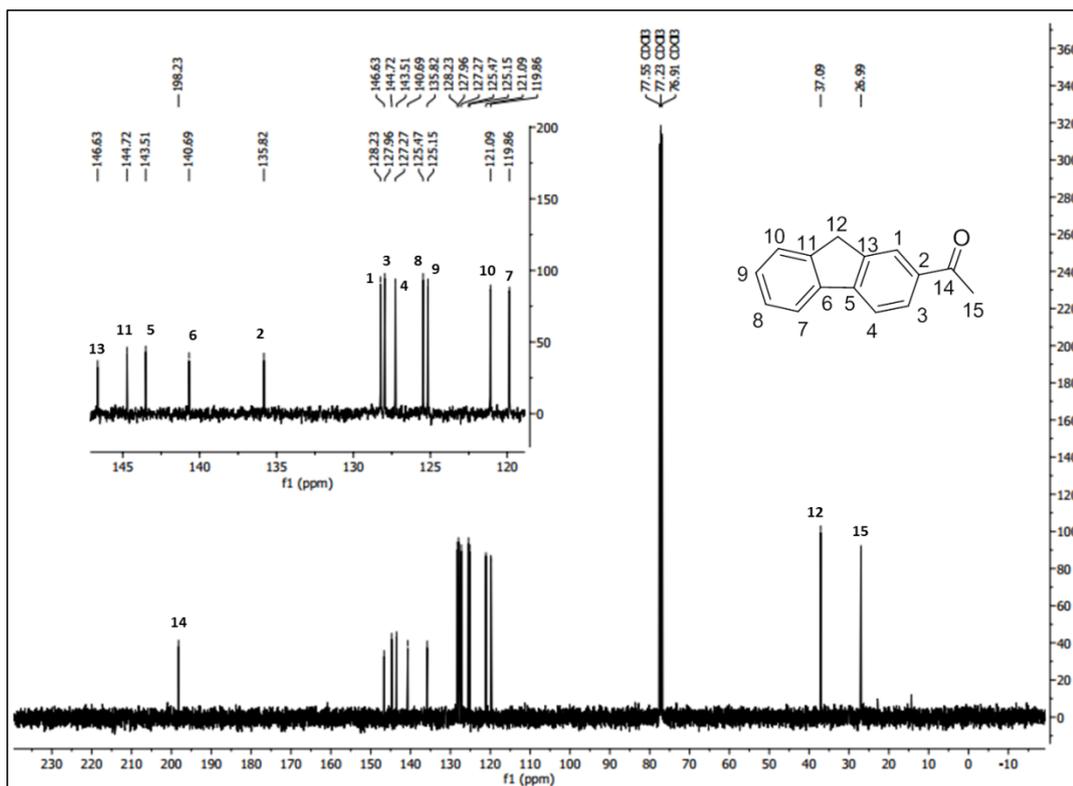
**Espectro 16.g:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do N-(N-metil-9H-carbazol-3-il)tiofeno-3-carboxamida (TF-CONH-CBZ-Me **7**), com expansão na região aromática.



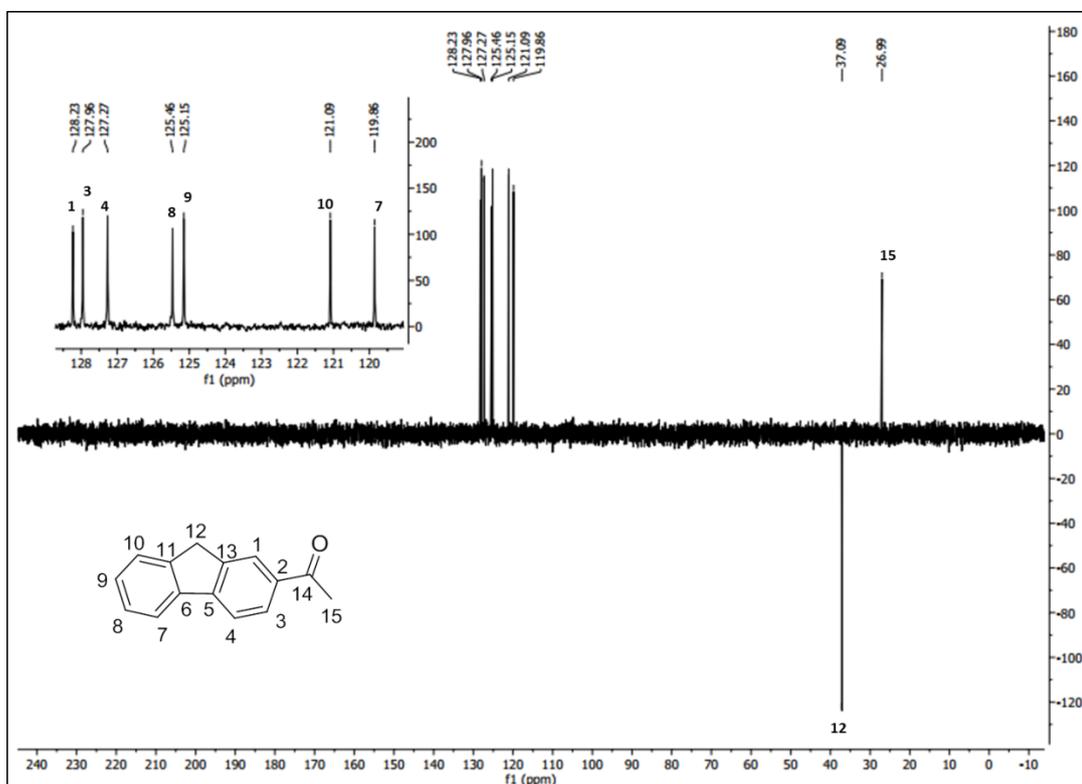
**Espectro 17.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 1-(9H-fluoren-2-il)etanona (FLU-COMe 8.1).



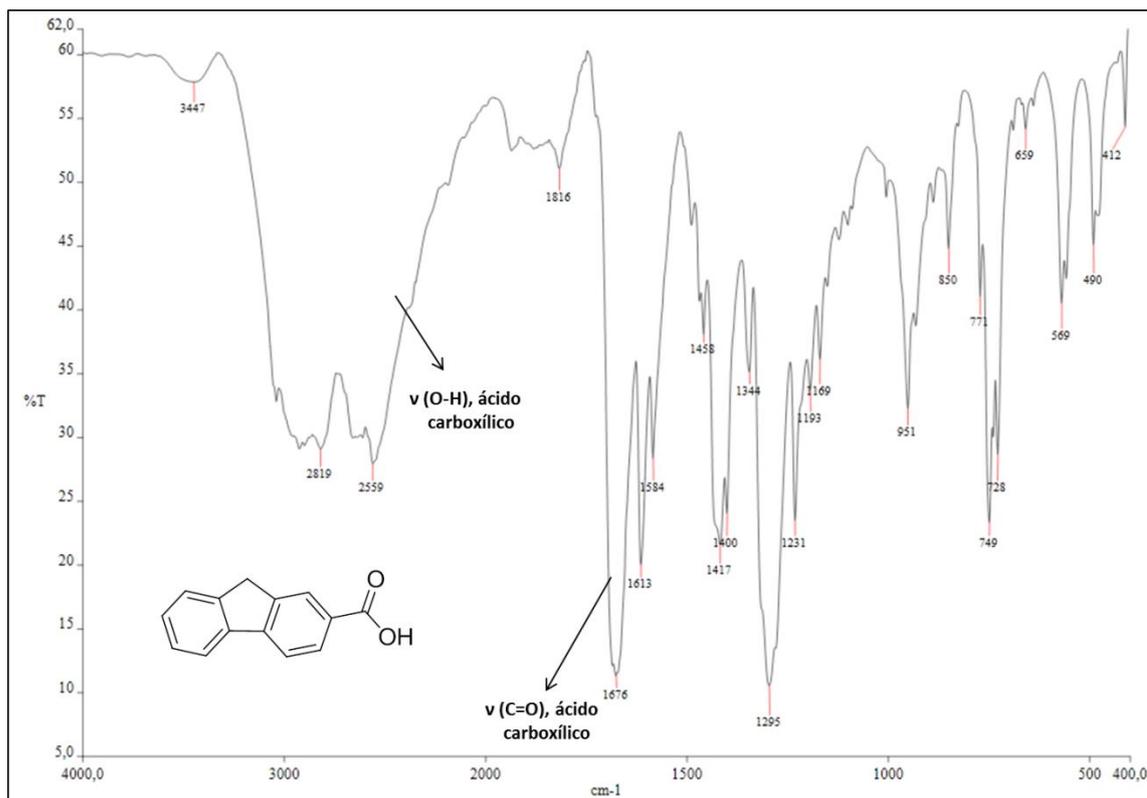
**Espectro 17.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 1-(9H-fluoren-2-il)etanona (FLU-COMe 8.1), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



