

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Marina de Ávila Costa

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FLUORÓFOROS EMISSORES NO  
INFRAVERMELHO BASEADOS EM SISTEMAS HÍBRIDOS MOLECULARES  
DOADOR-ACEPTOR (D-A)**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ 1.345  
T. 613

Marina de Ávila Costa

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FLUORÓFOROS EMISSORES NO INFRAVERMELHO  
BASEADOS EM SISTEMAS HÍBRIDOS MOLECULARES DOADOR-ACCEPTOR (D-A)**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química Orgânica.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

C837d Costa, Marina de Ávila  
2019 Desenvolvimento de novos fluoróforos emissores no  
T infravermelho baseados em sistemas híbridos  
moleculares doador-aceptor (D-A) [manuscrito] / Marina  
de Ávila Costa. 2019.  
[xiv], 114 f. : il.

Orientador: Claudio Luis Donnici.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química orgânica - Teses 2. Diodos emissores de  
luz - Teses 3. Complexos doadores receptores de elétrons  
- Teses 4. Tiofenos - Teses 5. Compostos aromáticos -  
Espectros - Teses 6. Copolímeros - Teses 7.  
Polimerização - Teses 8. Espectroscopia de emissão -  
Teses 9. Cristalografia de raio X - Teses I. Donnici,  
Claudio Luis, Orientador II. Título.

CDU 043

**'Desenvolvimento de Novos Fluoróforos Emissores no Infravermelho Baseados em Sistemas Híbridos Moleculares Doador - Aceptor (D-A)''**

**Marina de Ávila Costa**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador  
UFMG



Prof. Hans Viertler  
USP



Prof. Claudinei Rezende Calado  
CEFET-MG



Profa. Mariana Ramos de Almeida  
UFMG



Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Belo Horizonte, 10 de maio de 2019.

## **Agradecimentos**

Mais um importante ciclo da minha vida está sendo finalizado e a conquista do título de Doutora em Química envolve as pessoas com quem compartilhei a minha vida, o meu dia-a-dia e o meu trabalho; e por isso eu agradeço a Deus por me guiar e conduzir meus caminhos para que eu encontrasse pessoas especiais que me ajudaram a crescer, amadurecer, aprender e a amar.

Agradeço aos meus queridos e amados pais, Geraldo e Creusa, os melhores que eu poderia ter. Vocês me proporcionaram a melhor educação que escola nenhuma vai ser capaz de superar. Agradeço pelo amor, educação e pelo apoio e torcida em todas as minhas decisões.

Aos meus lindos irmãos, Guilherme e Gabriel, homens da minha vida!!! Agradeço pelo amor, carinho e todo apoio. Por me fazerem lembrar todos os dias a importância da família, por me ensinarem o valor da união e nunca me deixarem sentir só.

Ao meu companheiro de vida, Guilherme, agradeço por acreditar em mim mais do que eu mesma. A sua certeza de que eu venceria essa etapa me convenceu que eu realmente seria capaz, e aqui estou eu, enfim Doutora.

Agradeço ao Prof. Dr. Claudio Luis Donnici por ser um professor exemplar, no encargo de sua profissão me ensinou ciência e sobre viver. Sem você com certeza esse ciclo não estaria se fechando, o meu título não seria tão merecido e minha vida profissional tão influenciada. Obrigada por me tornar mais persistente, tolerante, confiante e principalmente mais Humana.

Aos colegas de profissão que se tornaram amigos: Larissa, Carol, JulianaS, Reginaldo, Hércio e Alexandre agradeço por tornar os meus dias mais leves. Deus me presentou com vocês para que os desafios e as dificuldades diárias fossem superadas com muita Química, mas principalmente com muito companheirismo e alegria, sentirei muita falta de vocês.

Não tenho nem palavras para agradecer ao Cabral, portanto me limitarei a dizer o quanto sua alegria e alto astral são contagiantes. A sua amizade fez com que o desenvolvimento desse projeto fosse mais fácil, ao seu lado parece não existir problemas.

Agradeço as companheiras de sempre Aninha e Luiza, vocês parecem ter me acompanhado desde outras vidas e espero que nas voltas desse mundo os nossos caminhos sempre se cruzem.

Por fim, agradeço ao Departamento de Química - UFMG e todos os seus funcionários. A CNPq pelo apoio financeiro.

## Sumário

Lista de abreviações.....	iv
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	viii
Apresentação.....	xiv
Resumo.....	x
Abstract.....	xii
1. Introdução e Contextualização Geral do Tema.....	1
1.1. Luminescência e Fluorescência.....	1
1.2. Eletroluminescência.....	5
1.3. Semicondutores orgânicos – Tiofenos e politiofenos.....	7
1.4. Sistemas híbridos conjugados D-A aplicados a agentes luminescentes: (poli-)tiofenos, fluoreno derivados, imidas e perilênos.....	12
1.5. Fluorescência na região do Infravermelho Próximo “ <i>Near Infrared (NIR) emitters</i> ”.....	23
2. Justificativa e Relevância do Trabalho, Metas e Objetivos.....	29
2.1. Justificativa e relevância.....	29
2.2. Objetivos Gerais.....	30
2.3. Objetivos específicos e Metodologias.....	30
3. Apresentação e discussão dos resultados.....	34
3.1. Preparação das unidades elétron-doadoras (NAr <sub>2</sub> ,D) - amino-aromáticas.....	34
3.1.1. Síntese dos precursores nitro-aromáticos 1.2 e 2.2.....	34
3.1.2. Obtenção da sub-unidade elétron doadora (D): 2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2) a partir da redução dos nitro derivados.....	38
3.2. Obtenção do sistema híbrido molecular A-D (Ar <sub>1</sub> C=O-NAr <sub>2</sub> , 5-7a,b): Amidas-tiofênicos β-substituídas.....	39
3.2.1. Eletrosíntese direta dos copolímeros Poli-(3-TfCONHAr) <sub>m</sub> -co-Poli(EDOT) <sub>n</sub> baseados no sistema D-A.....	42
3.2.1.1. Obtenção dos copolímeros PTfCO-2FLU-co-PEDOT, PTfCO-2DBF-co-PEDOT e PTfCO-2NFT-co-PEDOT.....	44
3.2.2. Caracterização dos copolímeros.....	44
3.2.2.1. Caracterização eletroquímica dos copolímeros PTfCO-2FLU-co-PEDOT, PTfCO-2DBF-co-PEDOT e PTfCO-2NFT-co-PEDOT.....	45
3.2.2.2. Caracterização estrutural dos copolímeros.....	48
3.2.2.3. Caracterização óptica dos copolímeros.....	52
3.2.2.4. Espectroeletróquímica.....	54

3.3.	Obtenção dos híbridos moleculares ternários (A-D-A) - Derivados tiofênicos carbodiimídicos	57
3.3.1.	Preparação do anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (1)	58
3.3.2.	Preparação dos precursores mono-carboxílico-mono-amidas 9.1 e 10.1 dos derivados tiofênico- imídicos	59
3.3.3.	Obtenção de derivados N-aril-dicarbóxi-imidas 9 e 10	63
3.3.3.1.	Estudos experimentais de fotoluminescência	66
3.3.3.2.	Estudos teóricos das propriedades fotofísicas dos derivados N-aril-imidas	68
3.3.3.3.	Tentativa de obtenção dos polímeros Poli-3,4-Tf(CO) <sub>2</sub> Nar e copolímeros Poli-(3,4-Tf(CO) <sub>2</sub> NAr) <sub>m</sub> -co-Poli(EDOT) <sub>n</sub>	69
3.4.	Obtenção dos híbridos moleculares binários D-A (mono-esquaramidas) e híbridos moleculares ternários D-A-D (bis-esquaramidas)	70
3.4.1.	Estrutura cristalina de mono-2-naftil-esquaramida 13 e bis-2-naftil-esquaramida 14	77
3.4.1.1.	Resultados de cristalografia de raios X de mono-2-naftila squaramide SQ-NPh1	78
3.4.1.2.	Discussão da estrutura cristalina da bis-2-naftil esquaramida 14	81
3.4.1.3.	Análise termogravimétrica	83
3.4.1.4.	Estudos fotoluminescentes dos derivados esquaramídicos	83
4.	Parte Experimental	86
4.1.	Materiais e métodos	86
4.2.	Obtenção dos precursores amino derivados fluorescentes elétron-doadores (D) 2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2)	87
4.2.1.	Preparação de 2-nitrofluoreno (1.2) [182]	87
4.2.2.	Preparação de 2-nitrodibenzofurano (2.2) [188]	88
4.2.3.	Procedimento Geral de redução de nitro-aromáticos [182]	89
4.3.	Obtenção de híbridos moleculares D-A - amidas tiofênicas β-substituídas	90
4.3.1.	Procedimento geral de obtenção das amidas tiofênicas β-substituídas [56,196,197]	90
4.3.2.	Copolimerização das amidas tiofênicas β-substituídas com EDOT[56,216]	92
4.3.3.	Medida dos potenciais de oxidação dos monômeros	92
4.3.4.	Obtenção dos Copolímeros via eletroquímica	92
4.3.5.	Caracterização eletroquímica dos copolímeros	93
4.3.6.	Caracterização espectroeletroquímica	93
4.3.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	93
4.4.	Rota sintética geral para obtenção dos híbridos moleculares A-D-A carbodiimídicos 9 e 10	94
4.4.1.	Preparação de anidrido 3,4 dicarboxitiofeno ou 1H,3H-tieno-[3,4-c]-furan-1,3-diona (8)[217]	94
4.4.2.	Preparação dos precursores monocarboxi-monoamida 9.1 e 10.1 [104,129,256,257]	95

4.4.3.	Obtenção dos derivados carbodiímidicos 9 e 10 [104,129,256,257].....	96
4.4.3.1.	Tentativa de polimerização dos derivados carbodiímidicos [66,258] .....	97
4.5.	Rota sintética utilizada para síntese dos derivados mono – (D-A,13) e bis-esquaramídicos (D-A-D, 14) .....	97
4.5.1.	Preparação do 3,4-Dimetoxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (12) .....	98
4.5.2.	Obtenção de 3-Metoxi-4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (13) .....	98
4.5.3.	Obtenção de bis-3,4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (14) .....	98
5.	Conclusões.....	99
6.	Referências .....	101
a)	Discussão detalhada sobre regioseletividade de nitrações .....	165
b)	Voltamogramas obtidos para medidas dos potenciais de oxidação dos monômeros	168
d)	Imagens adicionais das Micrografias Eletrônicas de Varredura dos copolímeros.....	169
e)	Descrição de tentativas experimentais para obtenção de derivados do ácido esquárico	171

Anexo 1. Espectros obtidos para caracterização dos compostos investigados

Anexo 2. Material suplementar:

- a) Discussão detalhada sobre regioseletividade de nitrações
- b) Voltamogramas obtidos para medidas dos potenciais de oxidação dos monômeros
- c) Voltamogramas cíclicos para **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d) em diferentes velocidades de varredura. Et=Ec=Pt, Er=Ag. Solução de nitrobenzeno com 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>
- d) Imagens adicionais das Micrografias Eletrônicas de Varredura dos copolímeros
- e) Descrição de tentativas experimentais para obtenção de derivados do ácido esquárico.



## Lista de abreviações

$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda máximo de absorção
$\lambda_{\text{exc}}$	Comprimento de onda de excitação
$\delta$	Deslocamento químico relativo ao tetrametilsilano
ACN	Acetonitrila
Ar	Aromático
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CE	Contra eletrodo
CO ou C=O	Carbonila
D-A	Sistema híbrido doador-aceptor
DFT	Teoria do funcional da densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
DTG	Termogravimetria derivada
ER	Eletrodo de referência
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
Eg	Diferença de energia entre os orbitais LUMO e HOMO (“ <i>gap</i> ” ou lacuna de energia)
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
ET	Eletrodo de trabalho
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
HOMO	Orbital molecular de maior energia completamente preenchido ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
IV	Infravermelho
LABSTOP	LABoratory of Synthesis and Tailoring of OPtoelectrochemical molecular devices
LUMO	Primeiro Orbital Molecular Desocupado ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MHz	Megahertz
NIRF	Fluorescência no infravermelho ( <i>Near InfraRed Fluorescence</i> )
NIR	Infravermelho próximo ( <i>Near InfraRed</i> )
nm	nanômetros
OLED	Diodo emissor de luz orgânico ( <i>Organic light-emitting diode</i> )
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PF	Ponto de Fusão
ppm	Parte por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
SQ	Esquarato
Tf	Tiofeno
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
VC	Voltametria cíclica

## Índice de Figuras

Figura 1: Classificações das interações matéria-luz.....	1
Figura 2: Diagrama de Jablonski ou Perrin-Jablonski adaptado da referência [11].....	2
Figura 3: Estruturas de agentes fluorescentes clássicos (fluoresceína, fluoresceína isotiocianato –FITC-, rodamina), mais recentes como “BODIPY” e cianinas; unidades moleculares de alta fluorescência...	4
Figura 4: Diagramas de fenômenos de fotoluminescência, eletroluminescência (setas cheias: processo radiativo, setas tracejadas: processo não radiativo).....	5
Figura 5: Telas ultrafinas de televisão e materiais luminescentes extremamente finos e flexíveis [44].	7
Figura 6: Representação dos orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos adjacentes [58].	8
Figura 7: Diagramas de níveis de energia para o etileno (a), 1,3-butadieno (b), oligômero conjugado (c) e polímero conjugado (d) [59].	8
Figura 8: Estruturas químicas dos principais polímeros $\pi$ conjugados utilizados.....	10
Figura 9: Estrutura de politiofenos e cores eletrocromicas azuis, verdes e vermelhas obtidas [76–78].	10
Figura 10: Politiofenos específicos oxigenados que emitem cores vermelha e laranja [79].	11
Figura 11: Esquema de planejamento de estrutura molecular para moléculas D-A [96].	12
Figura 12: Sistemas D-A altamente coplanares descritos na literatura.	13
Figura 13: Derivados D-A obtidos a partir de blocos doadores e blocos aceptores e seus respectivos espectros de fotoluminescência legendado pelas colorações de suas estruturas químicas.	14
Figura 14: Esquema do mecanismo para polimerização química ou eletroquímica do tiofeno [66].	14
Figura 15: Rota sintética para obtenção de sistemas D-A [104].	15
Figura 16: (a) Polimerização de material na presença de derivados tiofênicos (b) Formação de polímero com sistema D-A “ <i>in situ</i> ”	15
Figura 17: Copolímeros tiofênicos com promissora aplicação fotovoltaica obtidos via acoplamento de Suzuki [109].	16
Figura 18: Estruturas de dicetopirrolpirrol-tiofeno substituídos. (a) dicetopirrolpirrol-tiofeno-etileno-tiofeno (b) dicetopirrolpirrol-tiofeno-butadieno-tiofeno [53].	17
Figura 19: Tiofenos funcionalizados com anéis heterocíclicos fundidos	17
Figura 20: Copolímeros obtidos com diferentes concentrações dos comônmeros carbazolicos e EDOT	18
Figura 21: Derivados tiofênicos substituídos com o fluoreno.	18
Figura 22: Copolimerização entre monômeros do tiofeno elétron-doadore (D-MOT) e grupos elétron-aceptor (A-TM, TE, TCA) gerando os copolímeros PMOT-co-PTM, PMOT-co-PTE e PMOT-co-PTCA.	19
Figura 23: Copolimerização entre monômeros do tiofeno com grupos elétron-doadores (EDOT) e grupos elétron-aceptores.	20
Figura 24: Sub-unidade elétron-aceptora tipo N-alquil-imida tiofênica.	20

Figura 25: (a) Estruturas químicas de polímeros semi-condutores ditiofeno-imidas e tiofeno-imidas obtidos via sistema D-A. (b) Preparação de polímeros tiofênicos a partir da reação de acoplamento de Stille [117].....	21
Figura 26: (a) Estrutura geral dos derivados perilênicos. (b) Estrutura de derivados perilênicos de alta eficiência. ....	21
Figura 27: Estruturas de derivados tiofênicos carboxamidas-substituídas monoméricos e poliméricos promissores. ....	22
Figura 28: Exemplos de usos de diversos fluoróforos para obtenção de imagens celulares por microscopia de fluorescência: a) imagem do núcleo, $\lambda_{ex} = 800$ nm, $\lambda_{em} = 410$ nm; b) imagem de microtúbulos, $\lambda_{ex} = 488$ nm, $\lambda_{em} = 500-530$ nm; c) imagem de Golgi, $\lambda_{ex} = 432$ nm, $\lambda_{em} = 555-565$ nm; d) imagem de fibras de estresse celular, $\lambda_{ex} = 568$ nm, $\lambda_{em} = 580-620$ nm; e) imagem de mitocôndria celular, $\lambda_{ex} = 637$ nm, $\lambda_{em} = 660$ nm [135].....	23
Figura 29: Estruturas de corantes que absorvem e/ou emitem no NIR .....	24
Figura 30: Estrutura geral do ácido esquárico e seus derivados nitrogenados.....	25
Figura 31: Derivados esquaraínicos emissores no infravermelho próximo. ....	26
Figura 32: (a) Estrutura dos derivados esquaramídicos com diferentes fluoróforos (b) espectros de emissão obtidos para os derivados sintetizados (c) Imagens de microscopia de fluorescência de células HeLa incubadas com esquaramidas ( $\lambda_{exc} = 405$ .....	27
Figura 33: Derivados esquaraínicos – sistemas híbridos moleculares D-A-D.....	28
Figura 34: Rota sintética para obtenção das tiofeno- <i>beta</i> -carboxamidas (5-7a,b) .....	30
Figura 35: Estrutura geral dos homopolímeros derivados das amidas $\beta$ -substituídas (3-TfCO-NHAr <sub>2</sub> ). .....	31
Figura 36: Estrutura geral dos copolímeros obtidos entre as amidas $\beta$ -substituídas (3-TfCO-NHAr <sub>2</sub> ) e o EDOT. ....	31
Figura 37: Rota sintética para obtenção das tiofeno-N-aril-imidas 9 e 10.....	32
Figura 38: Estrutura geral de poli-tiofenos derivados das N-aril-imidas (Tf(CO) <sub>2</sub> NAr <sub>2</sub> ) 9 e 10.....	32
Figura 39: Rota sintética para obtenção das mono- e bis-naftil-esquaramidas 13 e 14.....	33
Figura 40: Velocidades relativas de reação de SEAr nas posições 1-, 2-, 3-, 4- do dibenzofurano.....	35
Figura 41: (a) Dirigência para nitração nas posições 2- e 3- conforme o meio reacional [188], (b) Protonação do DBF e (c) efeito eletrón-doador para dirigência na posição 3-do átomo de oxigênio. .	36
Figura 42: Rota sintética utilizada para obtenção do sistema híbrido molecular Aceptor-doador 5-7a,b .....	40
Figura 43: Voltamograma cíclico da solução de branco – Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 0,1 M / Nitrobenzeno.....	42
Figura 44: Estruturas do PTfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b) e PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c).....	44
Figura 45: Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para PTfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) em solução de solução de nitrobenzeno com 0,1 M de Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> com o PEDOT e PEDOT (d) obtido em solução de acetonitrila com 0,1 M de Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> . Et=Ec=Pt, Er=Ag/ Ag <sup>+</sup> . Velocidade de varredura de 50 mV.s <sup>-1</sup> . ....	45