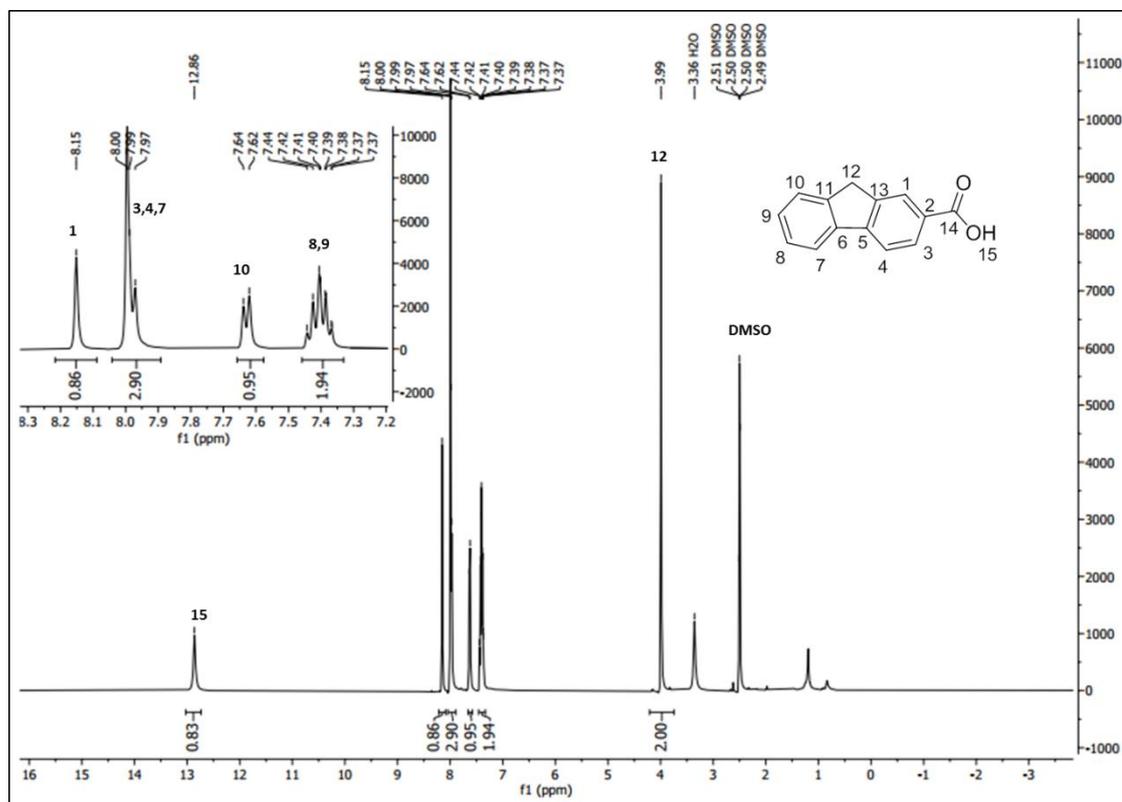
**Espectro 17.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 1-(9H-fluoren-2-il)etanona (FLU-COMe 8.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



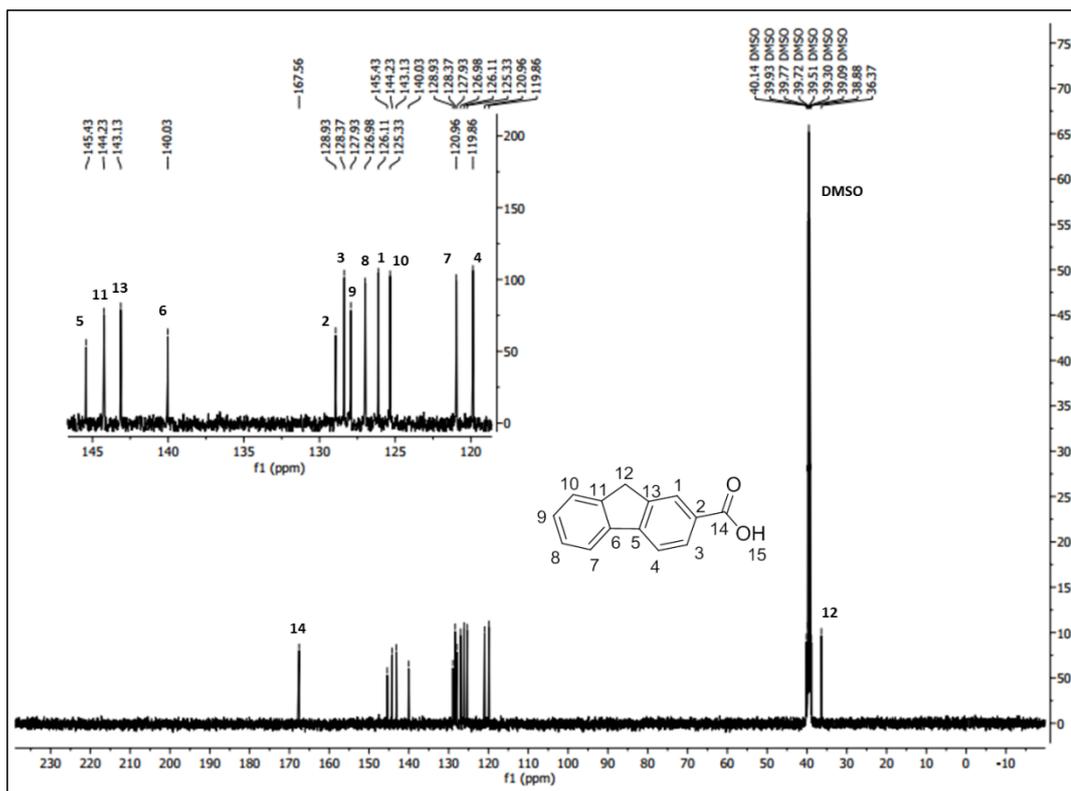
**Espectro 17.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 1-(9H-fluoren-2-il)etanona (FLU-COMe 8.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



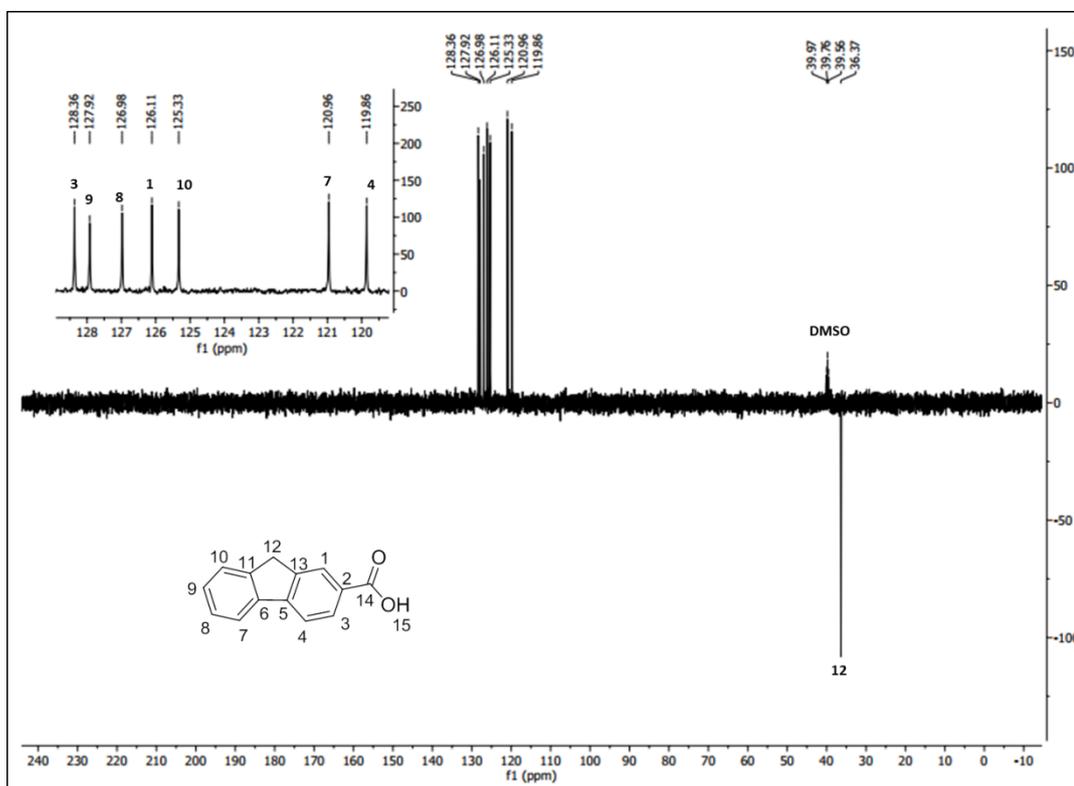
**Espectro 18.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH 8).



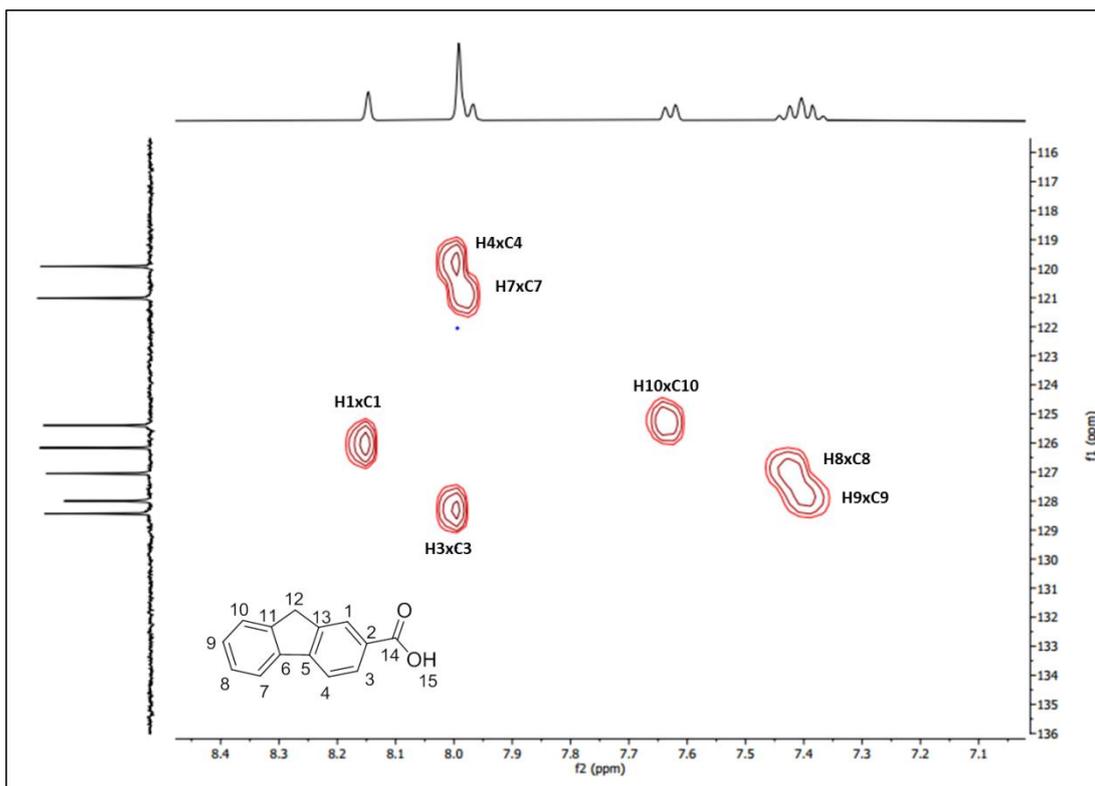
**Espectro 18.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH 8), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



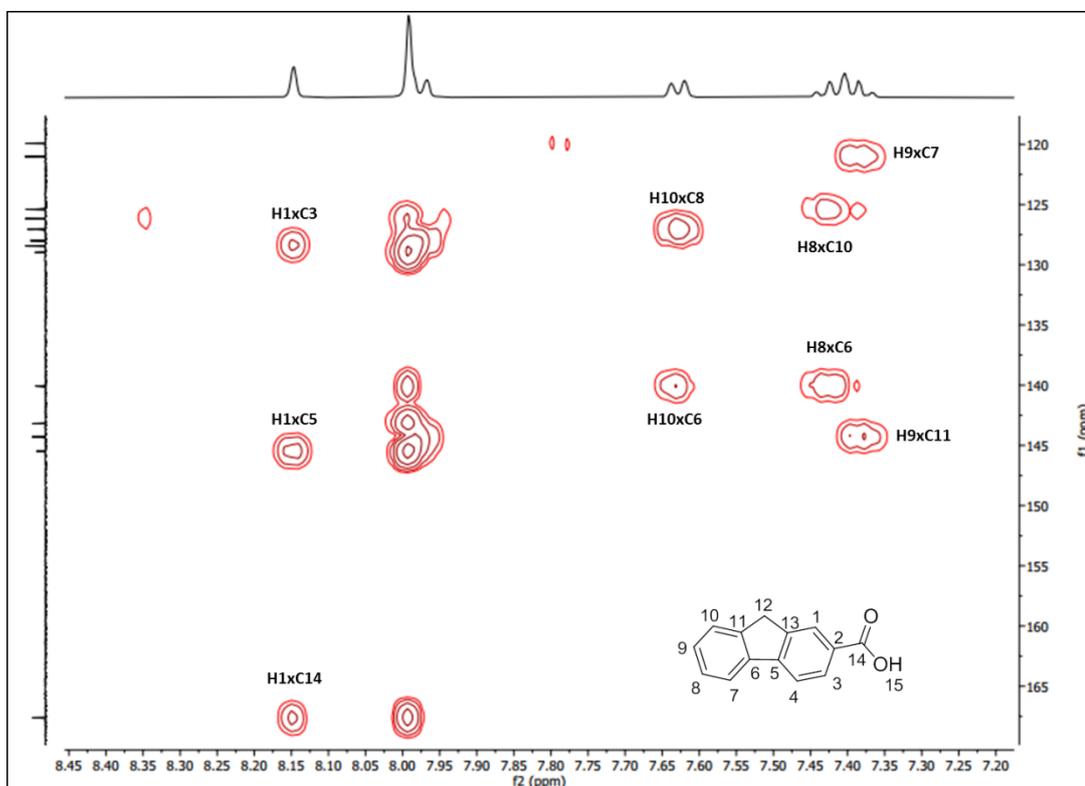
**Espectro 18.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH 8), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



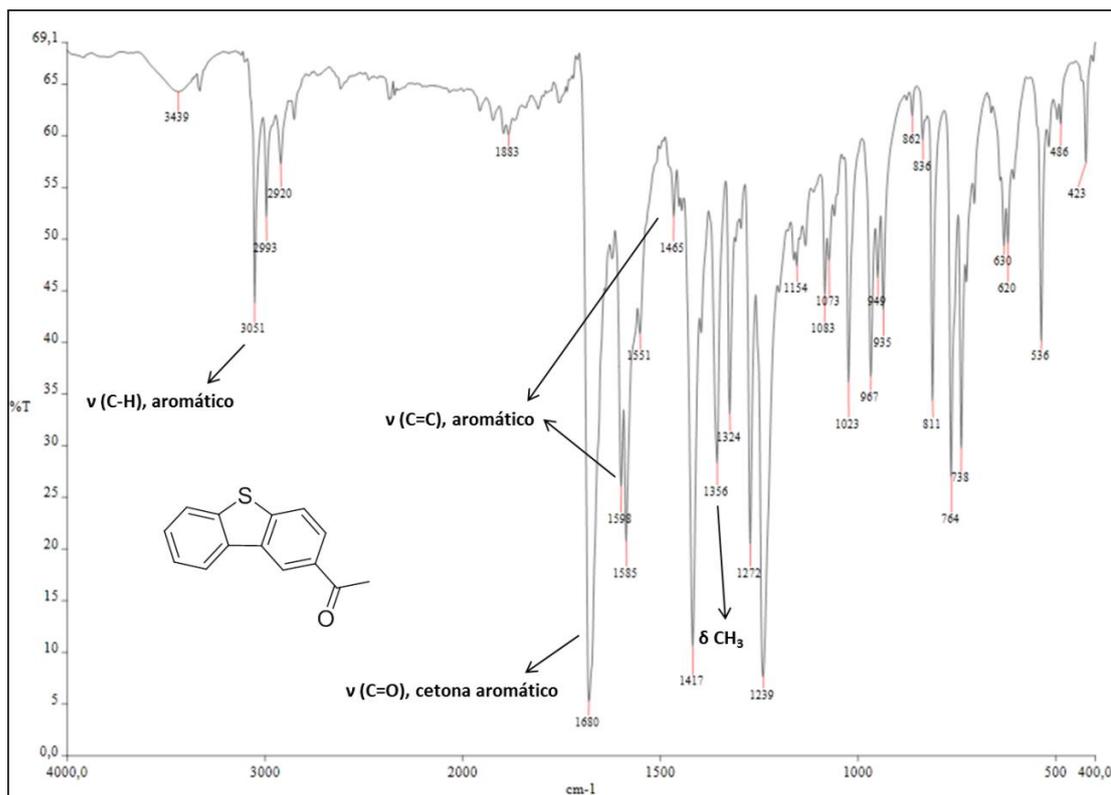
**Espectro 18.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, DMSO) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH 8), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