Figura 46.1: Curvas de $E_{pa}$ em função da velocidade de varredura para os copolímeros PTfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d) Figura 45.2. Curvas de $I_{pa}$ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). .....	47
Figura 47: Espectros obtidos na região do IV para os copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). .....	48
Figura 48: Curvas de TG e DTG para os copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). .....	49
Figura 49: Micrografias dos filmes dos copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). Escala: 2 $\mu$ m. ....	51
Figura 50.1: (a) Espectro de absorção dos copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (azul), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (verde), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (vermelho) PEDOT (roxo). Figura 49.2: (b) Espectros de emissão dos copolímeros TfCO-2FLU-co-PEDOT (azul), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (verde), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (vermelho) PEDOT (roxo). Solução de dimetilsulfóxido $C = 1 \times 10^{-8} \text{ gmol}^{-1}$ . $\lambda_{exc} = \lambda_{abs}$ . .....	52
Figura 51: Espectros de emissão dos filmes <b>TfCO-2FLU-co-PEDOT</b> (vermelho), <b>PTfCO-2DBF-co-PEDOT</b> (azul), <b>PTfCO-2NFT-co-PEDOT</b> (verde) e <b>PEDOT</b> (laranja) – separar figura igual na apresentação.....	53
Figura 52: Espécies eletrogeradas polaron – bipolaron. ....	55
Figura 53: Curvas espectroeletróquímicas obtidas para TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). .....	56
Figura 54: Comparação entre espectros do ácido 3,4-dicarboxitiofeno (8.1) (vermelho) e o anidrido 8 correspondente (azul). .....	59
Figura 55: Espectros de IV comparativos para o precursor mono-amida mono-acido 9.1 (roxo) e N-aril-imida 9 (vermelho). .....	65
Figura 56: Espectros de TG e DTG para (a) N-aril-imida- 9 e (b) N-aril-imida- 10. ....	66
Figura 57: Espectros de absorção comparativos entre (a) 2-aminofluoreno (1) e N-aril-imida correspondente (9) e (b) aminodibenzofurano (2) N-aril-imida dibenzofurânica 10. ....	67
Figura 58: Comparativo de máximo de emissão entre (a) 2-aminofluoreno (1) e N-aril-imida 9, (b) 2-nitrodibenzofurano (2) e N-aril-imida 10. ....	67
Figura 59: Estruturas moleculares das N-aril-imidas utilizadas para submissão dos cálculos. ....	68
Figura 60: Espectros comparativos de absorção experimental e teórico para (a) N-aril-imida 9 e (b) N-aril-imida- 10 .....	69
Figura 61: Espectros comparativos de RAMAN experimental e teórico para (a) N-aril-imida 9 e (b) N-aril-imida- 10 .....	69
Figura 62: Estrutura geral dos polímeros e copolímeros derivados dos monômeros carbodiimídicos 9 e 10 .....	70
Figura 63: Rotas sintéticas para obtenção dos derivados esquáricos. ....	71
Figura 64: Exemplos de 1,3-esquaraínas obtidas pela condensação de Knoevenagel. ....	72
Figura 65: Espectros de infravermelho e Raman (1064 nm) da mono-esquaramida 13 .....	74
Figura 66: Espectros de infravermelho e Raman (1064 nm) da bis-esquaramida 14. ....	75

Figura 67: Representação de Ortep da esquaramida 13. Os elipsóides de deslocamento foram desenhados a um nível de probabilidade de 50%. .....	78
Figura 68: Interações intermoleculares na mono-esquaramida 13 a) interações $\pi$ -stacking, b) ligações de hidrogênio $\text{NH}\cdots\text{O}$ c) arranjo 2D. ....	80
Figura 69: Interação de ligação de hidrogênio $\text{CH}\cdots\text{O}$ no derivado 13 ao longo do eixo $a$ a) $\text{CH}_{(\text{metileno})}\cdots\text{O}$ e b) $\text{CH}_{(\text{metileno})}\cdots\text{O}$ e $\text{CH}_{(\text{naftaleno})}\cdots\text{O}$ .....	80
Figura 70: Gráfico SCHAKAL da molécula SQ-NPh2. Os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são coloridos em cinza escuro, branco, azul e vermelho, respectivamente. ....	81
Figura 71: Ligação de hidrogênio intermolecular entre grupos $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ . ....	82
Figura 72: Imagem de perspectiva visual da molécula bis-esquaramida 14.....	82
Figura 73: Curvas de TG e DTG obtidas para (a) Mono-esquaramida 2-aminonaftil (13) e (b) Bis-esquaramida 2-naftil (14).....	83
Figura 74: (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) espectros de emissão obtidos para os derivados esquaramídicos 13 e 14 em solução de DMSO ( $C = 10^{-8}$ ).....	84
Figura 75: Estruturas de diferentes sistemas D- $\pi$ -A- $\pi$ -D reportados por Wang e colaboradores. No topo da figura apresentam-se a dinâmica de transferência de carga intramolecular e a estrutura de ressonância envolvida no processo. (Figura retirada da referência [250]. ....	85
Figura 76: Estruturas químicas propostas para os copolímeros investigados neste trabalho. ....	92
Figura 77: Amostragem de filmes poliméricos utilizados no MEV .....	93

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Dados de caracterizações obtidos para os compostos nitro-aromáticos 1.2 e 2.2. ....	37
Tabela 2: Dados espectrométricos obtidos para o 2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2). ....	39
Tabela 3: Dados espectrométricos obtidos para os derivados beta-amida-tiofênicos fluorenil (5), dibenzofuranil (6), 2-naftil (7a) e 1-naftil (7b).....	41
Tabela 4: Potencial de oxidação ( $E_{p,a}$ ) dos monômeros EDOT, FLU (5), DBF (6) e 2NFT (7) ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ em nitrobenzeno anidro, vs $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ ) .....	43
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos pelas ciclagens do filme na solução livre de monômeros a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ .....	46
Tabela 6: Parâmetros espectroeletroquímicos obtidos para TfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b), PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c) PEDOT (d). ....	56
Tabela 7: Dados obtidos dos espectros de IV e RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ atribuídos para o anidrido 3,4 dicarboxitiofeno (8) .....	58
Tabela 8: Dados de espectros na região do infravermelho, RMN de $^1\text{H}$ e de $^{13}\text{C}$ e de ESI-MS dos intermediários carboxílicos-amídicos 9.1 e 10.1. ....	61
Tabela 9: Dados espectrométricos obtidos para as N-aril-imidas 9 e 10. ....	64
Tabela 10: Dados espectrométricos obtidos para as esquaramidas 13 e 14. ....	76
Tabela 11: Dados cristalográficos dos compostos 13 e 14.....	77
Tabela 12: Distâncias e ângulos de ligação selecionados para mono-esquaramida 13.....	79
Tabela 13: Geometria de ligação de hidrogênio na mono-esquaramida 13.....	80
Tabela 14: Principais distâncias e ângulos de ligações para a bis-esquaramida 2-naftil (14). ....	81

## Índice de Esquema

Esquema 1: Formação do íon nitrônio.....	35
Esquema 2: Reação de nitração do fluoreno na posição 2-.....	35
Esquema 3: Retrossíntese de obtenção dos derivados imídicos.....	57
Esquema 4: Proposta de mecanismo para obtenção do anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (8) .....	58
Esquema 5: Proposta inicial do mecanismo da reação de condensação entre anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (8) e aminas-aromáticas 1 e 2. ....	60
Esquema 6: Mecanismo de reação para obtenção das N-aril-dicarboxi-imidas 9 e 10 .....	63
Esquema 7: Rota sintética utilizada para preparação de mono-esquaramida 13 e bis-esquaramida 14; possíveis rotas alternativas para obtenção de esquaraínas 11a e para obtenção das esquaramidas via cloreto esquárico 11b. ....	73
Esquema 8: Rota sintética de obtenção das amidas tiofênicas $\beta$ -substituídas .....	90
Esquema 9: Rota sintética para obtenção dos derivados N-aril-imínicos 9 e 10.....	94
Esquema 10: Rota sintética utilizada para obtenção dos derivados esquaramídicos .....	97

## Resumo

A presente Tese de Doutorado relata a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotoluminescentes de novos híbridos moleculares doadores-aceptores (**D-A**) para o desenvolvimento de Fluoróforos mais avançados e eficientes que sejam emissores na região do Infravermelho Próximo – *Near InfraRed Fluorophores* (NIRF). Estes fluoróforos, representados pelas carboxamida  $\text{Ar}_2\text{N-COAr}_1$ , promissores sistemas doadores-aceptores (**D-A**), foram obtidos através da condensação entre sub-unidades doadoras de elétrons (**D**), as amins aromáticas  $\text{Ar}_2\text{N}$ , ( $\text{Ar}_2$  = naftil, fluoreno, dibenzofurano) e as carboxilas aromáticas elétron-aceptoras ( $\text{Ar}_1\text{CO}$ , **A**) formadas pelos derivados beta-carboxi-tiofeno (**TfCO-**) e 3,4-imida-tiofeno (**Tf(CO)**<sub>2</sub>) e derivados esquáricos (**SQCO-**).

Quatro sistemas híbridos moleculares **D-A** beta-carboxamida tiofeno inéditos (*N*-9H-fluoren-2-il-(**5**), *N*-3-dibenzofuranil-(**6**), *N*-2-naftalenil-(**7a**) e *N*-1-naftalenil-(**7b**)-3-tiofenocarboxamida) de fórmula geral (**ThCO-NAr**<sub>2</sub>) foram sintetizados com bons rendimentos através da reação entre o cloreto de 3-tiofenocarbonilo (**4**) e as amins-aromáticas 2-aminofluoreno (**1**), 2-aminodibenzo furano (**2**), 2-naftilo (**3a**), 1-naftilo (**3b**). Estes quatro híbridos moleculares binários **D-A** seriam monômeros promissores para obter os homo-polímeros condutores correspondentes (**Poli-TfCO-NHAr**<sub>m</sub>), ou um sistema (**D-A**)<sub>m</sub> porém, as eletropolimerizações diretas, via voltametria cíclica, foram tentadas a fim de preparar os homopolímeros correspondentes utilizando diversas condições no meio eletroquímico e para nenhum desses monômeros foi observada a formação de filmes. Contudo, a co-eletropolimerização com EDOT (3,4-etilenodioxítiofeno) e os monômeros **5**, **6** e **7a** foi possível por VC e os perfis eletroquímicos dos copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO2NFT-co-PEDOT** em comparação ao perfil obtido para PEDOT apresentaram um ganho notável na eletroatividade e a caracterização por termogravimetria (TG) também revelou um ganho na estabilidade térmica. A observação das imagens de MEV obtidas para os filmes de copolímeros corrobora a obtenção dos híbridos moleculares **D-AD**<sub>m</sub> propostos neste trabalho, uma vez que apresentam um sinergismo entre as características morfológicas da unidade elétron-doadora (**D**) **PEDOT** e a carbonilamida-tiofeno aromática (**5**, **6** e **7a**) sub-unidade doadora-aceptora (**DA**)<sub>m</sub>. As características fotofísicas dos copolímeros foram investigadas por espectroscopia de absorção e fluorescência ultravioleta-visível (UV-vis) em soluções diluídas de dimetilsulfóxido ( $\cong 10^{-8}$  g.L<sup>-1</sup>) e no estado sólido. Destaca-se que estes copolímeros sejam de fato promissores novos emissores na região do NIR uma vez que apresentaram emissões intensas na região do NIR (680-710 nm) enquanto o **PEDOT** emite apenas 648 nm.

Os dois derivados N-aril-3,4-tiofenodicarboximida inéditos ( $\text{Ar}_2\text{NOCTfCONAr}_2$ ) (5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (**9**) e 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (**10**), foram obtidos neste trabalho através da reação de condensação entre a

unidade elétron-aceptora (**A**) anidrido 3,4-dicarboxi-tiofeno (**8**, **A**, **3,4-CO(O)Tf(CO)**), obtida da desidratação de 3,4-dicarboxi tiofeno (**8.1**) e as aminas-aromáticas e 2-fluorenil **1** e 2-dibenzofuranil **2**. Esses derivados foram tidos como promissores híbridos moleculares ternários **A-D-A** e possíveis monômeros utilizados na formação dos homo-polímeros correspondentes. Entretanto, para estes derivados tiofênicos não foi possível a obtenção dos homopolímeros e dos copolímeros com EDOT, nem mesmo a polimerização química oxidativa ocorreu para estas imidas. Esses derivados apresentam estabilidade térmica até 250 ° C e a avaliação dos espectros de fotoluminescência pode sugerir a ocorrência de transferência de carga. Vale ressaltar que ambas as imidas apresentam luminescência máxima em concentrações muito baixas ( $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> - emissão máxima a 540 nm para o derivado **9** e o análogo **10** tem  $\lambda_{\text{max}}$  a 575 nm). O espectro Raman realizado em 1064 nm, região do Infravermelho Próximo (NIR), exibe fluorescência para **9** e este fato precisa ser mais investigado. Estudos teóricos de DFT ainda estão sendo feitos a fim de obter uma melhor compreensão do comportamento fotofísico destas imidas.

Duas novas esquaramidas: mono-3-metoxi-4-(2-naftalenilamino)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**13**, **SQCO-NFT**, um híbrido molecular binário **D-A**) e o 3,4-(2-naftalenilamino)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**14**, um híbrido ternário **D-A-D**, **SQCO(NFT)<sub>2</sub>**) foram sintetizados, com bons rendimentos, via reação de condensação entre o dimetil-esquato (**12**) e 2-naftilamina (**3a**) e foram completamente caracterizados por espectroscopia de <sup>13</sup>C-RMN, Raman e infravermelho. A estrutura da esquaramida **13** foi determinada a partir da cristalografia de Raios-X de cristal único e a estrutura da esquaramida **14** foi resolvida utilizando-se a técnica de Difração de Raios-X de pó. Ambas as esquaramidas apresentaram absorção na região ultravioleta (220-370 nm) e emissões fluorescentes na região NIR (740-800 nm) inéditas para esquaramidas e, além disso, também apresentam alta estabilidade térmica (cerca de 570 °C). O design racional de fluoróforos emissores no NIR é de alta prioridade e promissor para o desenvolvimento de novos corantes fluorescentes na região do NIR.

**Palavras-chave:** *Emissores na região do NIR, Sistema Doador-Aceptor, Carbamidatiofenos beta-aromáticos, Copolímeros, Eletropolimerização direta, EDOT, N-aril-3,4-thienopirrolidonas, Esquaramidas, Espectroscopia vibracional, Cristalografia de raios X.*



## Abstract

The present Doctoral Thesis reports the synthesis, characterization and investigation of the photoluminescent properties of some new tailored design highly conjugated donor-acceptor (**D-A**) molecular hybrids for the development of more advanced and efficient Near-Infrared Fluorophores (NIRF). In the present work these novel fluorophores were obtained through condensation between two fluorescent molecular moieties: electron-donating aromatic amines (**Ar<sub>2</sub>N**) and electron-acceptor aromatic carboxylic unit (**Ar<sub>1</sub>CO**) in order to obtain the promising carboxamide **Ar<sub>2</sub>N-COAr<sub>1</sub>** donor-acceptor systems. Three acceptor (**A**, **Ar<sub>1</sub>CO**) moieties were investigated: *beta*-carboxy-thiophene (**TfCO-**), 3,4-imide-thiophene (**Tf(CO)<sub>2</sub>**) and squaric derivatives (**SQCO-**), and three donating fluorescent electron-donating amino-fluorene like subunits (**D**, **Ar<sub>2</sub>N**) were studied: (**Ar** = naphthyl, fluorene, dibenzofuran).

Four novel *beta*-carboxamide thiophene molecular hybrid systems **D-A (ThCO-NAr<sub>2</sub>)** N-9H-fluorene-2-yl-3-thiophenecarboxamide **5**, N-3-dibenzofuranyl-3-thiophene, carboxamide **6**, N-2-naphthalenyl-3-thiophenecarboxamide **7a** and N-1-naphthalenyl-3-thiophenecarboxamide **7b**, were synthesized in good yields through the reaction between 3-thiophenecarbonyl chloride (**4**) and the aromatic amines 2-aminofluorene (**1**), 2-aminodibenzo furan (**2**), 2-naphthyl (**3a**), 1-naphthyl (**3b**). These four **D-A** binary molecular hybrids would be promising monomers to obtain the corresponding conducting homo-polymers (**Poli-TfCO-NHAr**)<sub>m</sub>, or a (**D-A**)<sub>m</sub> system. The direct electropolymerizations from the monomers **5-7**, via cyclic voltammetry, were tried in order to prepare the corresponding homopolymers using several conditions in the electrochemical medium, however, for none of these monomers the formation of films were observed. Nevertheless, the co-electropolymerization with **EDOT** (3,4-ethylenodioxithiophene) were possible to be performed by CV and the electrochemical profiles of the three copolymers **PTfCO2Nft-co-PEDOT**, **PTfCO-2NFLU-co-PEDOT** and **PTfCO-2NDBZF-co-PEDOT** were determined by measurements of CV in comparison to the profile obtained for **PEDOT** and these data confirm that the copolymers present a remarkable gain in the electroactivity as well presented good thermal stability. The observation of the SEM images obtained for the films of copolymers corroborate the obtaining of the **D-AD<sub>m</sub>** molecular hybrids proposed in this work, since they present a quite synergism between **PEDOT**, electron-donor (**D**) unit and the aromatic carbonylamide-thiophenedonor-acceptor (**DA**)<sub>m</sub> moiety. The photophysical characteristics of the copolymers were investigated by ultraviolet-visible (UV-vis) absorption and fluorescence spectroscopy in dilute solutions of dimethylsulfoxide ( $\cong 10^{-8}$  g.L<sup>-1</sup>) and in the solid state. The emission close to infrared for the **PTfCO2Nft-co-PEDOT** ( $\lambda_{\text{max}}=660$  nm) is quite remarkable, but the NIR region emissions for **PTfCO-2NFLU-co-PEDOT** and **PTfCO-2NDBZF-co-PEDOT**, respectively at 706 and 710 nm. It is outstanding that quite intense NIR-emission (680-700 nm) of all studied films was also observed in

solid state spectra, while **PEDOT** only emits at 648 nm. It is outstanding that these copolymers are indeed novel promising metal-free copolymeric NIR emitters.

Two new N-aryl-3,4-thiophenedicarboximide or -3,4-thienopyrrolediones **Ar<sub>2</sub>NCOTfOCNAr<sub>2</sub> 9** and **10** (**Ar<sub>2</sub>** = 2-fluorenyl and 2-dibenzofuranyl), ternary molecular hybrids **A-D-A** were prepared through the condensation reaction between 3,4-dicarboxy-thiophene anhydride acceptor unit (**8, A, 3,4-CO(O)Tf(CO)**), obtained from the dehydration of 3,4-dicarboxy thiophene (**8.1**)) and 2-fluorenyl **1** and 2-dibenzofuranyl amines **2**. These novel imides present thermal stability until 250° C and the evaluation of the photoluminescence spectra might suggest the occurrence of charge transfer. It is noteworthy that both imides present maximum luminescence in very low concentrations of the order of 10<sup>-8</sup> mol.L<sup>-1</sup>, N-fluorenyl-imide **9** shows maximum emission at 540 nm (yellow-green to yellow) and the dibenzofuran analog **10** has λ<sub>max</sub> emission at 575 nm (between yellow and orange red). Besides, the Raman spectrum performed at 1064 nm, Near Infrared (NIR) region, exhibits fluorescence for **9** and this fact needs to be further investigated. Theoretical calculations by DFT are still being made in order to get a better comprehension of the photophysical behavior of these imides. Nor the direct electropolymerization for homopolymers obtaining, nor the copolymerization with **EDOT** and even neither the chemical oxidative polymerization did not occur for these N-aryl-thiophene-imides.