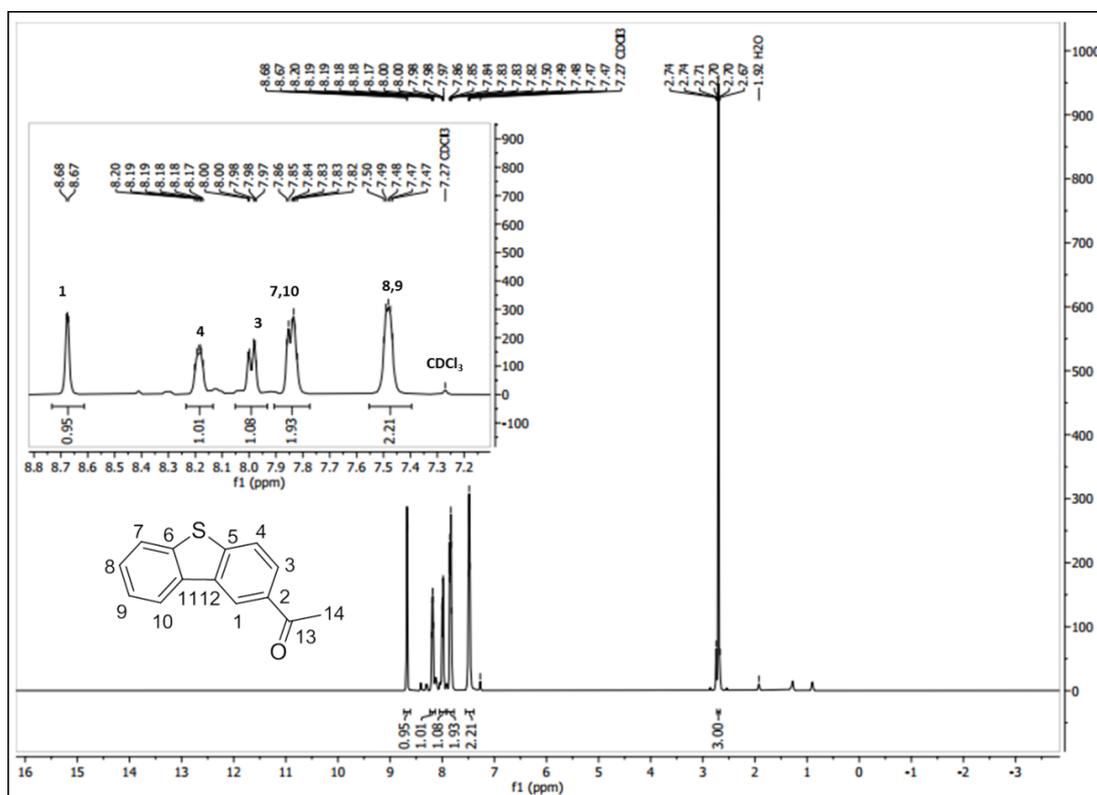
**Espectro 18.f:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH **8**) com expansão na região aromática.



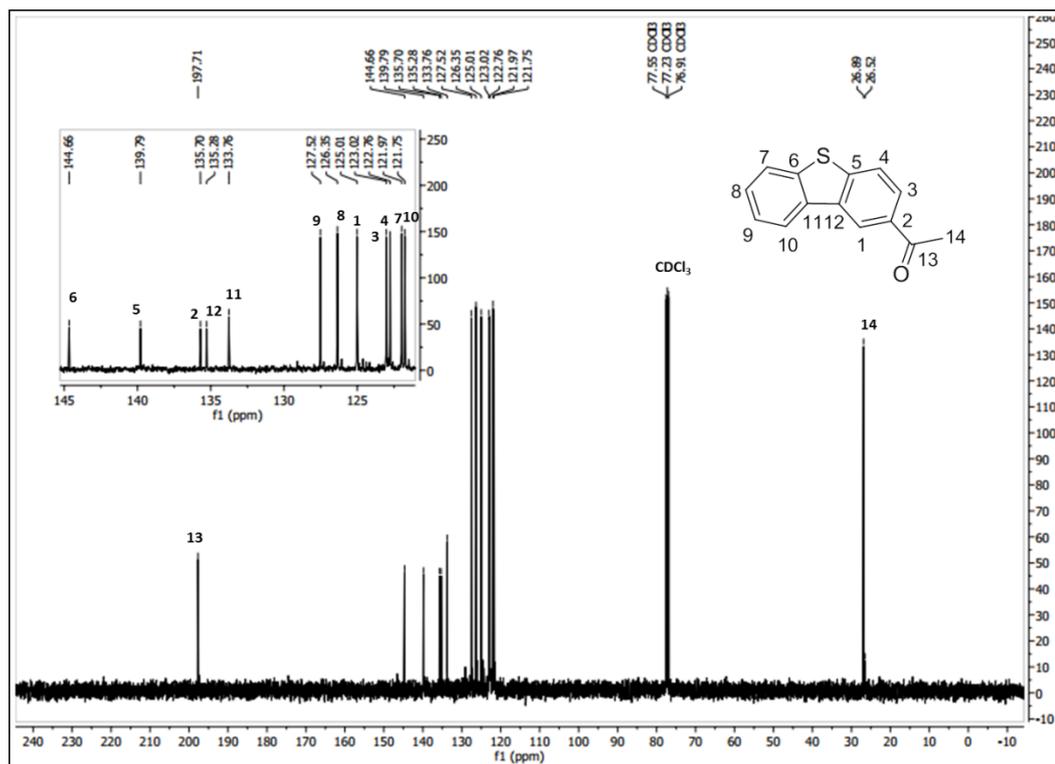
**Espectro 18.f:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do ácido 9H-fluoreno-2-carboxílico (FLU-COOH **8**), com expansão na região aromática.



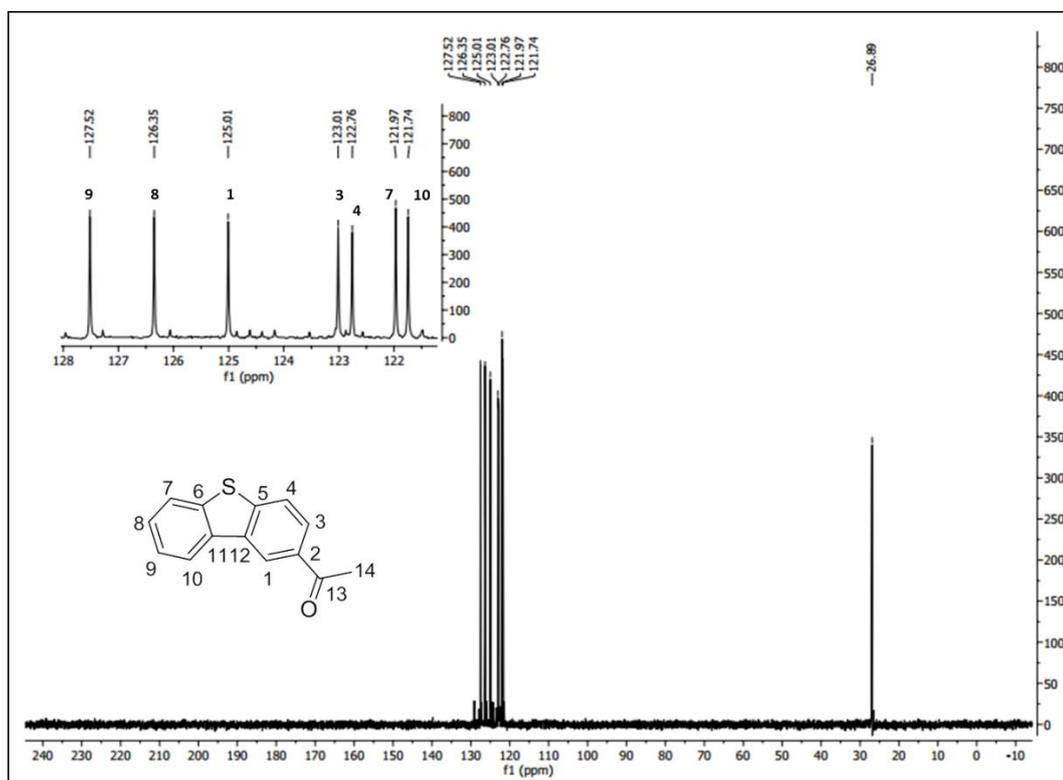
**Spectro 19.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 1-(dibenzo[b,d]tion-2-il)etanona (DBT-COME 9.1).