Two novel squaramide 2-naphthyl squaramides: mono-derivative mono-3-methoxy -4-(2-naphthalenylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (**13, SQCO-Nft**, a binary molecular hybrid **D-A**) and the bis-substituted squaramide bis-3,4-(2-naphthalenylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (**14**, a ternary molecular hybrid **D-A-D**) were synthesized, in good yields, via condensation reaction between the dimethylsquarate (**12**) and 2-naphthylamine (**3a**) in different molar ratios, and they were fully characterized by <sup>13</sup>C-NMR, Raman and Infrared spectroscopy. The single-crystal X-ray crystallography for **13** crystal structures have been solved and the structure of **14** have been refined using Powder Diffraction state-of-art. Both squaramides present absorption in the ultra-visible (220-370 nm) and fluorescent emission in the NIR region (740-800 nm) and additionally they also presented high thermal stability (around 570 °C). Generally, only squaraines are reported as NIR emitters, this is the first description of NIR emission for squaramides, and since the synthesis of squaramides is very easy and the rational design of “small-molecule” NIR fluorophores is of high priority these results are very promising for the development of novel NIR fluorescent dyes.

**Keywords:** *Deep-red/NIR emitters, Donor-Acceptor approach, Beta-aromatic carbamidethiophenes, Copolymers, Direct electropolymerization, EDOT, N-Aryl-3,4-thienopyrrolediones, Squaramides, Vibrational spectroscopy, X-Ray crystallography.*

## Apresentação

Nesta Tese serão apresentados os resultados obtidos durante a realização das atividades acadêmico-científicas (de Março-2015 a Dezembro-2018) no Grupo de Pesquisa **LABSTOP** (**LAB**oratory of **S**ynthesis and **T**ailoring of **OP**toelectrochemical molecular devices) do Departamento de Química/ICEX da UFMG. Este trabalho teve o financiamento e está inserido no projeto de pesquisa trans-institucional com a colaboração dos Departamentos de Física-ICB/UFMG, Departamento de Química-ICE/UFJF e o Instituto de Química da USP/SP intitulado “*Arquitetura Molecular Planejada de Novas Moléculas Quiméricas com Propriedades Especiais para OLEDs e Biomarcadores*” **FAPEMIG** (Proc. CEX PPM916/15) e envolve a pesquisa inter-disciplinar (Química Orgânica, Eletroquímica, Fotoquímica e Física do Estado Sólido) visando o planejamento e obtenção de novos híbridos moleculares tipo doador-aceptor (**D-A**) para possível desenvolvimento de novos dispositivos fluorescentes na região do vermelho e infravermelho próximo (“*deep-red/NIR*”). Estes novos materiais têm atraído grande atenção científica e tecnológica para aplicações avançadas em OLEDs, células fotovoltaicas e emissores de luz, sensores químicos, telecomunicações, identificação de alvos de visão noturna, biomarcadores específicos e em imagens ópticas de amostras biológicas e de exames clínicos de imagem.

Assim, no texto desta Tese, devido à razoável complexidade e multidisciplinaridade dos temas envolvidos, para melhor contextualização geral, no Primeiro Capítulo de Introdução serão abordados os principais tópicos relacionados, tais como: as definições fundamentais de Luminescência, Fluorescência e Eletroluminescência relacionados aos semicondutores orgânicos, introduzindo-se os (poli-)tiofenos, bem como as aplicações tecnológicas em dispositivos fotoeletrônicos (OLEDs entre outros); em seguida, mostra-se a metodologia de sistemas híbridos conjugados **D-A** para o desenvolvimento de novos agentes luminescentes, abordando tanto os (poli-)tiofenos homo-/co-poliméricos e fluorenos, quanto as imidas e derivados perilênicos de alta conjugação com aplicabilidade como novos fluoróforos na região do infravermelho próximo (“*NIRF*”); adicionalmente, contextualiza-se este tema com os “*NIRF*” mais comuns, os derivados esquaraínicos.

No Segundo Capítulo mostram-se, simultaneamente, a Justificativa e a Relevância do Trabalho, além dos Objetivos Gerais e Objetivos Específicos.

No Terceiro capítulo, apresentaremos os Resultados obtidos com as reações efetuadas para a preparação dos produtos de investigação, bem como a caracterização espectrométrica e físico-química dos compostos propostos e sintetizados e os resultados preliminares de atividade (foto-)eletroquímica dos híbridos moleculares sintetizados.

No Quarto Capítulo, apresenta-se a Parte Experimental, com as descrições de Materiais e Métodos usados e os relatos das reações químicas efetuadas. No Quinto Capítulo, concluiremos os resultados obtidos. Finalmente, no Sexto Capítulo mostraremos a listagem detalhada das referências bibliográficas utilizadas e em Anexo os espectros obtidos, bem como a descrição experimental e discussão de resultados obtidos que não foram bem-sucedidos.

## 1. Introdução e Contextualização Geral do Tema

### 1.1. Luminescência e Fluorescência

Um dos campos tecnológicos e científicos mais importantes, desde os tempos antigos até recentemente, é a Química de Corantes e Pigmentos, ou do inglês *“Dyes and pigments”*, segmento que propõe o desenvolvimento de colorações de bens de consumo para o comércio e até mesmo para fins estéticos e artísticos. Corantes são substâncias coloridas que são solúveis ou se dispersam em solução durante o processo de aplicação e conferem cor através da absorção seletiva de luz. Os pigmentos são sólidos coloridos, incolores ou fluorescentes, partículas orgânicas ou inorgânicas finamente divididos que são usualmente insolúveis no meio em que devem ser incorporados e essencialmente não são afetados quimicamente [1].

O termo Luminescência foi introduzido pela primeira vez como *“luminescenz”* pelo alemão Eilhard Wiedemann, em 1888, referindo-se aos fenômenos de luz que não são condicionados pelo aumento da temperatura [2]. A interação entre a luz e a matéria pode ocorrer das seguintes formas (Figura 1):

- espalhamento (elástico ou inelástico), da luz ou da radiação eletromagnética ao entrar em contato com a matéria;
- absorção da luz ou radiação eletromagnética pela matéria.

Quando um átomo, ou uma molécula, absorve radiação eletromagnética os elétrons são excitados e tendem a retornar ao estado fundamental podendo ocorrer liberação de energia na forma de luz (fenômeno de fotoluminescência). Cada tipo de luminescência é classificada de acordo com a fonte de energia responsável pela excitação dos elétrons tais como as descritas na Figura 1 [3,4]. Apesar dos diversos tipos de luminescência, destaca-se neste texto a eletroluminescência e a fotoluminescência por causa de sua importância neste trabalho.

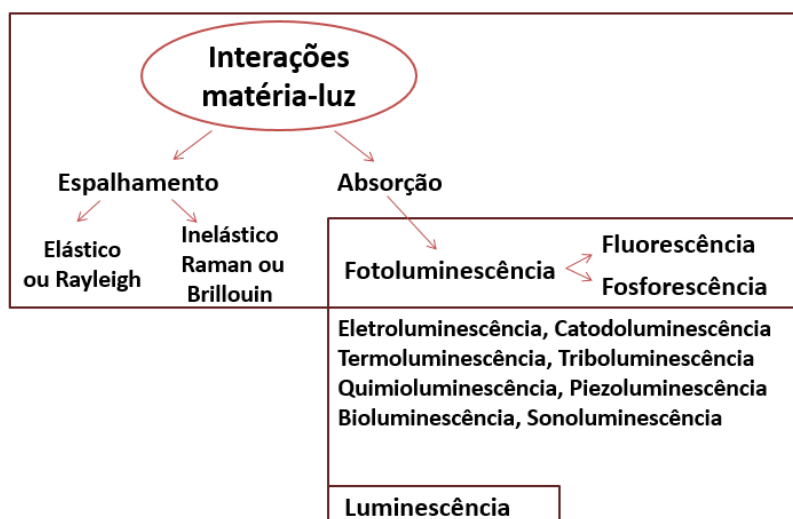


Figura 1: Classificações das interações matéria-luz.

O estudo sobre a fotoluminescência, iniciado em 1929 pelo físico francês Francis Henri Jean Siegfried Perrin (1901-1992), relatou a teoria da transferência de energia molecular referindo-se à radiação, reabsorção e transferência de energia (“*transfers d’activation*”) decorrente da interação eletrodinâmica entre as moléculas excitadas diretamente e as vizinhas [5,6]. Entre 1935 e 1936, Alexander Jablonski (1898-1990) físico polonês, proporcionou explicações fundamentais para compreensão desse fenômeno e desenvolveu a seguinte teoria: “A emissão de luz é devida à absorção de radiação eletromagnética” [7,8]. Segundo Jablonski, a absorção da radiação eletromagnética por uma molécula provoca transições eletrônicas que formam um estado energeticamente excitado. A molécula de interesse ao absorver um fóton de energia característica promove um elétron para o estado excitado (estado de maior energia) e seu retorno ao estado fundamental (estado menos energético) pode ocorrer por dois mecanismos de relaxação, representados no Diagrama de Jablonski, ou historicamente mais adequado, Diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 2) [9,10]:

- Transições radiativas, representadas no diagrama pelas setas sólidas: absorção (violeta, azul) ou emissão (verde: fluorescência, vermelho: fosforescência) e,
- Transições não radiativas, representadas por setas tracejadas (violeta, azul, verde, vermelha).

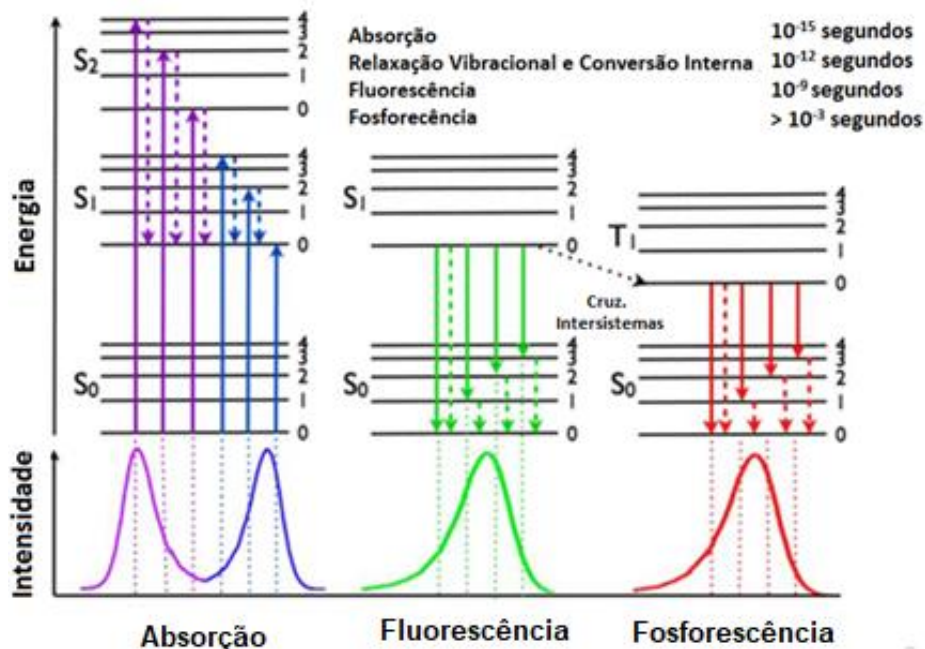


Figura 2: Diagrama de Jablonski ou Perrin-Jablonski adaptado da referência [11].

As transições não radiativas ocorrem sem a emissão de fótons, nesse processo a energia inicialmente absorvida pelo elétron excitado é transferida entre níveis vibracionais de mesma energia nos diferentes estados eletrônicos. As transições não-radiativas entre os estados de mesma multiplicidade ( $S_{2,4} \rightarrow S_{1,0}$ ,  $S_{2,2} \rightarrow S_{1,0}$ ,  $S_{2,0} \rightarrow S_{1,0}$  e  $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ .) são denominadas de conversão interna e entre os estados de multiplicidades diferentes são denominadas de cruzamentos intersistema ( $S_{1,0} \rightarrow T_{1,0}$ ) [9,11].

As transições radiativas, na fotoluminescência, ocorrem com a emissão de luz e podem ser classificadas como:

- fluorescência que consiste em uma transição entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ( $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ ), com curta duração ( $\sim 10^{-9}$  s);
- fosforescência que ocorre entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin ( $T_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ ), com longa duração ( $\sim 1-10^{-3}$  s) [9].

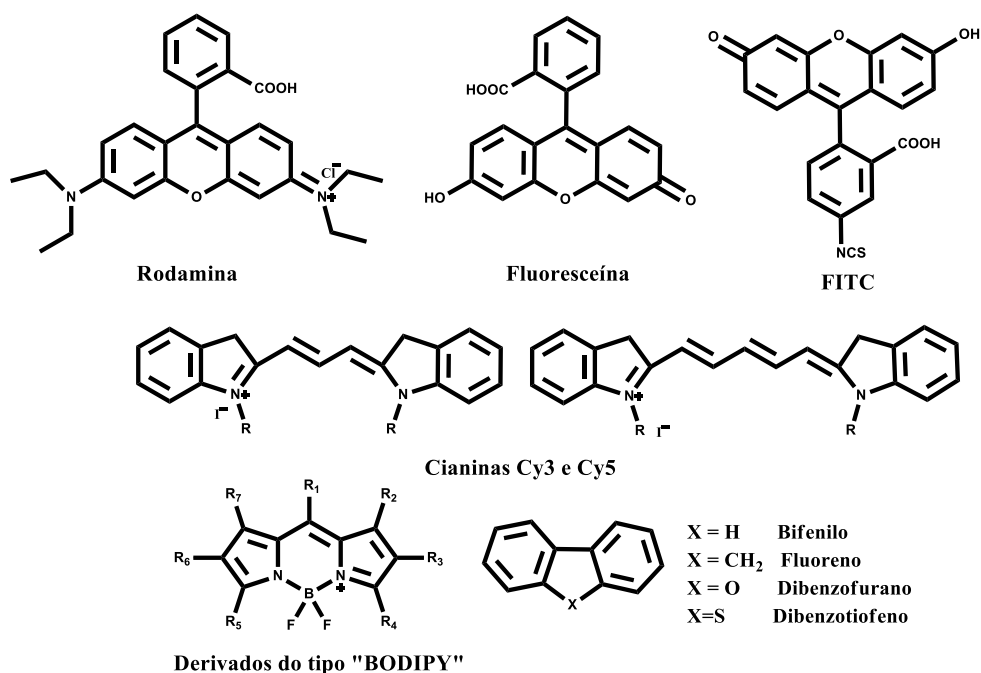
Para que uma molécula seja fluorescente os eventos de transição radiativa devem prevalecer às transições não radiativas. Algumas características estruturais moleculares como grupos covalentemente insaturados, rigidez estrutural e substituintes podem influenciar nos tipos de transições que ocorrerão na molécula durante o processo de absorção e emissão de energia [12–14].

Em moléculas orgânicas, os grupos insaturados geralmente são responsáveis pela absorção na região ultravioleta ou visível e 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, permite uma interação com a visão humana fazendo com que apareça a cor [12–14].

Estruturas moleculares que são planares e rígidas, como os sistemas aromáticos, apresentam 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 [12–14].

Os substituintes interferem na densidade eletrônica disponível no sistema para a ocorrência das transições, geralmente substituintes elétron-doadores aumentam a densidade eletrônica e têm efeitos favoráveis na fluorescência enquanto que substituintes elétron-aceptores e átomos pesados têm efeitos desfavoráveis na fluorescência [12–14].

Dentre os diversos tipos de compostos fluorescentes que apresentam as características citadas acima, serão destacados neste texto alguns compostos sintéticos orgânicos (Figura 3). Os mais comuns e clássicos são os marcadores derivados da xandona, a fluoresceína e a rodamina, utilizados traçadores de águas salobras e fluviais para medidas de processos de transportes e para estudo de sedimentos contaminados [15]; e o FITC, isotiocianato da fluoresceína, disponível comercialmente para marcação em biomoléculas. Os mais recentes são os derivados "BODIPY" e cianinas, Cy3 e Cy5 derivados da indocianina, utilizados como sondas fluorescentes e comercializados pela *Molecular Probes* [16,17]. Destacam-se também as unidades mais simples e altamente fluorescentes, tais como bifenilo, fluoreno, dibenzofurano, e dibenzotiofeno [13], chamados de derivados bifenilicos em ponte ("bridged biphenyl derivatives"), espécies moleculares que apresentam alta densidade eletrônica. Hidrocarbonetos aromáticos e heterocíclicos com um ou mais núcleos aromáticos fundidos mostram mais proeminência a propriedades fluorescentes, alguns sistemas alílicos alifáticos conjugados também podem exibir fluorescência.



**Figura 3:** Estruturas de agentes fluorescentes clássicos (fluoresceína, fluoresceína isotiocianato –FITC-, rodamina), mais recentes como "BODIPY" e cianinas; unidades moleculares de alta fluorescência.

A fluorescência é um fenômeno com muitas aplicações práticas, incluindo mineralogia, gemologia, medicina, sensores químicos (espectroscopia de fluorescência), marcação fluorescente, corantes, detectores biológicos, detecção de raios cósmicos e, mais comumente, lâmpadas fluorescentes [18–27]. Os tipos de compostos luminescentes utilizados para pesquisas nesta área tão relevante podem ser classificados em dois tipos principais:

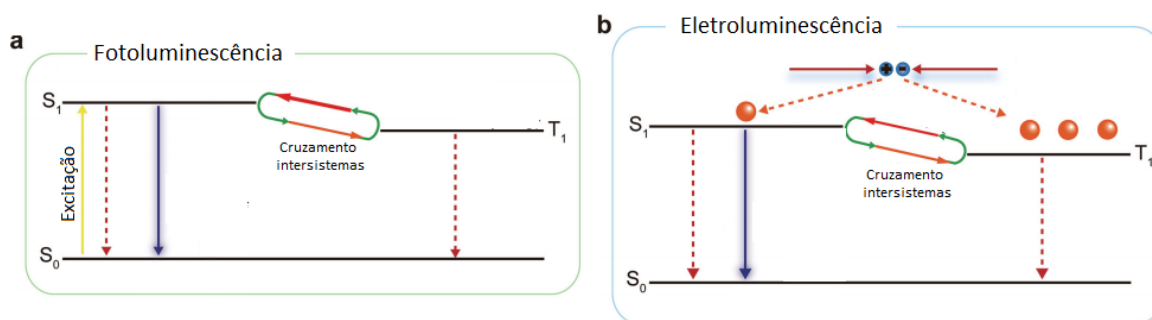
- sistemas sintéticos, tais como compostos orgânicos, nanopartículas inorgânicas por exemplo os “*quantum dots*” de seleneto de cádmio e compostos de coordenação com lantanídeos [15].
- sistemas biológicos como as proteínas bioluminescentes [18–22].