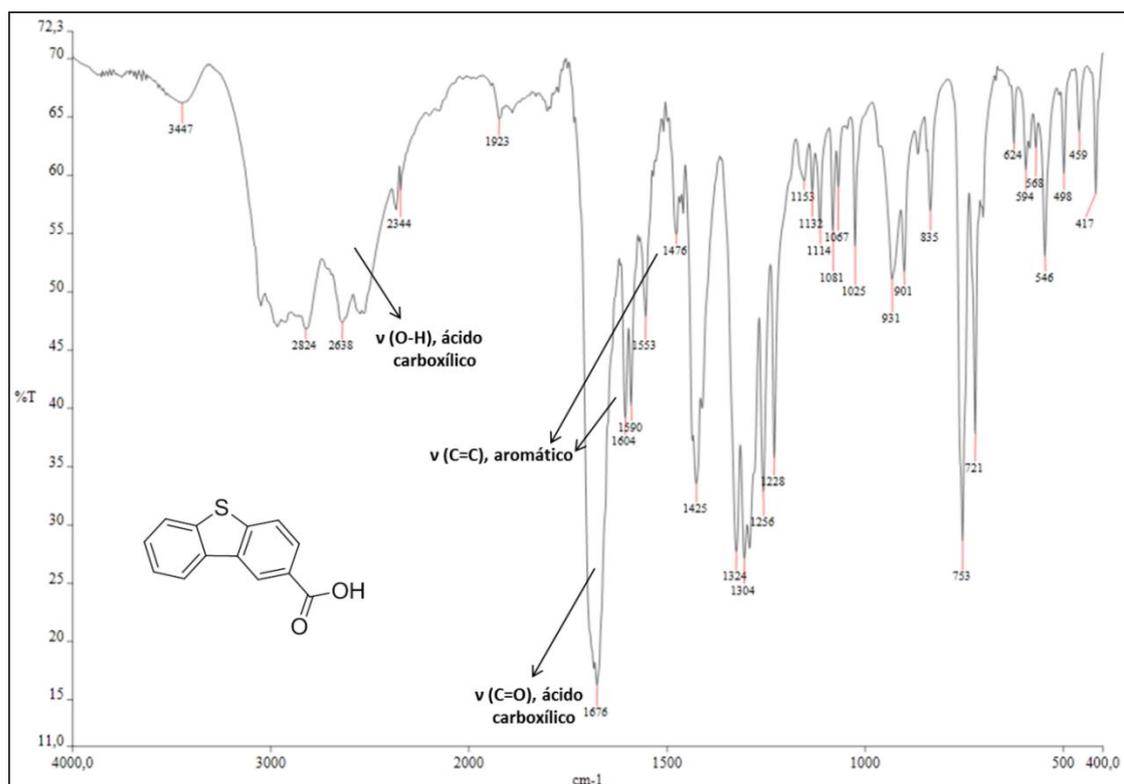
**Spectro 19.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 1-(dibenzo[b,d]tion-2-il)etanona (DBT-COME 9.1), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



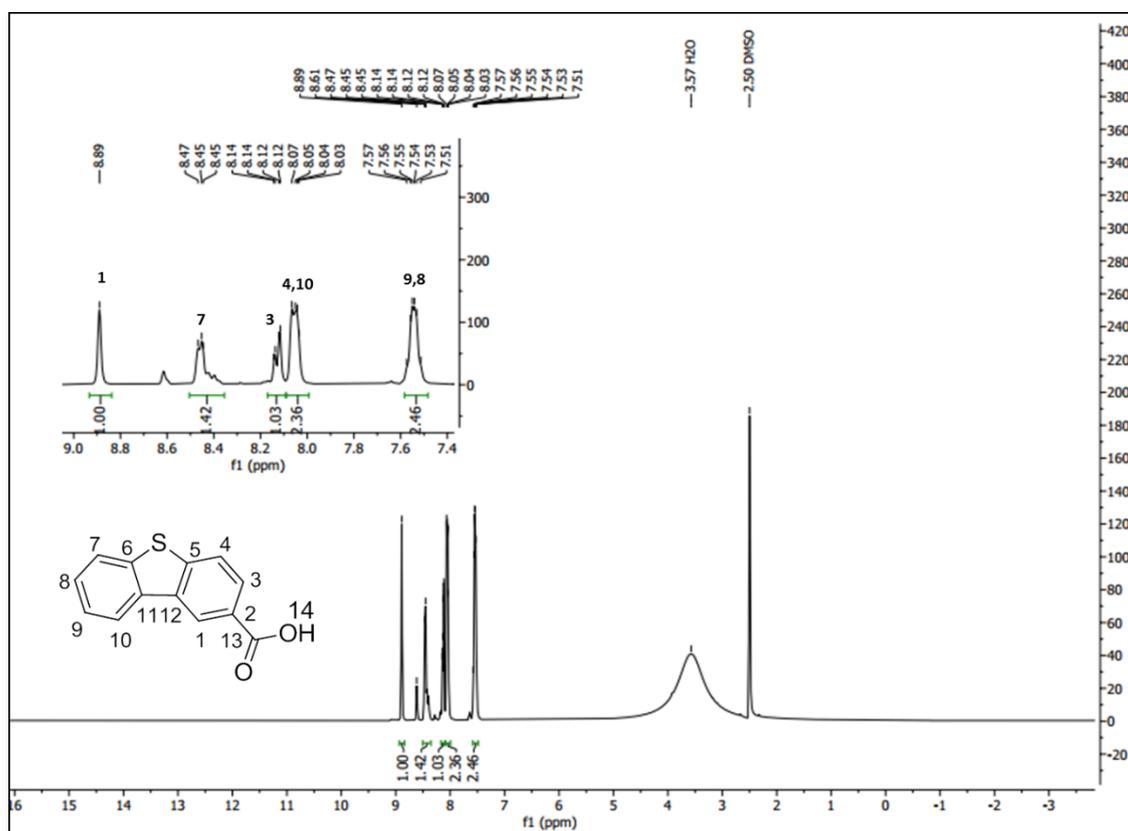
**Espectro 19.c:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 1-(dibenz[b,d]tion-2-il)etanona (DBT-COMe 9.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



**Espectro 19.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do 1-(dibenz[b,d]tion-2-il)etanona (DBT-COMe 9.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.

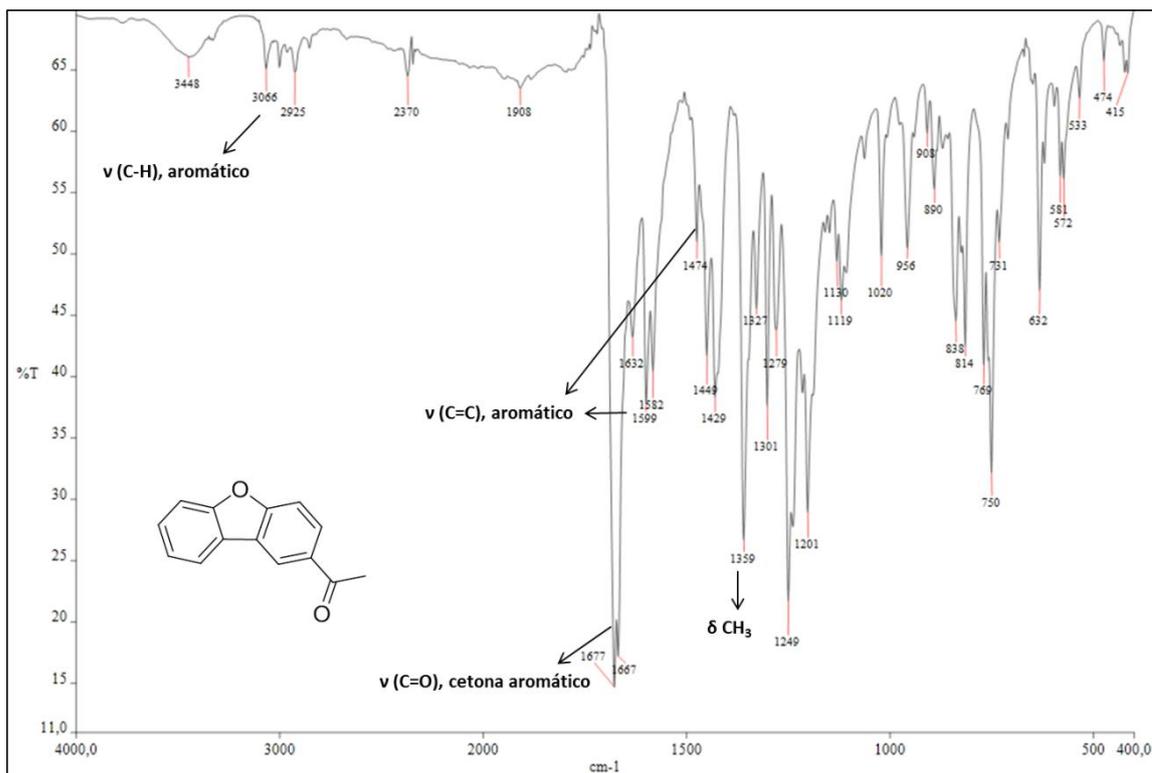


**Espectro 20.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do ácido dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (DBT-COOH 9).

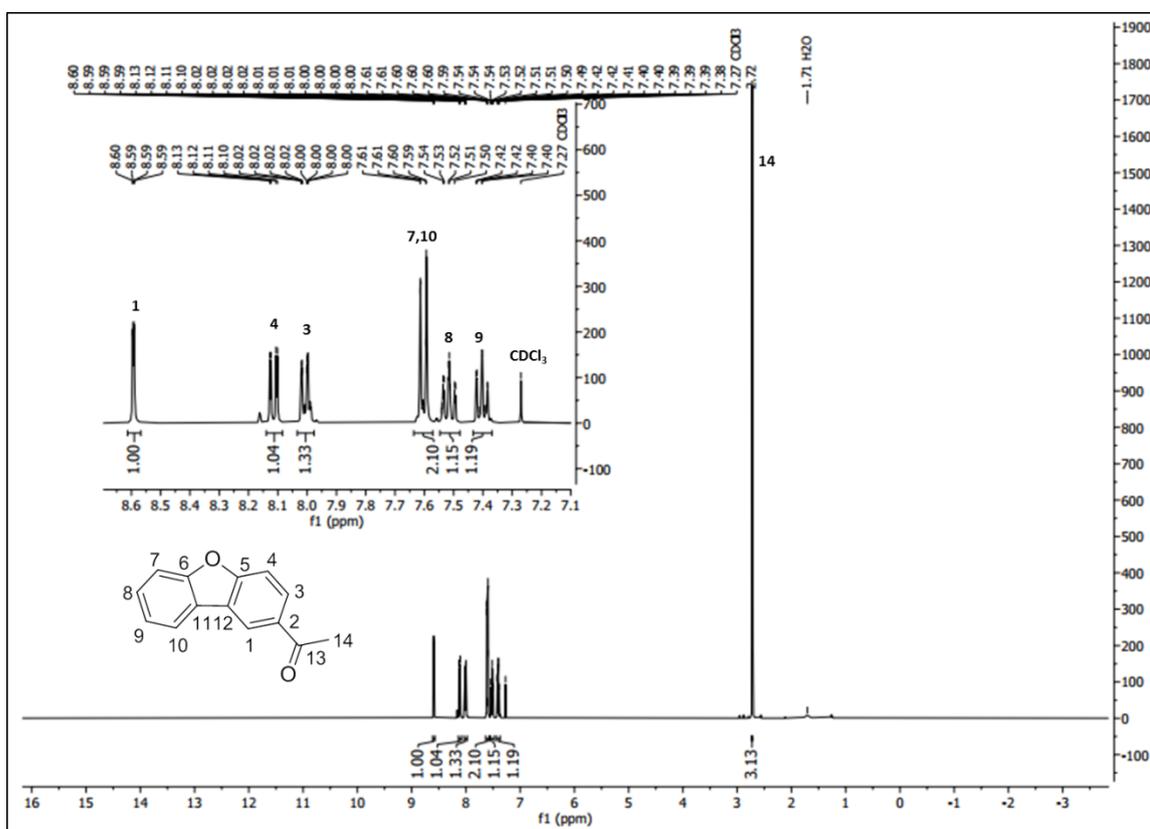


**Espectro 20.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) do dibenzo[b,d]tiofeno-2-carboxílico (DBT-COOH 9), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.

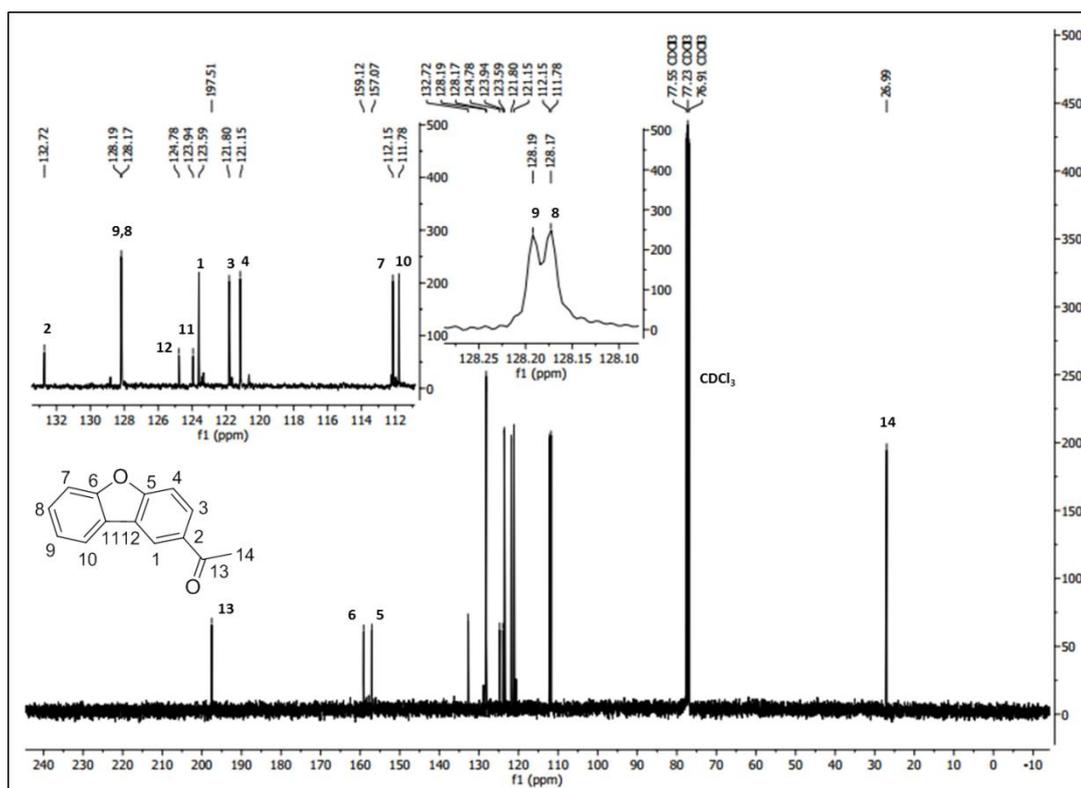




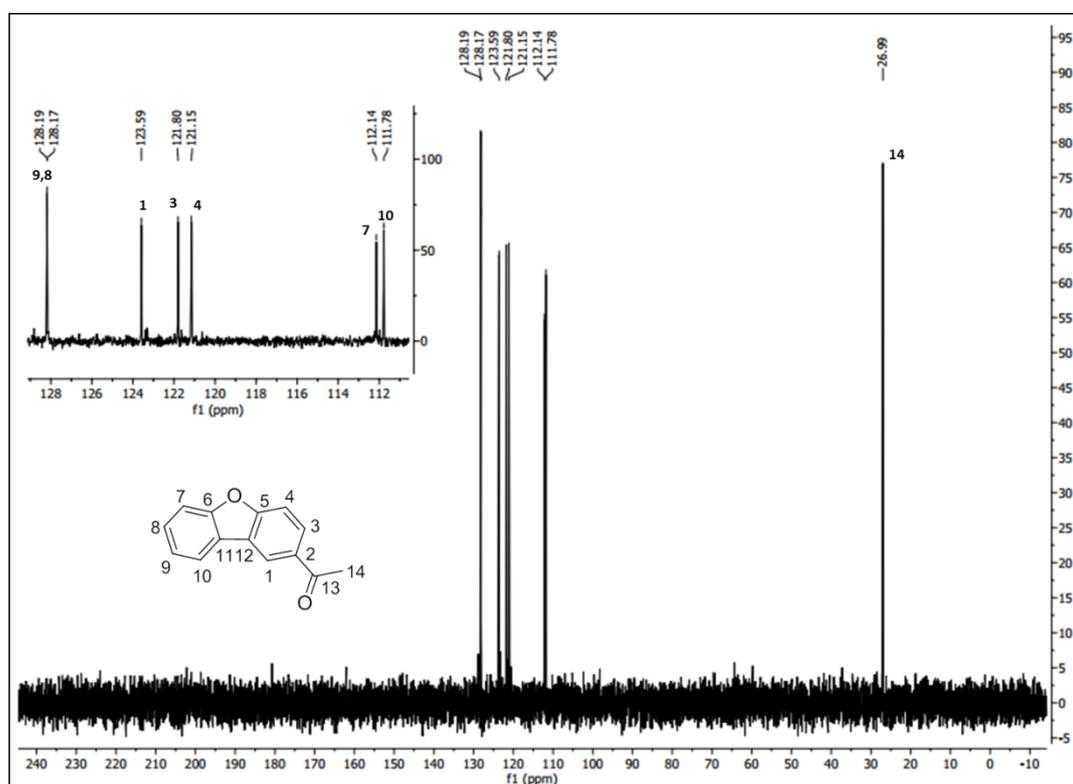
**Espectro 21.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (DBF-COME 10.1).