Um fluoróforo, semelhante a um cromóforo, é a parte de uma molécula que a torna fluorescente. As moléculas fluorescentes absorvem energia em comprimento de onda na região do UV e emitem energia em comprimentos de onda na região do visível ou além do vermelho [28]. Assim, por causa da grande aplicabilidade e importância técnico-científica da fluorescência e da crescente necessidade do desenvolvimento de novos fluoróforos de maior eficiência, menor custo e toxidez, esta é uma área estratégica tanto acadêmica quanto industrial.

## 1.2. Eletroluminescência

A eletroluminescência é a emissão de luz em resposta a uma corrente elétrica aplicada a um material. Esse processo geralmente ocorre em materiais semicondutores inorgânicos, cristais orgânicos e polímeros orgânicos conjugados que são os materiais utilizados no desenvolvimento de displays digitais, monitores de computador, telefones celulares, etc [4].

O fenômeno da eletroluminescência (Figura 4b) é classificado como uma geração não térmica de luz resultante de transições eletrônicas consequentes da passagem de corrente elétrica pelo material. Portanto, a formação de estados excitados podem ocorrer por excitação óptica (Figura 4a) ou elétrica (Figura 4b). As excitações ópticas dos semicondutores orgânicos inicialmente criam apenas estados excitados singleto ( $S_1$ ) e alguns estados tripleto podem ser formados como resultado do cruzamento intersistema do estado excitado singleto (Figura 4a).



**Figura 4:** Diagramas de fenômenos de fotoluminescência, eletroluminescência (setas cheias: processo radiativo, setas tracejadas: processo não radiativo).



Diversos estudos têm sido realizados afim de se propor o mecanismo básico de excitação elétrica, e o mais aceitável envolve a aplicação de uma voltagem externa entre dois eletrodos, e a injeção de elétrons a partir do catodo e a formação dos buracos a partir do anodo. Nos materiais eletroluminescentes o elétron e o buraco difundem-se através da película semicondutora até que sejam atraídos e se recombinem em um cromóforo para formar estados excitados singleto S1 ou tripleto T1 [29,30]. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados singleto e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto. Uma parte da energia é normalmente perdida pelo decaimento não radiativo dos estados excitados tripleto [30–32].

O fenômeno de eletroluminescência foi descoberto em 1936 para materiais inorgânicos quando George Destriau, observou alta eletroluminescência de campo a partir de um pó Sulfeto de Zinco-ZnS disperso em um isolante e contido entre dois eletrodos [33]. No início dos anos 60, a General Electric introduziu dispositivos de emissão de luz (LED) comercialmente disponíveis baseados no semicondutor inorgânico de gálio, arsênio e fósforo (GaAsP) [34]. A eletroluminescência de cristais orgânicos foi observada pela primeira vez para o antraceno, em 1963 por Martin Pope [35]; porém, como a eficiência e a duração dos dispositivos resultantes foram significativamente menores do que as obtidas para os sistemas inorgânicos as atividades de pesquisa foram focadas nos materiais inorgânicos. Somente no final da década de 80, Steven Van Slyke e Ching W. Tang, pesquisadores da Empresa Kodak desenvolveram os princípios da chamada “Eletrônica Orgânica” dos OLEDs, das células solares e as bases tecnológicas das inovações destes materiais que capturam e transformam a energia solar [36–39]. Shogo Saito, Tetsuo Tsutsui e Chihaya Adachi pesquisadores do Centro de Química do Futuro, Divisão de Optoeletrônica e Fotônica da Universidade Kyushu, na década de 90, reviveram a pesquisa sobre eletroluminescência de compostos orgânicos como OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) e OPVs (*Organic Photovoltaic Cells*), desenvolvendo 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 [40,41]. Outro trabalho fundamental para a evolução dos OLEDs foi publicado por Burroughes, Bradley e Friend, em 1990 [42], que descobriram a eletroluminescência de um polímero conjugado permitindo a emissão de luz por eletroluminescência e o possível processamento do polímero com facilidade e robustez. Hoje existem dispositivos para entretenimento com grande impacto social e têm-se desenvolvido com enorme sucesso displays digitais em dispositivos como televisores, monitores de computador, telefones celulares, consoles de jogos, entre outros (Figura 5). Este sucesso se deve ao fato de que os OLEDs têm características ideais para aplicações tanto como agentes de iluminação, quanto dispositivos eletrônicos luminescentes (“*displays*”), tais como: alto contraste, cores vibrantes e com alta resolução, maior luminosidade, maior

ângulo de visão e tempo de resposta mais rápido com menor consumo de energia, a eficiência ainda pode ser quase quatro vezes maior se os materiais forem fluorescentes [43]. Toda esta tecnologia tem crescido muito rápido e o enorme avanço científico e tecnológico nesta área só foi possível com o advento dos semicondutores orgânicos.



Figura 5: Telas ultrafinas de televisão e materiais luminescentes extremamente finos e flexíveis [44].

### 1.3. Semicondutores orgânicos – Tiofenos e politiofenos

Semicondutores orgânicos são uma classe de materiais não metálicos a base de carbono, também chamados de materiais semicondutores poliméricos, polímeros intrinsecamente condutores, ou polímeros orgânicos  $\pi$  conjugados, que exibem propriedades óticas e eletrônicas avançadas e de múltiplas aplicabilidades como no desenvolvimento de OLEDs, dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), dispositivos eletrocromicos (ECDs) entre outras [44–48]. Os semicondutores orgânicos têm sido foco de investigação para desenvolvimento de potenciais dispositivos optoeletrônicos promissores a substituírem os materiais semicondutores inorgânicos pois, apresentam baixo custo de obtenção, flexibilidade exibida nos plásticos, são leves e possuem grandes áreas, características que não eram atendidas pelos semicondutores convencionais [49]. O interesse nestes materiais vêm crescendo desde 2000, quando Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram laureados o Nobel de Química [50–52].

Os polímeros  $\pi$ -conjugados são os candidatos mais promissores para os semicondutores orgânicos da próxima geração e por isso estão sendo ativamente desenvolvidos na área de “eletrônica orgânica” [53]. Os semicondutores orgânicos são muito variáveis, desde pequenas moléculas até macromoléculas [54,55] e isso aumenta muito as possibilidades de triagem e *design* de semicondutores orgânicos e permite que suas propriedades químicas e físicas como condutividade elétrica, solubilidade em determinado solvente e flexibilidade em estado sólido possam ser ajustadas por processos simples através de modificações estruturais, visando uma aplicação específica [49,56,57].

As propriedades semicondutoras observadas nos polímeros orgânicos surgem através de um sistema conjugado de elétrons  $\pi$ , embora seus estados excitados e propriedades fotofísicas associadas variem um pouco dependendo da ordem e do acoplamento e da estrutura química do sólido. A Figura 6 mostra a ligação dupla entre dois átomos de carbono adjacentes, em que a sobreposição de dois orbitais  $2sp^2$  forma uma ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $2p_z$ , a ligação  $\pi$ . A configuração híbrida  $sp^2$  permite ao orbital p remanescente participar de uma ligação  $\pi$  para aumentar a deslocalização de elétrons provenientes da alternância de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  [58]. Em uma estrutura conjugada polimérica, a sobreposição sequenciada dos orbitais  $2p_z$  promove a deslocalização da densidade eletrônica acima e abaixo do plano da cadeia polimérica.

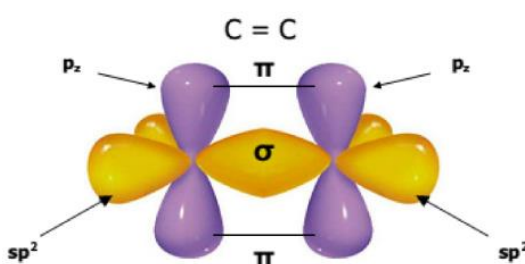


Figura 6: Representação dos orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos adjacentes [58].

A combinação linear dos orbitais atômicos  $2p_z$  nos carbonos dos semicondutores orgânicos geram orbitais moleculares ocupados e desocupados que estão representados na Figura 7. O orbital ocupado de mais alta energia é denominado de HOMO (*highest occupied molecular orbital*), ao passo que o orbital desocupado de mais baixa energia é denominado de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e a diferença energética entre estes orbitais é a energia necessária para que ocorra uma transição eletrônica. A energia necessária para esta transição em uma molécula de etileno está representada na Figura 7a [49,59–61].

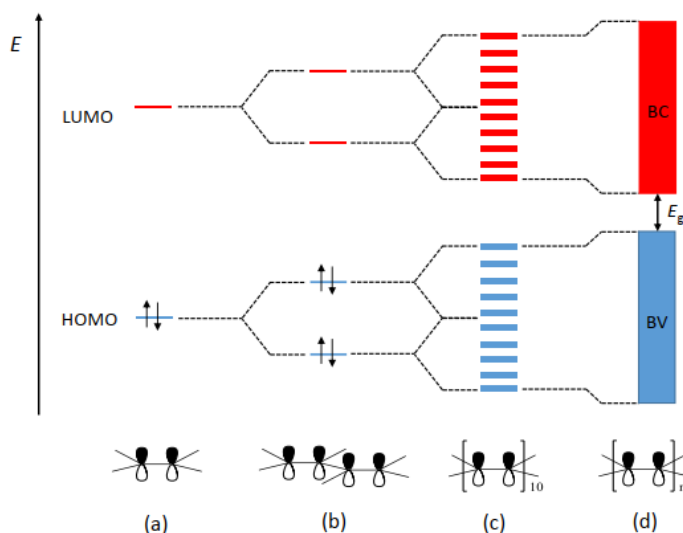


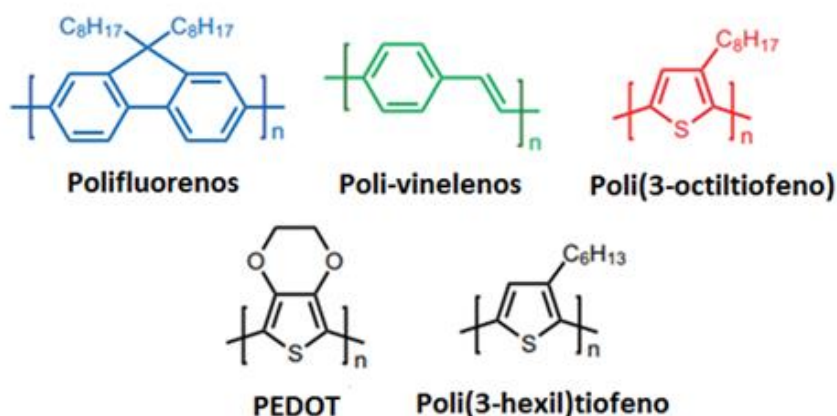
Figura 7: Diagramas de níveis de energia para o etileno (a), 1,3-butadieno (b), oligômero conjugado (c) e polímero conjugado (d) [59].

Para o 1,3-butadieno (Figura 7b) e à medida que se aumenta a cadeia e a conjugação das ligações pi, como no caso de um oligômero (Figura 7c), corre a diminuição proporcional desta energia. Em um polímero conjugado (Figura 7d), os  $n$  orbitais atômicos 2pz geram orbitais moleculares com níveis de energia muito próximos entre si, que passam a responder de forma conjunta. 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 ( $E_g$ ) [49,59–62].

Devido ao fato de os polímeros orgânicos serem materiais estruturalmente diversos, com a possibilidade de inserção de diversos substituintes através da síntese química, é possível controlar o *band gap* dos semicondutores orgânicos, energia que além de determinar a condutividade dos materiais também é responsável pelas propriedades optoeletrônicas intrínsecas desses sistemas. Sendo assim, modular o *band gap* é um desafio fundamental na área dos semicondutores orgânicos e esta é uma tarefa difícil, se pensarmos na vasta quantidade de semicondutores orgânicos disponíveis [63]. As propriedades físicas tais como foto absorção, emissão, nível de energia e solubilidade dos materiais, podem ser ajustadas com precisão através de modificações estruturais que podem ser obtidas através do design molecular inteligente aplicando-se a síntese orgânica [64]. Os polímeros semicondutores apresentam *gap* entre 1,5 e aproximadamente 2,5 eV, esta faixa de energia corresponde a região visível da radiação eletromagnética e por essa razão, essa classe de polímeros pode ser aplicada com sucesso em dispositivos optoeletrônicos [49,60].

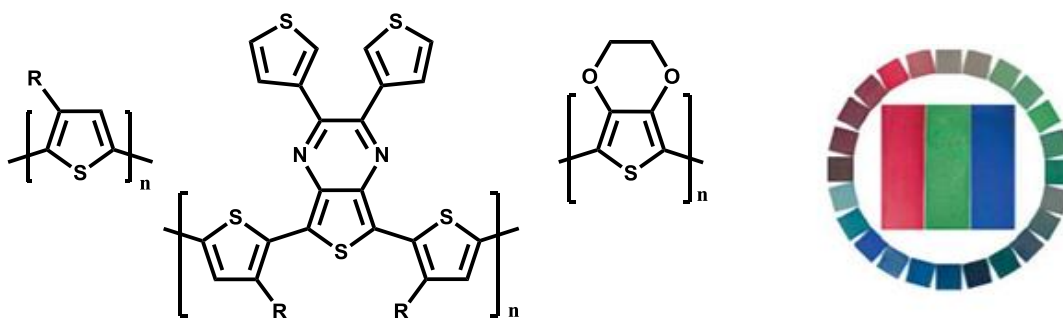
O planejamento racional através da síntese de blocos de construção (*building blocks*) é uma técnica bastante utilizada na obtenção de semicondutores orgânicos com as características previamente desejadas [65]. Os heterocíclicos mais populares requeridos como blocos de construção incluem os oligo-tiofenos, politiofenos e outros materiais à base de tiofeno, pois seus derivados possuem estabilidade térmica e ambiental, bem como propriedades eletrônicas e óticas que permitem aplicações como materiais eletrocromicos e semicondutores orgânicos, sendo os mais utilizados na eletrônica orgânica [57,66,67]. Esses materiais são muito versáteis devido a sua facilidade de combinação tornando possível um ajuste controlável das bandas de absorção e emissão, apresentam boa mobilidade de carga e capacidade de produzir materiais com energias de excitação mais baixa que os outros materiais comumente estudados [57,66,67].

A partir da modificação química estrutural de um polímero  $\pi$  conjugado várias cores de emissão podem ser obtidas, por exemplo, polifluorenos [68], poli-vinileno [69] e poli(3-octiltiofeno) [70] exibem emissões azuis, verdes e vermelhas, respectivamente (Figura 8). O poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), é um dos politiofenos de maior utilização pelas suas excelentes propriedades fotoeletroquímicas e eletrocromicas e destaca-se como sendo um excelente capacitor, material de transporte de carga para dispositivos OLED e elemento de conversão termoelétrica [71]. O poli(3-hexil)tiofeno pode ser conjugado com derivados de fulereno para formar uma eficiente heterojunção de carga [72].



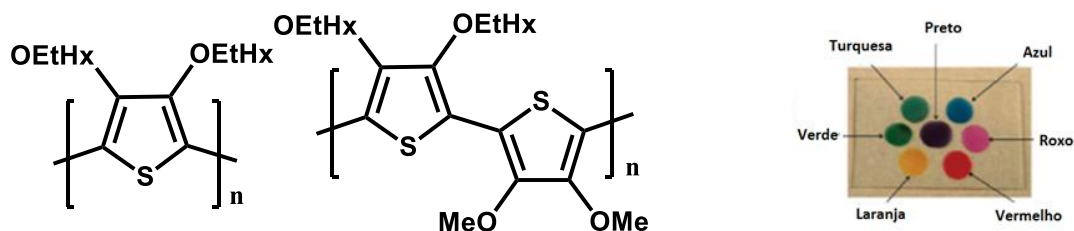
**Figura 8:** Estruturas químicas dos principais polímeros  $\pi$  conjugados utilizados.

Os politiofenos têm atraído muito interesse na obtenção de dispositivos eletrocromicos devido à facilidade de se alcançar as propriedades ópticas esperadas associadas com a estrutura do tiofeno sintetizado [73,74]. A possibilidade de ajuste da cor de emissão dos politiofenos também foi confirmada pelos compostos mostrados na Figura 9, os quais apresentaram emissão abrangendo quase todo o espectro visível, exceto os tons verdes-escuros [75–77].



**Figura 9:** Estrutura de politiofenos e cores eletrocromicas azuis, verdes e vermelhas obtidas [75–77].

Outros politiofenos oxigenados, semelhantes aos representados na Figura 10, apresentaram emissão além das cores usualmente disponíveis (verde, turquesa, azul, magenta e negro), alcançando tons de vermelho e laranja e preenchendo como se fosse uma paleta de cores formada não de aquarelas, mas de polímeros condutores [78].



**Figura 10:** Politiofenos específicos oxigenados que emitem cores vermelha e laranja [78].

Os avanços nas aplicações tecnológicas destes materiais resultaram no atual crescimento do campo da eletrônica orgânica, com um esforço considerável focado no desenvolvimento de aplicações modernas, tais como dispositivos eletrocromáticos, transistores de efeito de campo (FETs), dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e os OLEDs [78–83]. Para um futuro próximo, a promessa de uma eletrônica flexível tem causado particular interesse, pois é uma meta realista que é possível graças à natureza flexível e plástica dos materiais orgânicos usados como precursores ativos [57]. Realmente, o avanço na aplicabilidade tecnológica destes materiais contemporâneos é destacável não só cientificamente, mas principalmente tecnológica e comercialmente, sendo que em 2005 a CNN (*Cable News Network*) classificou as “Top 25 Innovations” categorizando os OLEDs na posição 17 [84]. Consequentemente, é crescente o interesse no desenvolvimento e produção em escalas comerciais de materiais mais eficientes e com menor custo para serem aplicados nesses dispositivos tecnológicos que movimentam bilhões de dólares em todo o mundo. De acordo com a análise realizada pela iSuppli / Stanford Resources [85], o mercado global de telas OLED aumentou de US \$ 112 milhões em 2003 para US \$ 2,3 bilhões em 2008. Em 2003, 17,3 milhões de OLEDs foram vendidos em todo o mundo, e as vendas aumentaram USD 36,2 milhões de unidades em 2004, atingindo 366 milhões em 2010. Atualmente, o mercado OLED deverá ser avaliado em US \$ 48,81 bilhões até 2023, crescendo a uma taxa de 15,2% entre 2017 e 2023 [86]. Os principais fatores que impulsionam o crescimento do mercado incluem a rápida adoção de displays OLED em smartphones e investimentos crescentes em tecnologia e instalações de fabricação. Assim, tem crescido o interesse em materiais semicondutores e eletroluminescentes multifuncionais que podem ser integrados nesses novos e fascinantes displays eletrônicos de alta performance flexíveis, roláveis ou dobráveis.