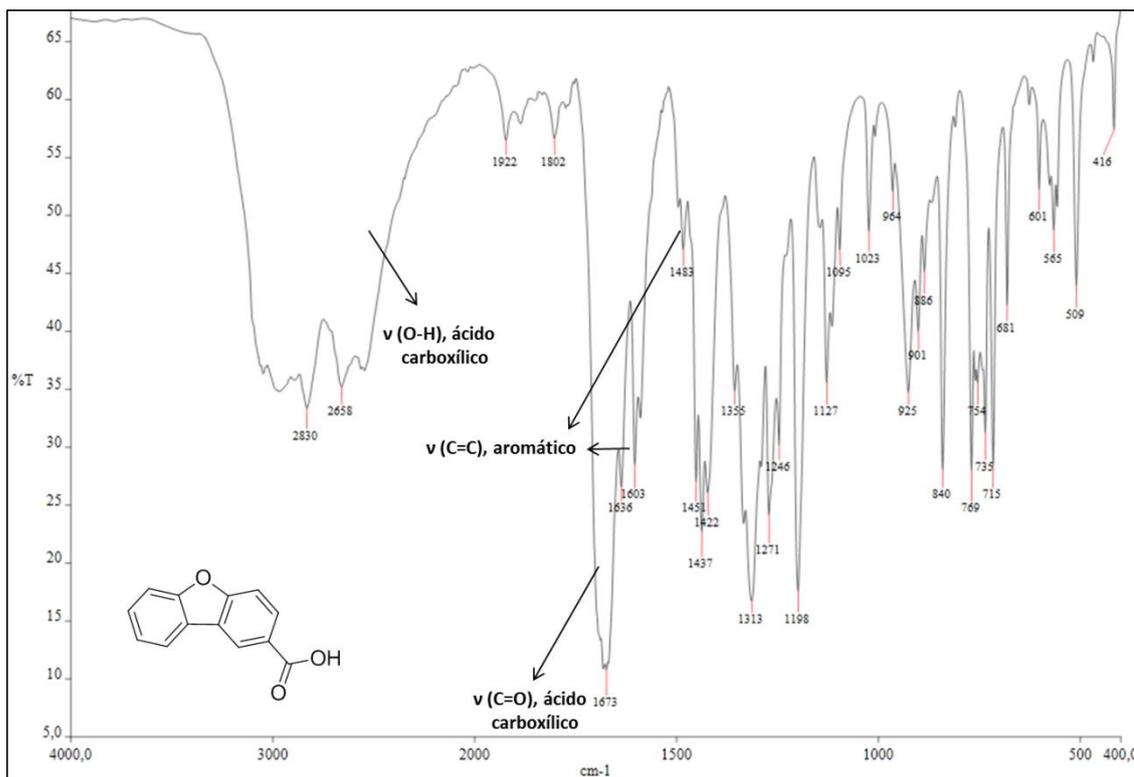
**Espectro 21.b:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (DBF-COME 10.1), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



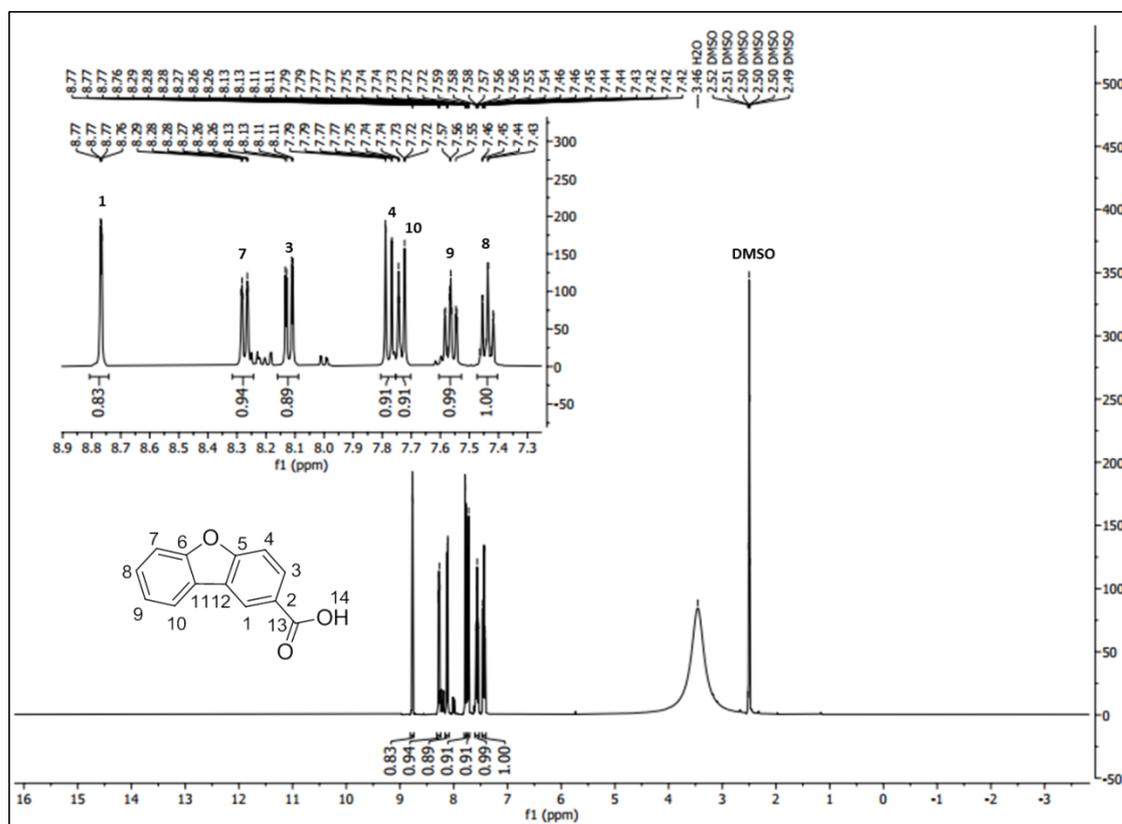
**Espectro 21.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (DBT-COMe 10.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



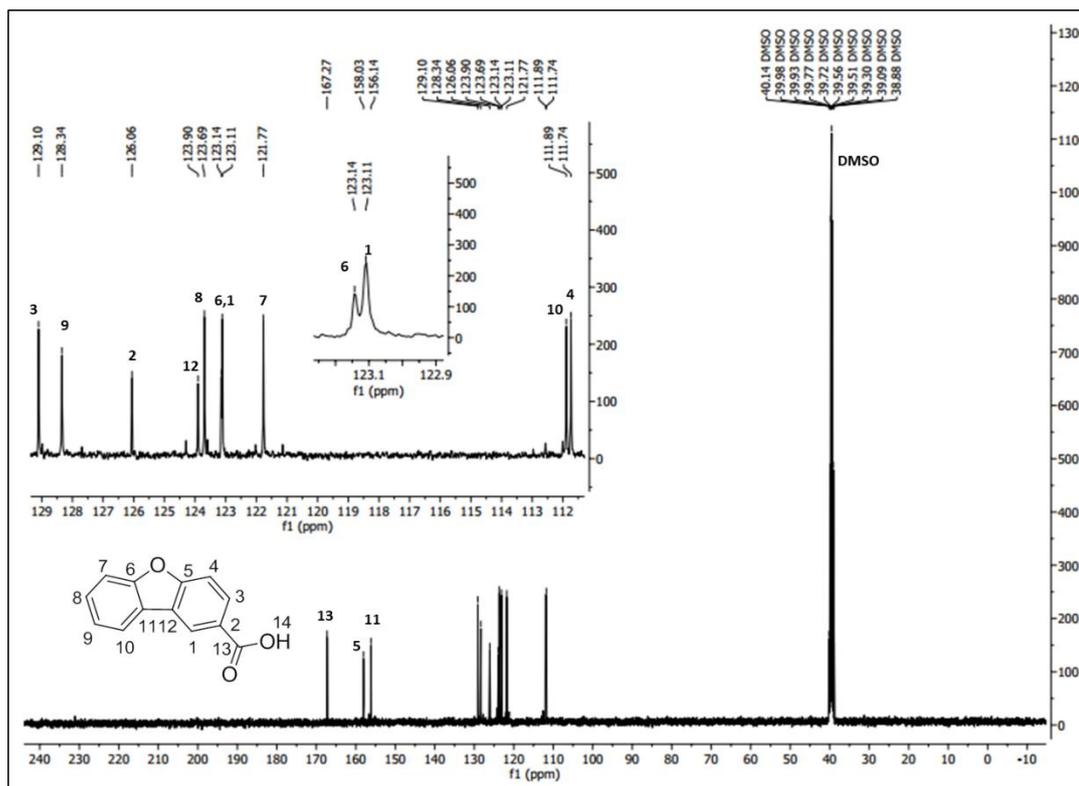
**Espectro 21.d:** Espectro DEPT-135 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do 1-(dibenzo[b,d]furan-2-il)etanona (DBF-COMe 10.1), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



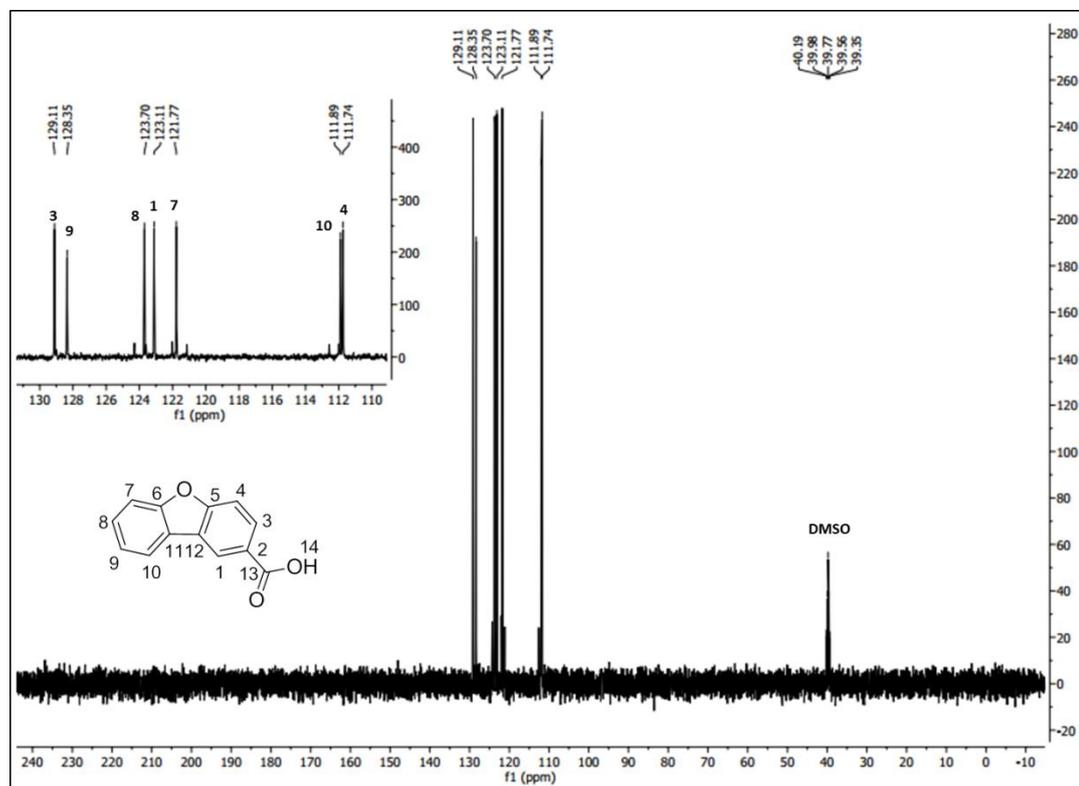
**Espectro 22.a:** Espectro na região do infravermelho (KBr) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (DBF-COOH 10).



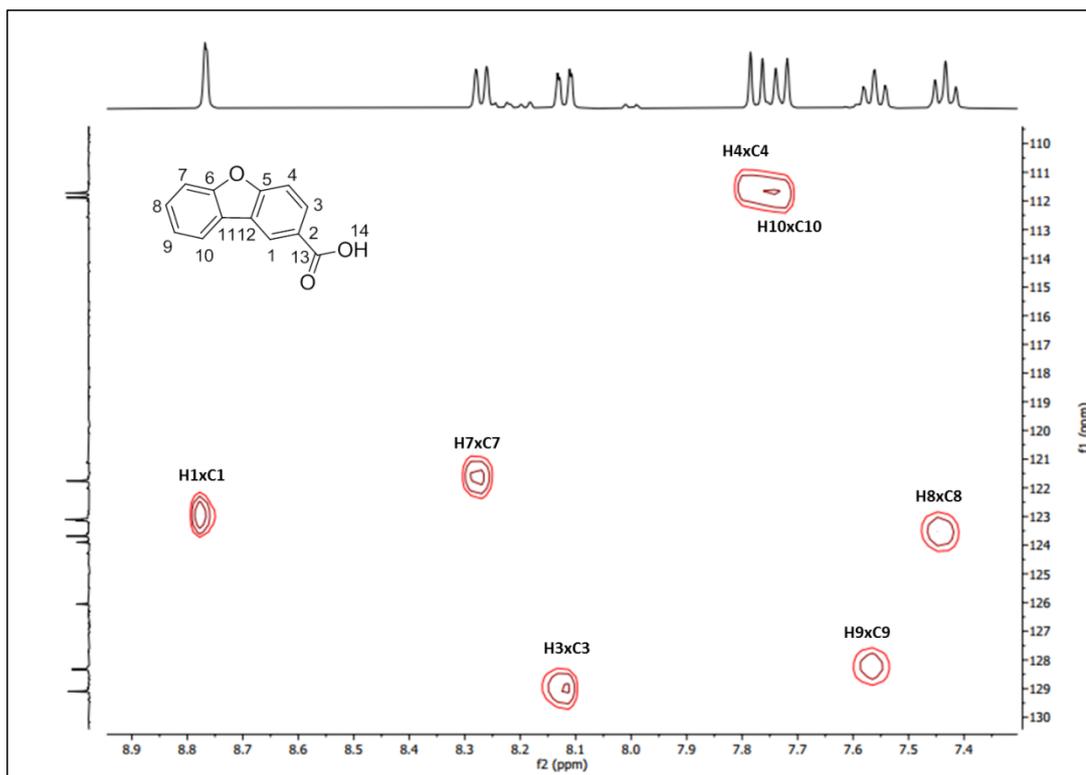
**Espectro 22.b:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (DBF-COOH 10), com expansão na região dos hidrogênios aromáticos.



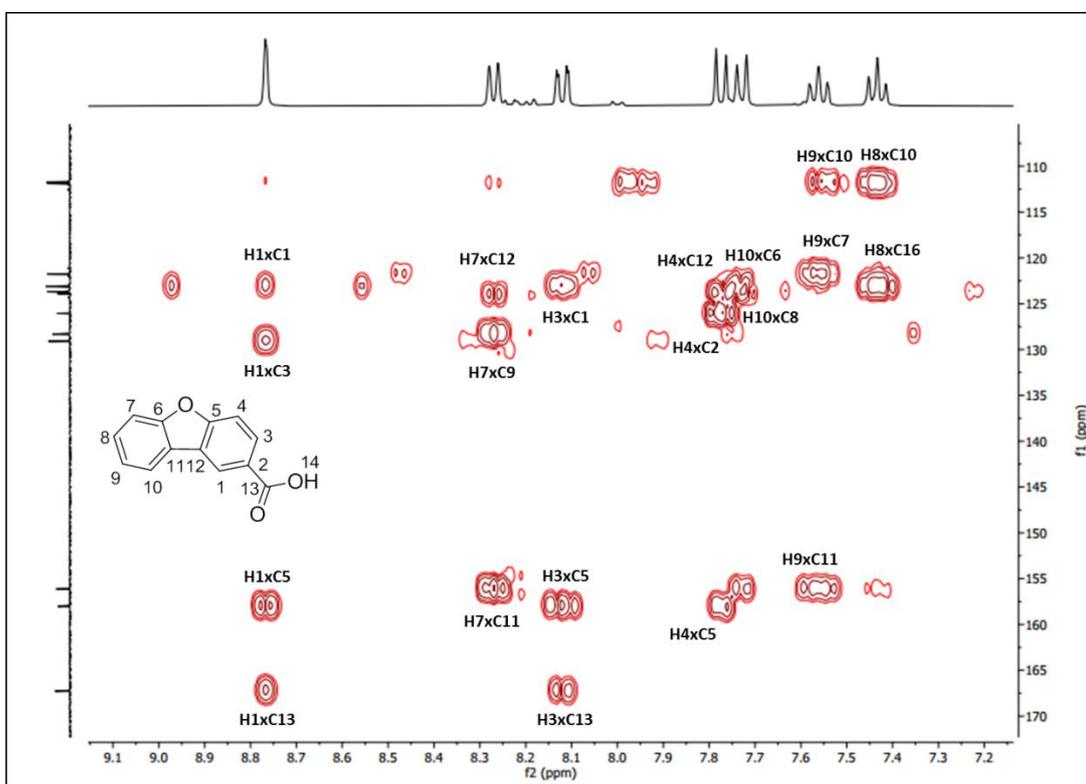
**Espectro 22.c:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (DBF-COOH 10), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



**Espectro 22.d:** Espectro DEPT-135 (400 MHz, DMSO) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (DBF-COOH 10), com expansão na região dos carbonos aromáticos.



**Espectro 22.e:** Mapa de contorno HSQC (400 MHz, DMSO) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**DBF-COOH 10**), com expansão na região aromática.



**Espectro 22.f:** Mapa de contorno HMBC (400 MHz, DMSO) do ácido dibenzo[b,d]furano-2-carboxílico (**DBF-COOH 10**), com expansão na região aromática.