#### 1.4. Sistemas híbridos conjugados D-A aplicados a agentes luminescentes: (poli-)tiofenos, fluoreno derivados, imidas e perilênos

O planejamento, a síntese e caracterização de novos fluoróforos moleculares e de semicondutores orgânicos poliméricos de alto desempenho são importantes para o desenvolvimento de dispositivos fotoeletrônicos de última geração [87]. Com o intuito de melhorar ainda mais as propriedades fotoeletroquímicas (maior fluorescência, maior eficiência e melhor conjugação) dos sistemas moleculares e macromoleculares  $\pi$  conjugados, tem-se enfatizado o uso de derivados híbridos ou mistos, denominados de sistemas híbridos com a presença de duas sub-unidades [88]: uma delas de maior densidade eletrônica e por isto dita elétron-doadora (**D**), ou "*electron-rich*" [89] (com interação através do orbital HOMO), e a outra com menor densidade eletrônica, chamada de elétron-aceptora (**A**), ou elétron-aceptora, ou ainda "*electron-poor*" [90] (com interação através do orbital LUMO) obtendo-se os derivados híbridos conjugados ditos **D-A**. Alguns autores denominam estes materiais como materiais ambipolares, nos quais ambos, elétron-doador e elétron-aceptor estão presentes formando Sistemas Doador-Aceptor (**D-A**) (Figura 11), em que duas sub-unidades diferentes podem gerar um sistema híbrido molecular ou um polímero misto com propriedades sinérgicas que apresenta uma melhora efetiva nas interações intermoleculares e transferência de carga intramolecular [91–94] como ressaltado no artigo de revisão de Brasel e colaboradores [87] que também destaca e recomenda as principais sub-partes destes sistemas **D-A**.

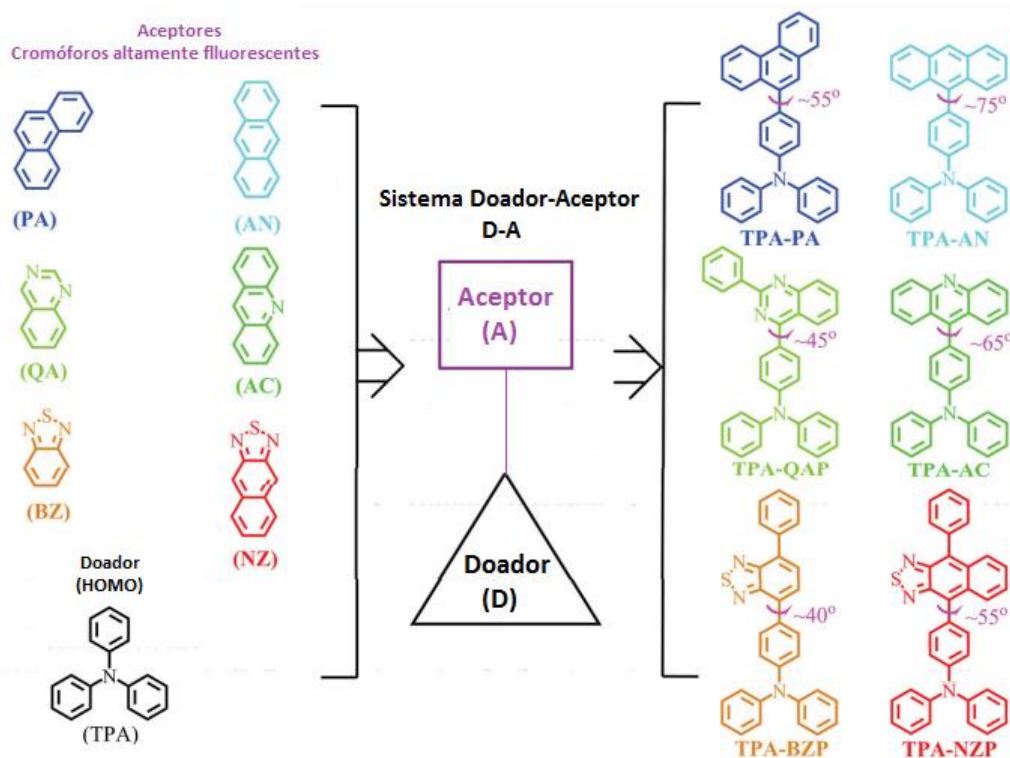


Figura 11: Esquema de planejamento de estrutura molecular para moléculas **D-A** [95].

Este planejamento racional com promissores blocos de construção (*building blocks*) específicos deve prever a permanência da co-planaridade entre as sub-unidades, ou preservar a continuidade da conjugação entre os grupos através de grupos espaçadores específicos que preservem a planaridade [96]. Esta prévia condição de co-planaridade, já citada e relatada neste texto em artigos relevante [12–14] pode parecer óbvia para os químicos, contudo em artigos específicos da área, onde os pesquisadores não tem esta formação específica, observa-se a grande surpresa da dependência dos efeitos de conjugação mútuos entre as sub-unidades com o ângulo entre as partes elétron-doadoras (**D**) e elétron-aceptoras (**A**) (Figura 11) [95]. Neste trabalho foi descrita a preparação e o estudo da luminescência de derivados híbridos obtidos a partir dos sistemas tipo **A** - benzo- (**BZ**) e nafto-tiadiazólicos (**NZ**); quinazolina (**QA**) e acridina (**AC**). Estes novos híbridos mostraram-se com fluorescência de alta eficiência e luminosidade no vermelho. Destacam-se neste estudo os casos dos híbridos formados entre os derivados tipo **D** com unidades de alta fluorescência **A**, tais como fenantreno (**PA**), antraceno (**AN**) materiais conhecidos como PhOLEDs [95].

Diversos sistemas **D-A** altamente planares e com alta capacidade de transporte de carga tem sido obtidos utilizando-se os preceitos da síntese de blocos de construção (*building blocks*) como os copolímeros dicetopirrolopirrol [97], isoindigo [98], naftaleno diimida [99,100] e benzobistiadiazol (Figura 12). Nas estruturas apresentadas neste texto, estão destacadas em azul as sub-unidades elétron doadoras (**D**) e em amarelo, as sub-unidades elétron aceptoras (**A**) [53,101].

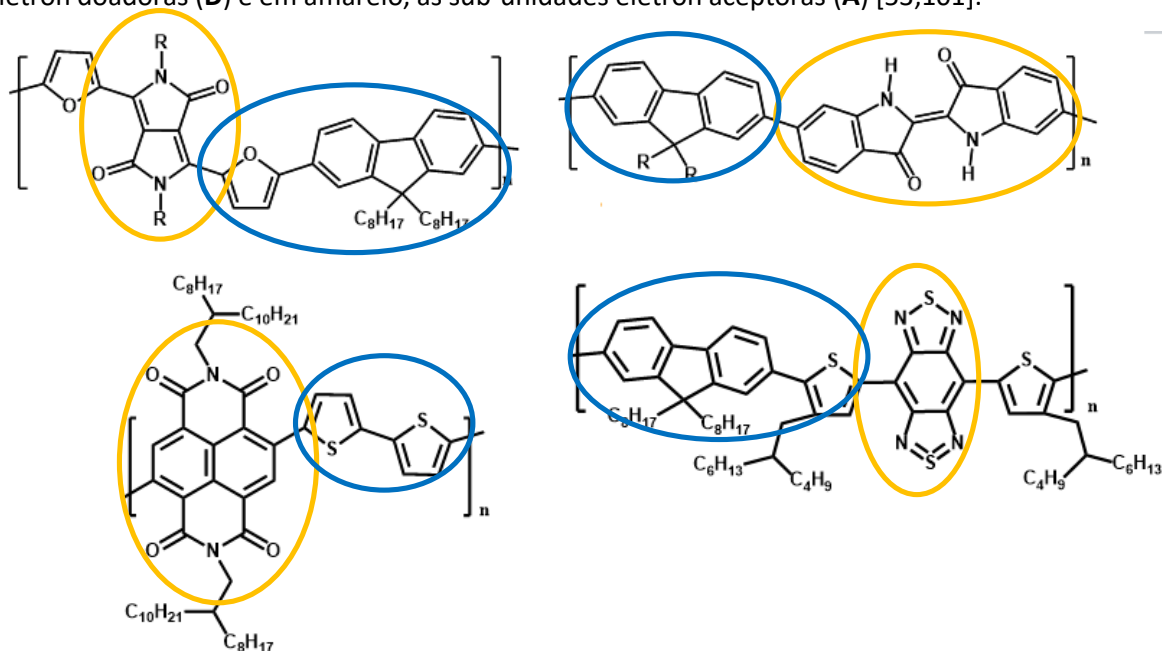
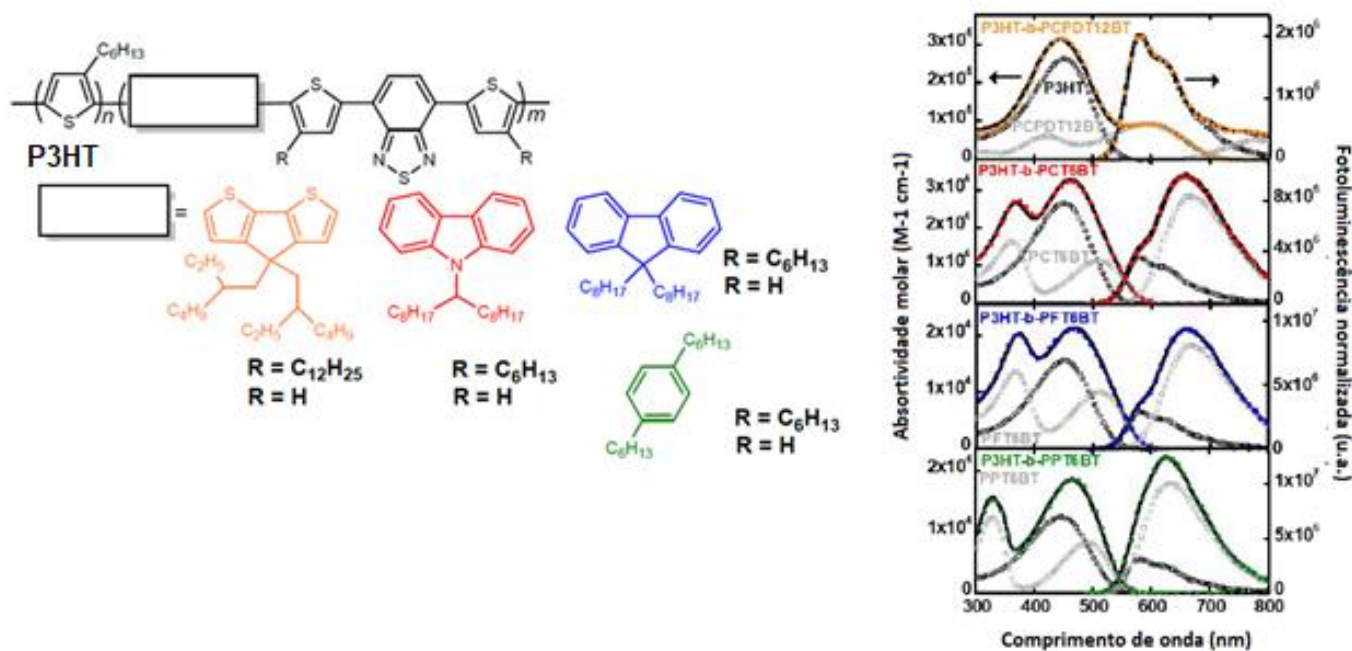


Figura 12: Sistemas D-A altamente coplanares descritos na literatura.

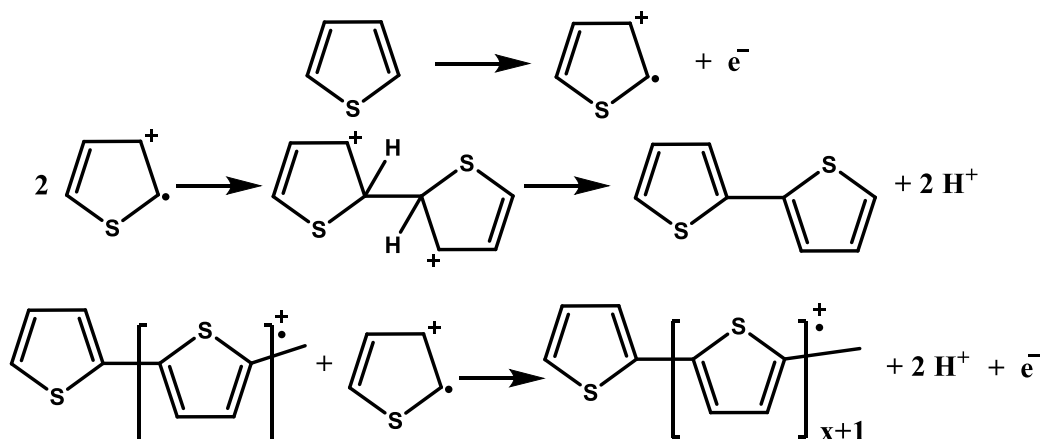


Os copolímeros mostrados na Figura 13 consistem de um bloco doador de elétrons (**D**) P3HT (poli(2,5-(3-hexiltiofenil)) ligado covalentemente a um polímero aceitador de elétrons (**A**) por síntese via acoplamento de Suzuki [102]. Os derivados híbridos conjugados ditos **D-A**, neste artigo chamados de “*push-pull*”, apresentaram os espectros de fotoluminescência que revelaram variação na cor emitida com a mudança do grupamento aceitador inserido no polímero e que quanto maior a conjugação desse bloco aceitador de elétron, mais deslocada para a região do vermelho será a emissão, o que é esperado para um sistema com maior extensão de conjugação.



**Figura 13:** Derivados **D-A** obtidos a partir de blocos doadores e blocos aceptores e seus respectivos espectros de fotoluminescência legendado pelas colorações de suas estruturas químicas.

Deve-se recordar (Figuras 8-10, páginas 10 e 11) que os tiofenos são muito importantes como monômeros de blocos de construção para obtenção de polímeros tiofênicos, via oxidação química (principalmente com cloreto férrico) ou via eletroquímica [57] através do mecanismo mostrado na Figura 14.



**Figura 14:** Esquema do mecanismo para polimerização química ou eletroquímica do tiofeno [57].

Tendo em vista as teorias envolvendo os Sistemas Doadores-Aceptores (**D-A**), os pesquisadores têm sintetizado monômeros de estrutura especialmente desenhada com a unidade central tiofênica elétron-aceptora (**A**), mas  $\beta$  funcionalizada com unidades elétron-doadoras (**D**) previamente à polimerização. A presença de substituintes elétron-doadores (**D**) na posição  $\beta$  aumenta a estabilidade dos cátions-radicais intermediários formados durante a reação de polimerização (Figura 14) facilitando a obtenção dos polímeros correspondentes.

Como um dos exemplos clássicos de pesquisas de polimerização de tiofenos substituídos (Figura 15) tem-se os estudos com unidades elétron-aceptoras (**A**) N-dodecil-imídico-tiofênicos-funcionalizados ou 5-dodecil-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona (**a**) (destacada em amarelo), que foram funcionalizadas com unidades elétron-doadoras  $\beta$  substituídas (**D**) 3-dodecil-tiofênicas (destacada em azul) através de reação de acoplamento tipo Stille e então, com o monômero funcionalizado (**b**) efetuou-se a reação de polimerização para obtenção do poli-tiofeno **c** com promissoras propriedades fotoeletroquímicas [103].

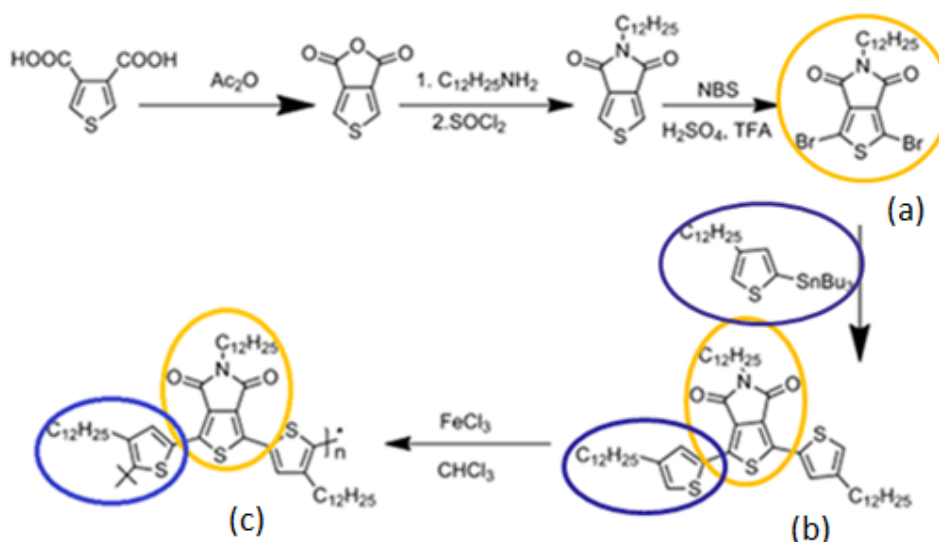


Figura 15: Rota sintética para obtenção de sistemas **D-A** [103].

Além dos politiofenos homopoliméricos (Figura 16a) sintetizados via oxidação química ou eletroquímica, há um método comum que é geralmente utilizado para aumentar a conjugação e consequente fluorescência de materiais de tiofeno: a incorporação de tiofeno em copolímeros (Figura 16b).

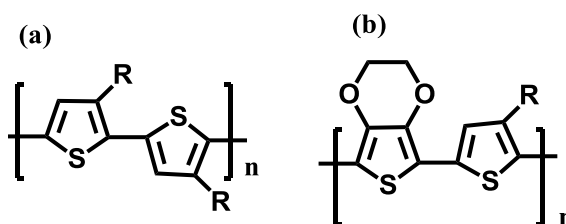


Figura 16: (a) Polimerização de material na presença de derivados tiofênicos (b) Formação de polímero com sistema **D-A** "in situ".

Este componente copolimérico geralmente será uma espécie rica em elétrons capaz de aumentar a densidade eletrônica do sistema formado. A copolimerização é realizada na presença de um outro derivado tiofênico elétron-doador (D), formando um polímero misto ou copolímero que quando bem planejado pode ter as características somadas dos homopolímeros correspondentes [104]. 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 (Figura 16b R = elétron-aceptor) [105]. Monômeros que possuem em sua estrutura  $\beta$  substituintes elétron-aceptores geralmente tem um potencial de oxidação mais elevado devido à ineficiência de estabilização do cátion radical formado durante a polimerização (Figura 14 - síntese de politiofenos). O problema da baixa densidade eletrônica nesses materiais pode ser sanado incorporando-se uma espécie elétron-doadora (D), gerando-se assim "in situ" um polímero com o sistema D—A (Figura 16b). Entre outros polímeros usados para copolimerização, destaca-se o etilenodioxi-tiofeno (EDOT), espécie do tipo D, já citado neste texto, que é extremamente utilizado na copolimerização eletroquímica [71,106,107].

O exemplo mostrado na Figura 17 apresenta três diferentes copolímeros alternados obtidos a partir da reação de policondensação empregando-se acoplamento cruzado de Suzuki. Todos os copolímeros contêm o fluoreno como unidade elétron-aceptora (A) e como unidades elétron-doadoras (D), os monômeros tiofeno (Th), etileno dioxi-tiofeno (EDOT) e benzotiadiazol (Bz) três unidades poliméricas comumente utilizadas em dispositivos fotovoltaicos. Todos os copolímeros mostraram respostas fotovoltaicas sendo que o P(FTh) teve a melhor eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) de 1,54% [108]. Os polifluorenos e seus derivados são outra classe de materiais emissores fluorescentes altamente eficientes devido ao alto rendimento quântico fotoluminescente (PL) e sua alta estabilidade química e térmica, boa solubilidade até a formação do filme, alto peso molecular e fácil preparo. Devido a essas qualidades, os derivados de fluoreno são geralmente aplicados como blocos de construção adequados para obtenção de copolímeros que apresentam propriedades fotoeletroquímicas muito promissoras [109–113].

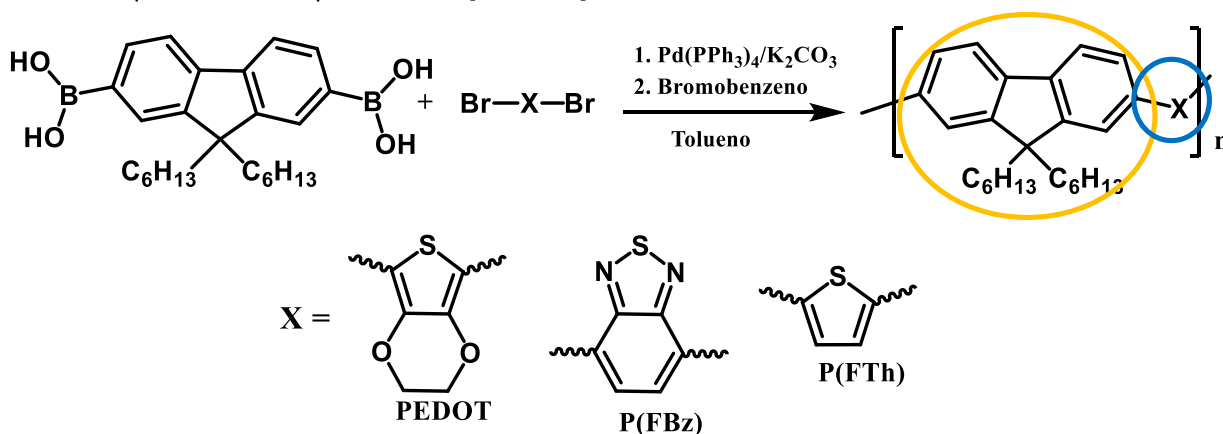


Figura 17: Copolímeros tiofênicos com promissora aplicação fotovoltaica obtidos via acoplamento de Suzuki [108].

O controle estrutural dos polímeros  $\pi$ -conjugados tem sido estudado com o objetivo de racionalizar o projeto de novos materiais com alta capacidade de transporte de cargas. Além da estratégia sintética doador-aceptor (D-A) dos “blocos de construção” pode-se aumentar a extensão da conjugação utilizando heterocíclicos ou inserindo grupamentos vinílicos e copolimerizando diferentes monômeros aleatoriamente em diferentes proporções a fim de se obter materiais cada vez mais conjugados e eficientes [77]. A Figura 18 a seguir representa um estudo realizado variando-se o comprimento do espaçador alquila e exemplifica o efeito da extensão da conjugação adicionando a um sistema doador-aceptor. Para avaliar a interação das sub-unidades doadoras (D), destacada em azul, eceptoras (A), destacada em amarelo, no copolímero e o efeito do grau de conjugação na sub-unidade doadora (D), o polímero dicetopirrolpirrol-tiofeno-etileno-tiofeno (a) foi comparado com o dicetopirrolpirrol-tiofeno-butadieno-tiofeno (b). Verificou-se através das técnicas de espectroscopia de absorção UV-vis, espectroscopia Raman, difração de Raios-x, microscopia de força atômica (AFM) e cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) que a adição de um único grupo vinila à sub-unidade doadora no composto dicetopirrolpirrol-tiofeno-butadieno-tiofeno (b) resulta em uma mobilidade da transferência de carga 50% maior [53].

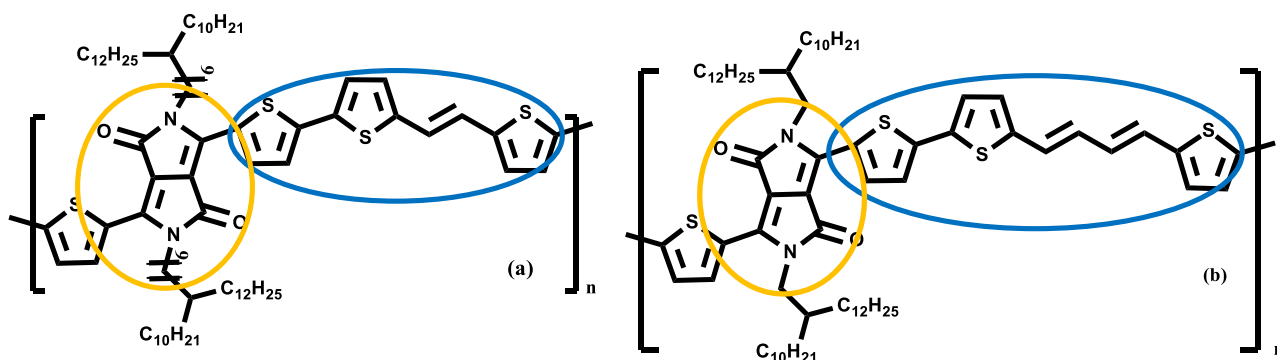


Figura 18: Estruturas de dicetopirrolpirrol-tiofeno substituídos. (a) dicetopirrolpirrol-tiofeno-etileno-tiofeno (b) dicetopirrolpirrol-tiofeno-butadieno-tiofeno [53].

Outro exemplo de técnica estudada para aumento de conjugação utiliza tiofenos funcionalizados (bis-tiofeno) fundidos com outros sistemas de anéis heterocíclicos tais como ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófeno, ditieno[3,2-b:2',3'-d]silol, ditieno[3,2-b:2',3'-d]pirrol e ditieno[3,2-b:2',3'-d]fosfo (Figura 19) [44]. As estruturas dos anéis fundidos aumentam a natureza planar do estado fundamental, diminuindo as contribuições de vibrações torsionais interanulares, essas características contribuem para o aumento das transferências de carga e consequente aumento da emissão.

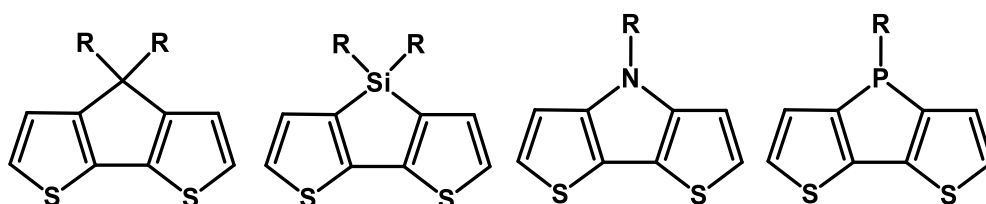
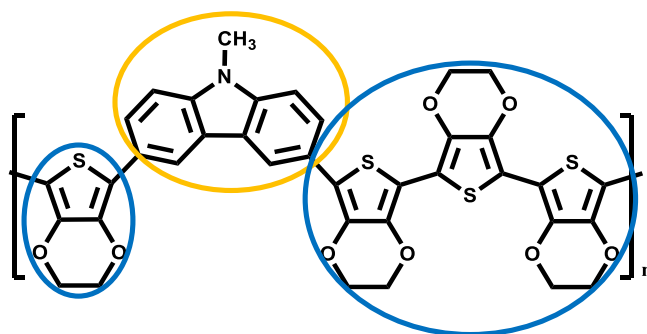


Figura 19: Tiofenos funcionalizados com anéis heterocíclicos fundidos

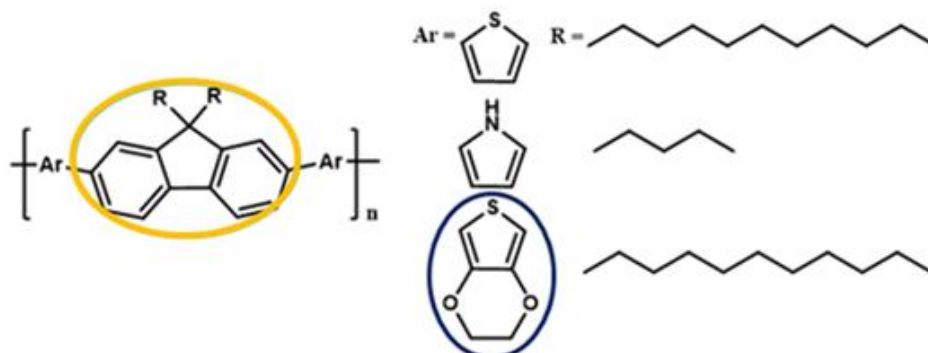
A variação da cor emitida na fluorescência de polímeros conjugados também pode ser influenciada pela razão da concentração dos monômeros utilizados, como é o caso da combinação entre as unidades fluorescente de carbazol (destaque em amarelo) com a elétron-doadora do EDOT (destacado em azul - Figura 20) para a geração de copolímeros conjugados com cores variando, nos estados neutro e oxidado, entre o azul e o vermelho e entre o laranja e o amarelo, dependendo da razão da concentração das unidades carbazólica e imídica no material [77].



**Figura 20:** Copolímeros obtidos com diferentes concentrações dos comonômeros carbazolicos e EDOT

Deve-se destacar também estudos com derivados nos quais, além da cadeia polimérica eletroluminescente há uma funcionalização com unidades fluorescentes, estes compostos podem ser chamados de OLEDs Fosforescentes (“PhOLEDs”) e têm atraído atenção significativa por serem particularmente promissores devido ao uso de 100% da eficiência quântica interna. A escolha de materiais com cadeias mais longas que favorecem uma melhor morfologia e com maior rugosidade aumentam a área de contato entre a camada de polímero ativo e o transportador de elétrons, outra característica que tende a aumentar o valor da eficiência quântica é o menor valor de *band-gap* que pode ser alcançado com a escolha de materiais que possuem os orbitais HOMO com maior nível de energia, diminuindo assim a energia entre os orbitais de fronteira.

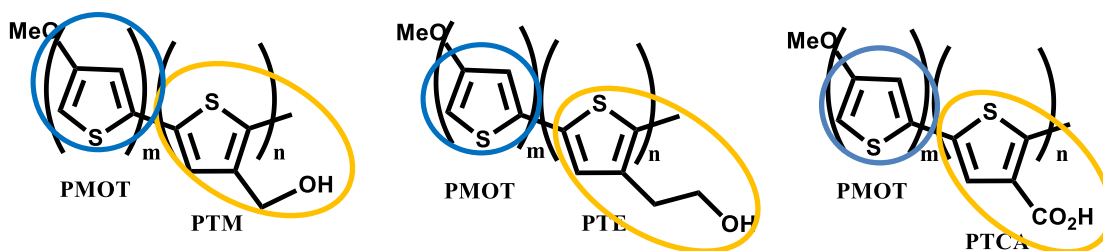
A funcionalização do anel tiofênico com unidades fluorescentes causa grande influência nas propriedades fotoeletroquímicas como mostram os estudos realizados com polímeros mistos, Figura 21, contendo a sub-unidade fluorênica de alta fluorescência elétron-aceptora (A) (destacada em amarelo).



**Figura 21:** Derivados tiofênicos substituídos com o fluoreno.

Os polímeros a base de tienil e pirrol mostraram valores de *band gap* de 2,3-2,4 eV respectivamente, já o polímero que tem como substituinte o EDOT (destacado em azul escuro), elétron-doador (**D**), reduziu o *band gap* para 2,15 eV. As cores também variaram, enquanto o polímero baseado em tienil apresentou coloração verde-oliva no estado neutro e verde escuro após dopagem, o polímero substituído com EDOT alternou a coloração entre vermelho e azul escuro no estado oxidado, mostrando a influência em uma pequena variação no *band gap* na electrocromicidade dos polímeros [77].

Realmente a metodologia **D-A** é bem promissora e nosso grupo de pesquisa já tem obtido resultados bem promissores com estudos de copolimerização entre monômeros do tiofeno elétron-doadores (**D**), tais como os 3-metoxitiofeno (**MOT**), destacado em azul, e elétron-aceptores (**A**), destacados em amarelo, como o ácido 3-tiofenocarboxílico (**TCA**), 3-tiofenemetanol (**TM**), 3-tiofenoetanol (**TE**) (Figura 22). Os resultados obtidos para eficiência electrocrômica, tempo de resposta e contraste óptico desses materiais evidenciaram como a conjugação diferenciada presente nos copolímeros é importante tornando-os candidatos promissores para o desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos [114].



**Figura 22:** Copolimerização entre monômeros do tiofeno elétron-doadores (**D**-MOT) e grupos elétron-aceptor (**A**-TM, TE, TCA) gerando os copolímeros **PMOT-co-PTM**, **PMOT-co-PTE** e **PMOT-co-PTCA**.

Em um outro trabalho mais recente, visou-se a combinação de monômero tiofeno aceptor de elétrons (**A**) – tais como os conhecidos ésteres fenílicos dos ácidos 3-tiofenil-acético (TAcPh), 3-carboxifeniltiofeno (TCBXP) e o inédito 3-(fenoximetil)tiofeno (TCH<sub>2</sub>OPh) com EDOT – para a obtenção de novos materiais copolímeros **D-A** via polimerização electroquímica (Figura 23). A combinação de monômeros tiofeno (EDOT), rico em elétrons (**D**), e esses tiofenos carboxi-substituídos, deficientes em elétrons (**A**), aumentou o controle de desempenho de propriedades físico-químicas de politiofenos misturados com aplicações inovadoras e eles também mostraram uma possível aplicação como dispositivo de armazenamento de carga [56].

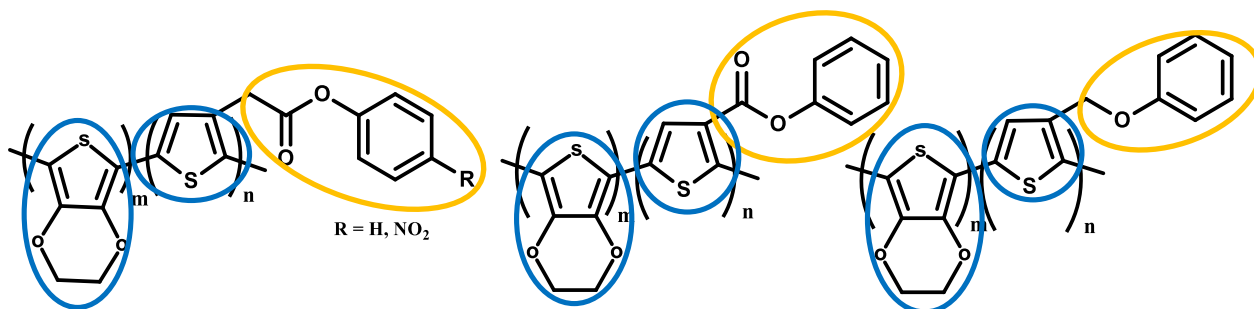


Figura 23: Copolimerização entre monômeros do tiofeno com grupos elétron-doadores (EDOT) e grupos elétron-aceptores.

Em 2013, Kim e colaboradores [115] relataram a síntese de derivados tipo dicarboxi-imida-tiofeno (Figura 24), que são análogos mais simples usados como intermediários sintéticos (unidade elétron-aceptora – **A**) para a obtenção por síntese química de outros sistemas copolímericos de alta complexidade, que mostram grande potencialidade. E no mesmo ano há o trabalho já citado (Figura 15, página 15) de Zhang e colaboradores [103] também enfatizaram o uso desta unidade molecular aceptora como de grande interesse para a formação de híbridos moleculares D-A.

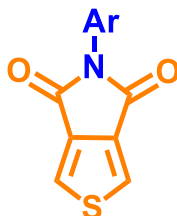
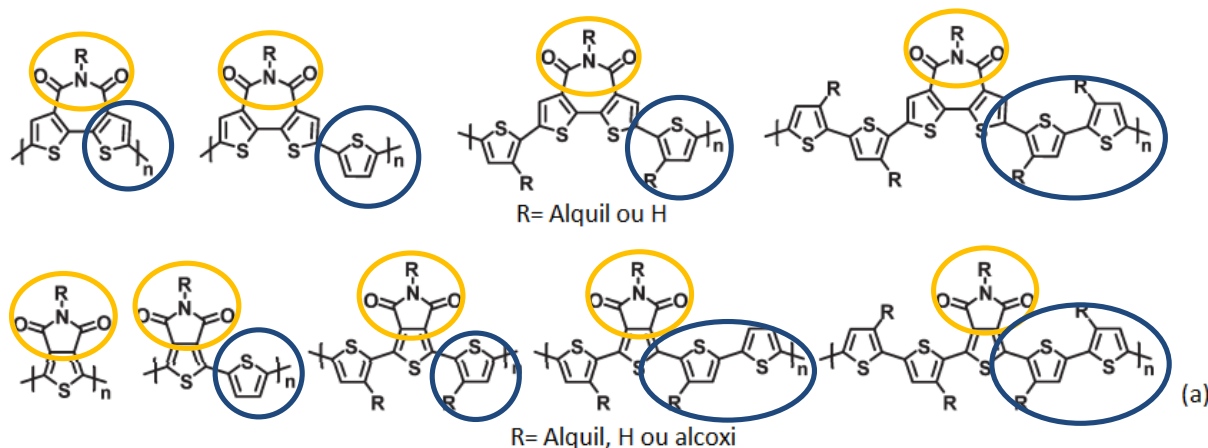
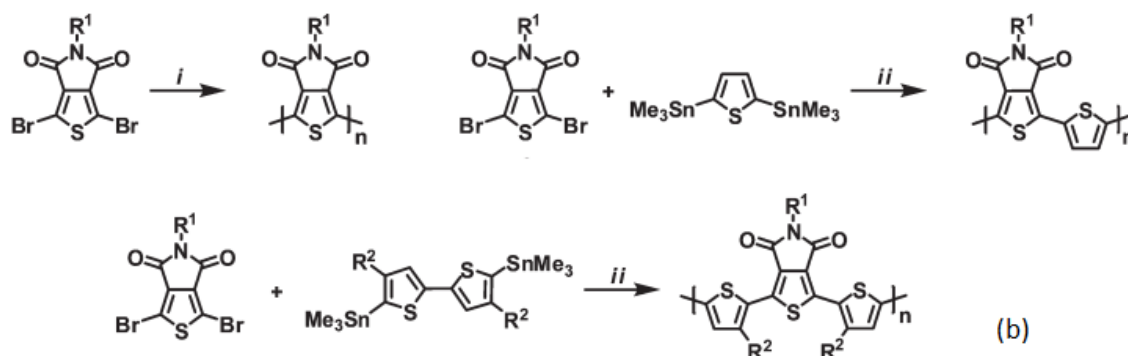


Figura 24: Sub-unidade elétron-aceptora tipo N-alkil-imida tiofênica.

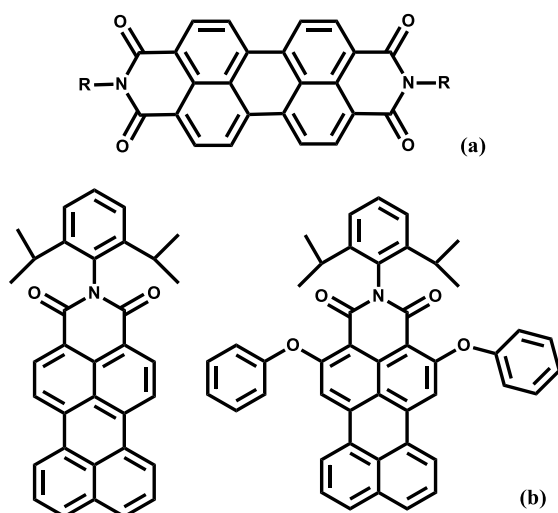
De fato, além deste trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores [103], (Figura 15), há também os estudos realizados por Facchetti, Marks e colaboradores [116], da síntese e investigação das propriedades fotofísicas de derivados poliméricos N-alkil-ditiofeno-imidas e tiofeno imidas ou N-alkil-tiofeno [3,4-c]pirrol-4,6-dionas, com as unidade elétron-aceptoras (**A**) e elétron-doadoras (**D**) destacadas respectivamente em amarelo e azul na Figura 25a. Porém, cabe destacar que estes copolímeros foram obtidos a partir da reação de acoplamento cruzado do tipo Stille, entre sub-unidades (**A**) imídica-2,5-dibromotiofênicas e 3-alkil-2-trimetilestanho-tiofenicas substituídas (**D**), com catalisadores de paládio, como ilustrado para os derivados mostrados na Figura 25b.





**Figura 25:** (a) Estruturas químicas de polímeros semi-condutores ditiofeno-imidas e tiofeno-imidas obtidos via sistema D-A. (b) Preparação de polímeros tiofênicos a partir da reação de acoplamento de Stille [116].

As N-aryl-imidas citadas são os análogos mais simples de uma classe de derivados imídicos de alta conjugação, conhecidos usualmente como perilênicos ou rilênicos [19,117–119] (em inglês, *rylenes*), homólogos superiores do *peri*-naftaleno (ou *peri*-dinaftalenos) funcionalizados com grupos tetracarboxidiimida (Figura 26a). Os derivados imídicos-perilênicos são destacáveis por causa dos altos rendimentos quânticos de fluorescência, foto-químio e termo-estabilidades, além de usualmente serem muito usados como agentes fluorescentes na região do infravermelho próximo. O sistema  $\pi$  conjugado destes compostos fornece uma unidade molecular sintética (“*building block*”) muito versátil para funcionalização e podem-se introduzir diversos tipos de substituintes no centro perilênico gerando grande impacto nas propriedades fotoeletroquímicas, bem como nas propriedades dos orbitais moleculares, nas energias HOMO/LUMO e nos comprimentos de onda de absorção [120,121]. Este amplo espectro de funcionalizações possíveis permitem uma grande variedade de moléculas planejadas visando efeitos e propriedades específicas. Assim, em um dos muitos exemplos existentes e dos mais notáveis, pode-se obter derivados perilênicos N-aryl-imídicos substituídos como as estruturas mostradas na Figura 26b com propriedades fluorescentes de alta eficiência [122,123].



**Figura 26:** (a) Estrutura geral dos derivados perilênicos. (b) Estrutura de derivados perilênicos de alta eficiência.



Tendo como exemplo todos esses sistemas **D-A** descritos na literatura, conclui-se que novos agentes fluorescentes eficazes podem ser obtidos com a possível formação de um híbrido molecular entre o grupo N-aril-imida e tiofenos 3-substituídos, originando os híbridos moleculares **D-A** 3,4-N-aril-imídicos-tiofênicos (**3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr**) inéditos (Figura 27a). Esse sistema doador-aceptor (**D-A**) pode ser preparado através da condensação de amins fluorescentes elétron-doadoras (**D**) (tais como, 2-aminofluoreno e derivados, 2-aminonaftaleno, etc...) com a unidade elétron-aceptora (**A**), o precursor tiofeno-3,4-anidrido correspondente. Além disso, os derivados 3-tiofeno-monoamidas (**3-Tf-CONHAr**) (Figura 27b), formados por uma sub-unidade elétron-aceptora (**A**) **3-TfCO**, funcionalizados com amins aromáticas elétron-doadoras e fluorescentes (**D**) também não são descritas na literatura e podem apresentar destacável comportamento fotoeletroquímico.

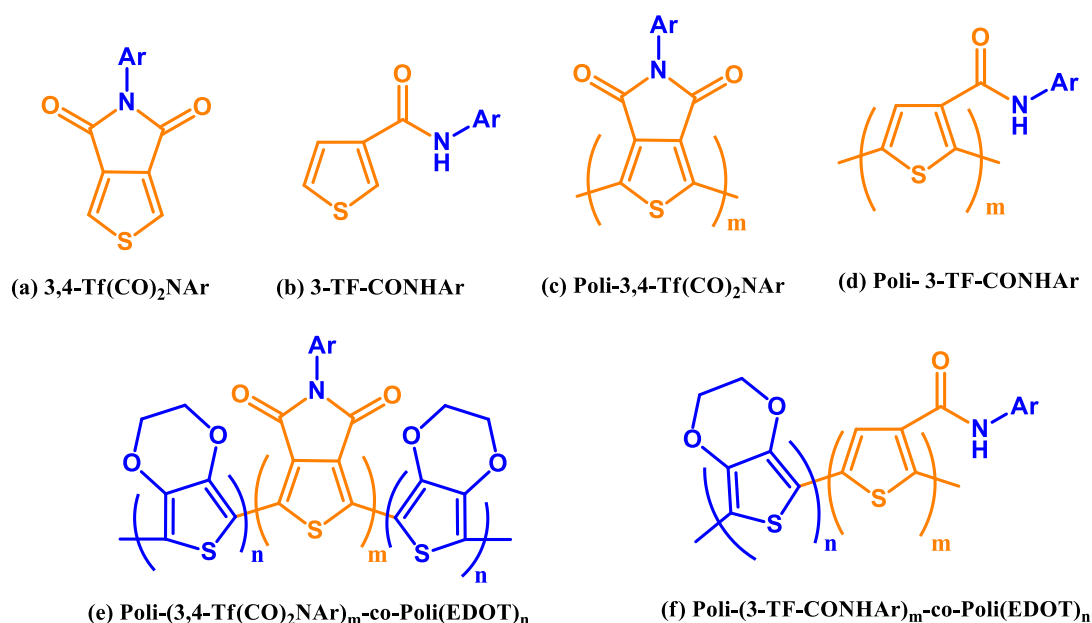


Figura 27: Estruturas de derivados tiofênicos carboxamidas-substituídas monoméricos e poliméricos promissores.

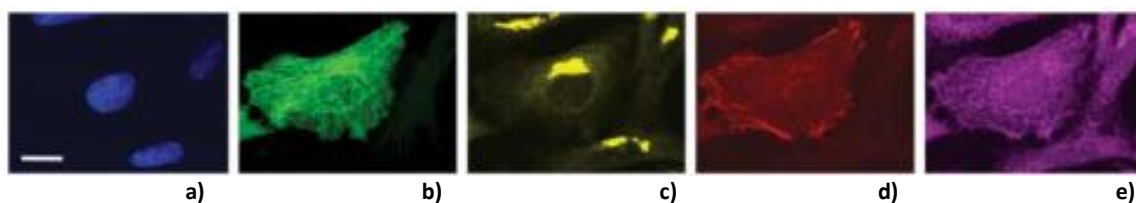
Adicionalmente, como descrito em vários artigos de revisão [57,124,125], os tiofenos 3-funcionalizados são realmente promissores blocos de construção molecular (“*building blocks*”) para formação de politiofenos, que já são intrinsecamente fluorescentes, geralmente na região do visível, através do fenômeno de eletroluminescência. Na literatura, há somente uma citação que explicita a fluorescência na região do vermelho de politiofenos  $\beta$ -alquil-substituídos obtidos eletroquimicamente [126]. Sendo assim, novos agentes fluorescentes ainda mais interessantes e promissores podem ser desenvolvidos, desde que não seja investigada somente a formação dos monômeros moleculares, mas também a obtenção dos homopolímeros correspondentes das N-carboxiimidas e para as amidas análogas (Figura 27 c e d). A eletropolimerização, ou a polimerização química destes materiais pode levar a formação dos politiofenos (**Poli-3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr**) e (**Poli-3-Tf-CONHAr**) de fluorescência promissora, consequência da conjugação estendida devido a presença da sub-unidade aminoaromática presente nas estruturas poliméricas. Outra alternativa para se aumentar a conjugação dos

politiofenos é a copolimerização da porção tiofênica destes derivados amídicos (elétrón-aceptores – **A**) com tiofenos elétrón doadores (**D**), por exemplo o EDOT, para que seja investigada a formação dos copolímeros **Poli-(3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>** e **Poli-(3-Tf-CONHAr)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>** (Figura 27e e f). Lembrando que essas polimerizações podem ser realizadas via eletroquímica e desta forma a síntese previa de monômeros conjugados **D-A** por reações de acoplamentos complexas e de alto custo seria dispensada [103,116,127,128]. Cabe ressaltar que, pela alta conjugação dos sistemas moleculares, principalmente dos sistemas poliméricos, estes derivados são também promissores fluoróforos na região do infravermelho próximo.

### 1.5. Fluorescência na região do Infravermelho Próximo “Near Infrared (NIR) emitters”

Inicialmente, a química dos corantes sintéticos produziu milhares de moléculas coloridas para suprir as necessidades que envolviam corantes têxteis. Recentemente, com o auxílio de métodos teóricos, têm-se obtido corantes com propriedades específicas e otimizadas (“tailormade dyes”) voltadas para a absorção e fluorescência nas regiões do vermelho (600-700 nm) ou no infravermelho próximo – “Near Infrared NIR” – (> 700 nm) do espectro eletromagnético [129,130]. Nestes comprimentos de onda (650-900 nm) a luz penetra nos tecidos biológicos com muita eficiência e com a vantagem de baixa interferência de solventes e matriz biológica, uma vez que moléculas biológicas são opticamente transparentes na região NIR [131]. Geralmente os sistemas biológicos absorvem fortemente na região do visível e assim a “janela” espectroscópica para possíveis estudos mais precisos e profundos fica restrita à região do Ultravioleta e do NIR [132,133]. Desta forma, a aplicabilidade de compostos fluorescentes na região do NIR é notável na produção de imagens biológicas de alta resolução com diversos corantes fluorescentes (ou fluoróforos), podendo disponibilizar novos métodos de diagnóstico patológico e histológico com uso de marcadores luminescentes específicos dentro da amostra estudada.

A imagem ótica *in vivo* faz uso de sondas moleculares (formadas por um componente biológico ativo marcado com um ou vários fluoróforos) para visualizar mecanismos de processos biológicos em níveis celular como mostrado na Figura 28 [134].



**Figura 28:** Exemplos de usos de diversos fluoróforos para obtenção de imagens celulares por microscopia de fluorescência: a) imagem do núcleo,  $\lambda_{\text{ex}} = 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$ ; b) imagem de microtúbulos,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 500\text{-}530 \text{ nm}$ ; c) imagem de Golgi,  $\lambda_{\text{ex}} = 432 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 555\text{-}565 \text{ nm}$ ; d) imagem de fibras de estresse celular,  $\lambda_{\text{ex}} = 568 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 580\text{-}620 \text{ nm}$ ; e) imagem de mitocôndria celular,  $\lambda_{\text{ex}} = 637 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$  [134].

Recentemente, os pesquisadores da área têm desenvolvido novos agentes fluorescentes na região do *NIR* e estes novos materiais têm mostrado aplicações únicas devido à grande penetrabilidade da radiação incidente, altas estabilidades química e fotoquímica obtendo-se grandes progressos na medicina, pois são obtidos resultados que possibilitam a maior compreensão estrutural e funcional de sistemas biológicos e com o mínimo grau de perturbação do sistema vivo investigado [18,135–137]. Realmente, o interesse e o desenvolvimento de corantes fluorescentes emissores no Infravermelho foi tardio quando comparado aos mais diversos tipos de corantes fluorescentes em diversas regiões do espectro eletromagnético, principalmente no visível e agora essa área está com enorme impulso pela sua variada aplicabilidade e potencialidade com o uso de sistemas híbridos com derivados conjugados [23,129,138,139].

Materiais que emitem radiação na região do infravermelho próximo são conhecidos como “*NIR emitters*” e possuem aplicações práticas em vários setores importantes além da medicina, como energia, comunicação, sensoriamento e optoeletrônica avançada, aplicações potenciais em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células eletroquímicas emissoras de luz, células fotovoltaicas, sensores químicos, displays de visão noturna, etc [129,131,138,140–144].

Em contraste com o enorme número de corantes que absorvem no *NIR* há apenas um número limitado de corantes fluorescentes que emitem no vermelho e no infravermelho próximo [138]. Os principais tipos estruturais de moléculas orgânicas que absorvem radiação infravermelha próxima são das seguintes classes: corantes derivados de cianina, triarilmetano, nigrosina, azo corantes e etc [130]. Dentre os fluoróforos que emitem em nas regiões do vermelho e infravermelho próximo também estão as ftalocianinas e cianinas [145], as rodaminas [146], os corantes baseados em xantenos [147], porfirinas e ftalocianinas [148], derivados do tipo BODIPY™ e certas cumarinas, alguns exemplos desses corantes estão ilustrados na Figuras 3 (página 4) e 29 [145,149].

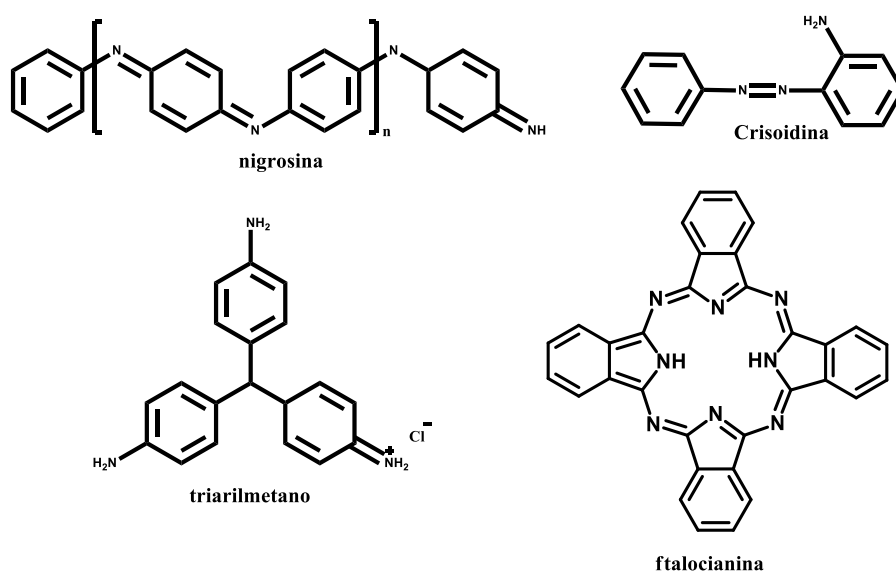


Figura 29: Estruturas de corantes que absorvem e/ou emitem no *NIR*

Outra classe de moléculas orgânicas não naturais que emitem na região *NIR* e que vem se destacando por causa dos altos rendimentos quânticos de fluorescência, das foto-químio e termo-estabilidades e pela perspectiva de grande aplicabilidade são os derivados nitrogenados do 3,4-dihidróxi-3-ciclobuteno-1,2-diona, ou ácido esquárico, as esquaraínas (Figura 30). Estes derivados esquáricos possuem a unidade molecular do ácido esquárico (unidade elétron-aceptora (**A**)) substituídas com grupos amino aromáticos (unidade elétron doadoras (**D**)) produzindo os híbridos moleculares **D-A** conhecidos como 1,3-esquaraminas ou 1,2-esquaramidas [150–152].

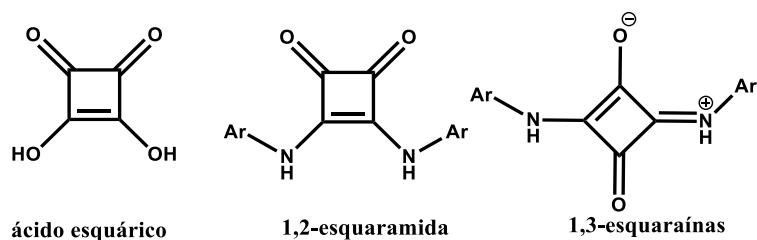


Figura 30: Estrutura geral do ácido esquárico e seus derivados nitrogenados.

A principal característica desta classe de compostos é a absorção acentuada e intensa de baixa energia frequentemente associada a uma forte fluorescência em solução. Essas características espectrais peculiares podem ser complementadas com outras características relevantes para os materiais, como comportamento óptico não-linear e capacidade redox reversível [153] o que promove a aplicação dos derivados esquaraínas/esquaramidas em diversas áreas relevantes da síntese, tecnologia e medicina incluindo catálise quiral, armazenamento de dados de fotocondutividade, transistores de efeito de campo que emitem luz, células solares e óptica não linear. Recentemente, foi demonstrado que as esquaraínas também podem se comportar como absorvedores de dois fótons muito eficientes, sondas histológicas fluorescentes, corantes fluorescentes próximos altamente estáveis, meios ativos para padrões de fluorescência e possivelmente como fotossensibilizadores de segunda geração para terapia fotodinâmica, também podem ser usadas como sondas fluorescentes de comprimento de onda mais deslocado pro vermelho e rótulos em ensaios biológicos, uma vez que seus espectros de absorção e fluorescência estão nas regiões visível vermelha e infravermelha próxima (*NIR*), fora das regiões de auto-absorção e auto-luminescência dos meios biológicos [118,150,152,154–162].

De fato, devido à grande flexibilidade de precursores sintéticos ricos em elétrons é possível se obter uma extrema variedade estrutural de esquaraínas e em artigos de revisão foi adotado o seguinte jargão para esses derivados: “*Squaraines dyes: a mine of molecular materials*” [163]. Alguns derivados esquaraínicos (Figura 31) foram projetados a partir de uma unidade central esquárica, elétron-aceptora (**A**) funcionalizadas com sub-unidades moleculares de alta densidade eletrônica (**D**) – aminas e anéis (hetero)aromáticos – para se alcançar uma extensão na conjugação e se revelaram compostos promissores devido a intensa absorção e fluorescência na região do infravermelho. A variedade de

derivados bis-esquaraínicos, obtidos em 2008 por Yagi e colaboradores, apresentados na Figura 31a mostrou emissão de luz na região infravermelha entre 779 – 803 nm, neste estudo foram desenvolvidos sistemas cromóforos obtidos através da condensação entre os espaçadores esquaraínicos e derivados tiofenicos [164]. Os derivados esquaraínicos representados na Figura 31b apresentaram intensa absorção na região de 660 – 760 nm e foram estudadas por Rapozzi em 2010 como promissores agentes fotossensibilizantes para utilização em terapia fotodinâmica [158]. Os derivados halogenados mostrados na Figura 31c, sintetizados por Mayerhçffer e colaboradores em 2012, apresentaram fluorescência em uma janela espectral que se estendeu acima de 900 nm, propriedade até então não encontrada mas que favorece os estudos de diagnóstico por imagem e obtenção de sensores na região do infravermelho próximo [165].

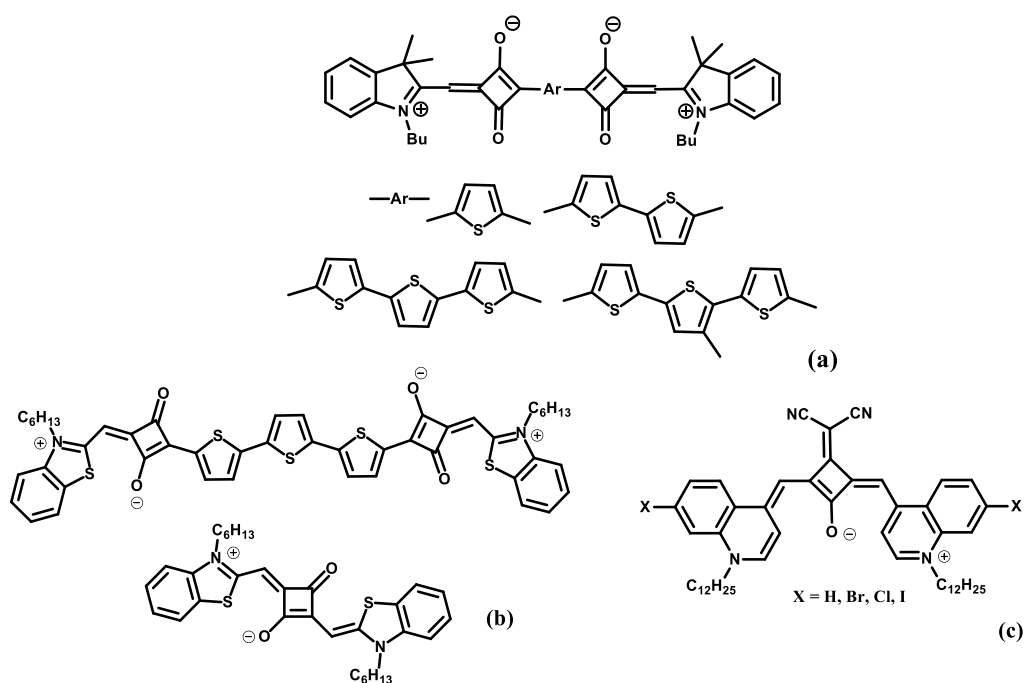
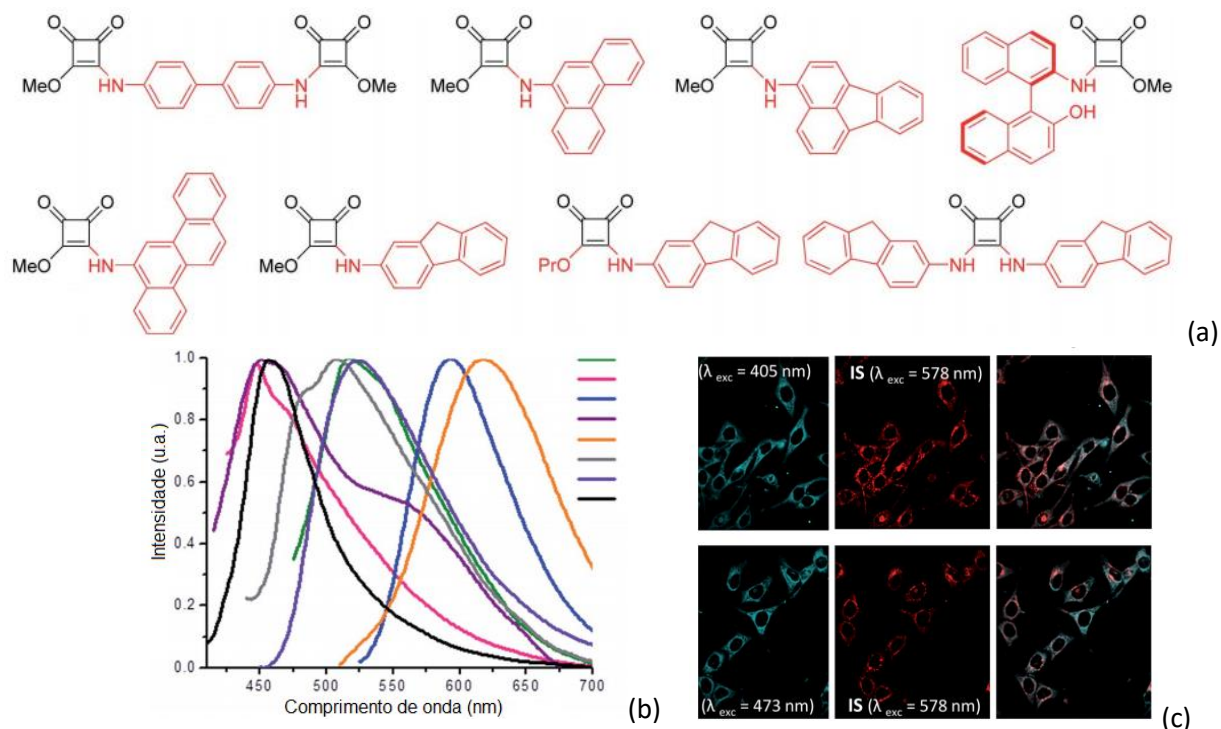


Figura 31: Derivados esquaraínicos emissores no infravermelho próximo.

Recentemente, em 2016, Gimeno, Herrera e colaboradores [166] sintetizaram esquaramidas inéditas funcionalizadas com diferentes grupos de fluoróforos que foram utilizadas em estudo de imagem celular (Figura 32a). Os espectros de fluorescência destas esquaramidas, obtidos em solução de DMSO, apresentaram emissão entre 475 e 615 nm e rendimentos quânticos de até 45,7% (Figura 32b). Adicionalmente, foram realizados estudos de citotoxicidade destes novos derivados em células de câncer cervical HeLa e alguns dos materiais apresentaram atividade elevada e também foi realizada exploração em microscopia de fluorescência celular (Figura 32c).



**Figura 32:** (a) Estrutura dos derivados esquaramídicos com diferentes fluoróforos (b) espectros de emissão obtidos para os derivados sintetizados (c) Imagens de microscopia de fluorescência de células HeLa incubadas com esquaramidas ( $\lambda_{exc}$  = 405 ou 473 nm), imagens após excitação a 578 nm para visualização do padrão interno (IS); primeira e segunda imagens sobreposta.

Por fim, destaca-se que para obtenção de novos fluoróforos emissores na região do *NIR*, tanto materiais poliméricos quanto moléculas pequenas, é necessário um planejamento molecular prévio que favoreça o aumento na extensão na conjugação molecular. As metodologias e exemplos da literatura mostrados no item 1.4 deste texto apontam a formação de híbridos moleculares doadores-aceptores (**D-A**) como uma excelente alternativa de construção de materiais emissores na região do *NIR* [153]. Wang e Quian, em artigo de revisão [138] explicam que a introdução de um grupo doador de elétrons (**D**) e um aceptor de elétrons (**A**) em pequenas moléculas ou em polímeros favorece a redução do *gap* de energia necessário para excitação molecular. Isso ocorre, pois, os cromóforos **D – A** exibem duas formas de ressonância ( $\text{D-A} \leftrightarrow \text{}^+\text{D} = \text{A}^-$ ) que aumentam o caráter de dupla ligação entre as unidades **D** e **A**, e essa hibridização pode elevar o nível energético do orbital HOMO e diminuir o nível energético do LUMO resultando em uma diminuição do *gap* e favorecendo processos fotofísicos. A aplicação dessa metodologia **D-A** pôde ser aplicada tanto para polímeros, como está sugerido na Figura 27 (página 22) para amidas tiofênicas, como para moléculas pequenas como os derivados nitrogenados do ácido esquárico (Figura 32, página 26) que apresentam o anel esquárico como unidade fortemente aceptor (**A**) e os substituintes amínicos ou grupos metilênicos ativos como unidades elétron doadoras (**D**), assim, podem ser obtidas as esquaramidas ou esquaraínas como híbridos binários **D-A** ou ternários **D-A-D** (Figura 33) [150,153,167,168].

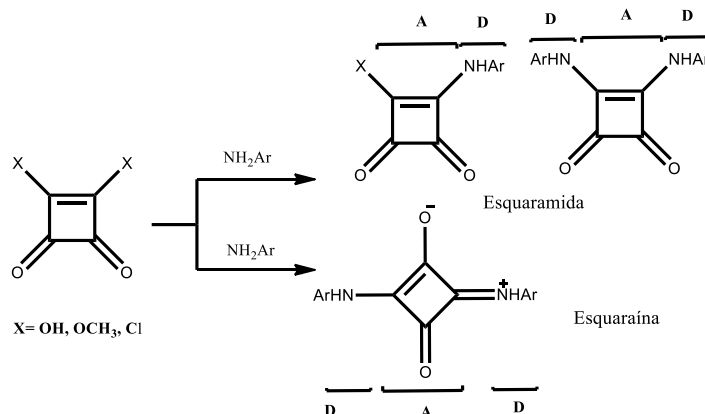


Figura 33: Derivados esquaráinicos – sistemas híbridos moleculares **D-A-D**

Finalmente, conclui-se que a metodologia de obtenção híbridos moleculares formados pela junção entre unidades elétron-doadoras (**D**) e elétron-aceptoras (**A**) aplicada para os derivados esquáricos (**A**) e aminas aromáticas (**D**) é realmente uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos fluoróforos emissores na região do infravermelho. Essa conclusão é fundamentada pela similaridade encontrada entre as estruturas propostas no projeto de pesquisa desta tese em 2015 e as moléculas desenvolvidas e apresentadas no artigo publicado em 2016 por Gimeno e colaboradores [166], que descreveram a preparação de esquaramidas N-aryl-substituídas (**SQ-C=O-NH-Ar**) análogas as que serão descritas neste texto porém, não mostraram emissão região do *NIR*.

## 2. Justificativa e Relevância do Trabalho, Metas e Objetivos

### 2.1. Justificativa e relevância

A região do infravermelho próximo (*NIR-Near Infrared*) é a faixa de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior do que a luz visível (400-700 nm), estendendo-se do extremo de região vermelha do espectro visível até 2500 nm. Os materiais emissores no *NIR*, ou especialmente os fluoróforos com emissão no Infravermelho próximo (*NIRF, Near Infrared Fluorescence*) têm atraído grande atenção para potenciais aplicações, como em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [138,142,169], células eletroquímicas emissoras de luz [140,170,171], células fotovoltaicas [172], sensores químicos [173,174], telecomunicações [175], identificação de alvos de visão noturna [169,175,176], displays de informação de segurança [177] e principalmente, na obtenção de imagens biológicas ou clínicas [177,178]. *NIRF* são "sondas" com capacidade para detecção de quaisquer alterações a nível sub-celular, com profundidade de cerca de 0,2 mm e resolução de micrômetros para a região de 700–900 nm (dita *NIR-I*), e qualidade de imagem ainda maior para a região de 1000–1700 nm (*NIR-II*) [177–179] possibilitando diagnósticos por imagem clínica com grande precisão.

Dentre os materiais orgânicos conhecidos como agentes *NIRF* destacam-se "*small molecules*" (moléculas pequenas de baixa massa molecular) e polímeros específicos [180]. Além do mais, os materiais orgânicos emissores na região do *NIR* ou materiais de fluorescência no infravermelho próximo (*NIRF*) são pouco disponíveis e a investigação e o desenvolvimento de novos agentes *NIRF* é uma área de pesquisa científico-tecnológica de grande interesse e aplicabilidade.

As metodologias mais estabelecidas para projetar novas moléculas *NIRF* de alta eficiência são similares às utilizadas neste trabalho: a introdução de substituintes específicos / heteroátomos/ heterociclos, extensão da conjugação de elétrons e sistemas doadores-aceptores de elétrons (**D-A**) [138,140,142,169,170,175,178]. No presente trabalho, investigaram-se heterociclos conjugados em sistemas **D-A** com a utilização de "*building blocks*" (blocos de construção molecular) promissores: aminas aromáticas fluorescentes (como unidades doadoras, **D**); e como unidades aceptoras (**A**), tiofenos *beta*-carboxílicos e derivados do ácido esquárico. Os híbridos moleculares **D-A** são obtidos na forma de amidas tiofênicas  $\beta$ -substituídas e 1,2 esquamidas de alta conjugação e que são preparados com metodologias sintéticas simples e de baixo custo.



## 2.2. Objetivos Gerais

Síntese, isolamento, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotoquímicas e eletroquímicas de derivados híbridos moleculares funcionalizados inéditos, do tipo doador-aceptor, **D-A** ( $\text{Ar}_1\text{C}=\text{O}-\text{NAr}_2$ ) visando particularmente, a possível emissão na região entre vermelho e infravermelho próximos (*NIR*) e desenvolvimento de fluoróforos *NIR* mais avançados e eficientes.

Os híbridos **D-A** foram obtidos pela ligação química amídica entre unidades elétron-doadoras amino-aromáticas ( $\text{NAr}_2$ , **D**) e unidades elétron-aceptoras carboxílicas ( $\text{Ar}_1\text{C}=\text{O}$ , **A**). Como já visto, os derivados 3-tiofeno-monoamidas (**3-Tf-CONHAr<sub>2</sub>**), bem como as N-aril-imidas-3,4-tiofênic-substituídas (**3,4-Tf(CO)2NAr<sub>2</sub>**) são inéditos na literatura e são promissores agentes com destacável comportamento fotoeletroquímico, não só como novos agentes *NIRF* “small molecules”, mas também como monômeros para possível formação de polímeros e copolímeros por eletropolimerização ou polimerização oxidativa (Figuras 29, 34 e 37).

Adicionalmente, as esquamidas são possíveis agentes *NIRF* bem promissores e podem ser facilmente sintetizadas através da conexão molecular entre os derivados elétron-aceptores e eletrofílicos do ácido esváríco (**SQCO**) e aminas aromáticas elétron-doadoras ( $\text{NAr}_2$ , **D**), para gerar os híbridos moleculares correspondentes (**SQCO-NAr<sub>2</sub>**) (Figura 39).

## 2.3. Objetivos específicos e Metodologias

**A)** Síntese, caracterização físico-química e espectrométrica (UV-Vis, fluorescência, IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectrometria de massas ESI-MS, análise térmica) de híbridos moleculares inéditos **D-A** derivados tiofeno-*beta*-carboxamida-substituídos ( $\text{Ar}_1\text{C}=\text{O}-\text{NAr}_2$ , **5-7a,b**) a partir da reação de aminas aromáticas, unidade elétron doadoras (**D**,  $\text{NAr}_2$ ,  $\text{Ar}_2 =$  2-fluorenil **1**, 2-dibenzofuranil **2**, 2-naftil **3a**, 1-naftil **3b**) com o cloreto de ácido tiofeno carboxílico, unidade elétron-aceptora ( $\text{Ar}_1\text{C}=\text{OCl}$ , **A**, **4**), formado do ácido 3-carboxitiofeno (**4.1**), conforme a rota sintética mostrada na Figura 34.

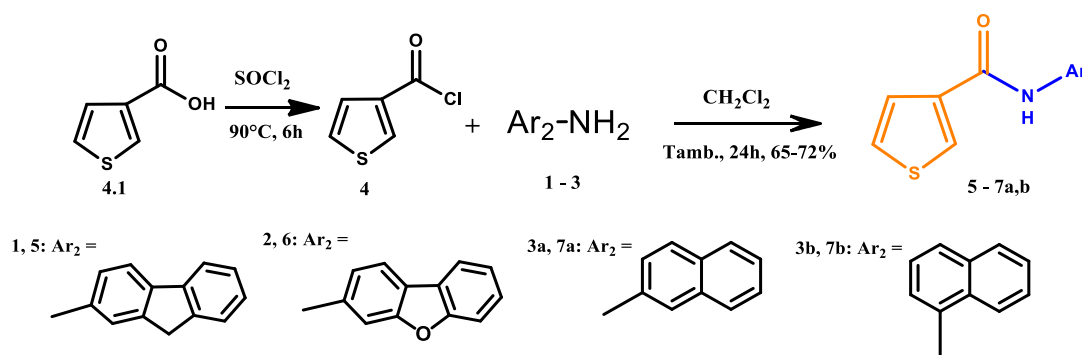
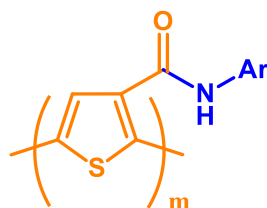


Figura 34: Rota sintética para obtenção das tiofeno-*beta*-carboxamidas (**5-7a,b**)

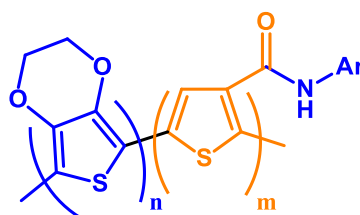
**B)** Investigação das propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas dos híbridos binários tiofênico amídicos **D-A** sintetizados (**Poli-3-CONHAr<sub>2</sub>**) Figura 35: estudo eletroquímico por voltametria cíclica para investigação da possível polimerização eletroquímica e formação (eletro-)química de poliotiofenos de alta fluorescência (**Poli-3-TfCO-NHAr**; **Ar<sub>2</sub>**= 2-fluorenil, 2-dibenzofuranil, 2-naftil e 1-naftil), híbridos moleculares com fórmula geral (**Poli-TfCO-NHAr**)<sub>m</sub>, ou (**D-A**)<sub>m</sub>. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes formados e análise espectrométrica e físico-química por TG/DTG UV-Vis, fluorescência, IV e análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Poli- 3-TF-CONHAr**

**Figura 35:** Estrutura geral dos homopolímeros derivados das amidas β-substituídas (3-TfCO-NHAr<sub>2</sub>).

**C)** Investigação da copolimerização eletroquímica dos monômeros (**5-7a-b**, **3-TfCO-NHAr<sub>2</sub>**; **Ar<sub>2</sub>**= 2-2-fluorenil, 2-dibenzofuranil, 2-naftil e 1-naftil) com EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno), unidade elétron-doadora (**D**) e possível formação (eletro-)química de copolímeros de alta fluorescência, **Poli-(3-Tf-CONHAr<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>**, híbridos moleculares ternários com fórmula geral [(**EDOT**)<sub>n</sub>-(**ThCO-NHAr<sub>2</sub>**)<sub>m</sub>], ou (**D**)<sub>n</sub>-(**AD**)<sub>m</sub> Figura 36. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes formados e análise físico-química e espectrométrica por TG/DTG, UV-Vis, fluorescência, IV e análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Poli-(3-TF-CONHAr)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>**

**Figura 36:** Estrutura geral dos copolímeros obtidos entre as amidas β-substituídas (3-TfCO-NHAr<sub>2</sub>) e o EDOT.

**D)** Síntese, caracterização físico-química e espectrométrica (UV-Vis, fluorescência, IV, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, espectrometria de massas ESI-MS, análise térmica) de novos híbridos N-aril-imida-tiofênicos (**Ar<sub>2</sub>NCOTfOCNAr<sub>2</sub>- 9 e 10**), obtidos a partir da condensação entre o anidrido 3,4-dicarbóxi-tiofênico aceptor (**8, A, -COTfOC-**) e as aminas aromáticas doadoras (**NAr<sub>2</sub>**, **Ar<sub>2</sub>**= 2-fluorenil e 2-dibenzofuranil) para formação dos híbridos moleculares ternários **A-D-A**, passando-se pelos intermediários monocarbóxi-monoamida (**A-D, 9.1 e 10.1**) (Figura 37).

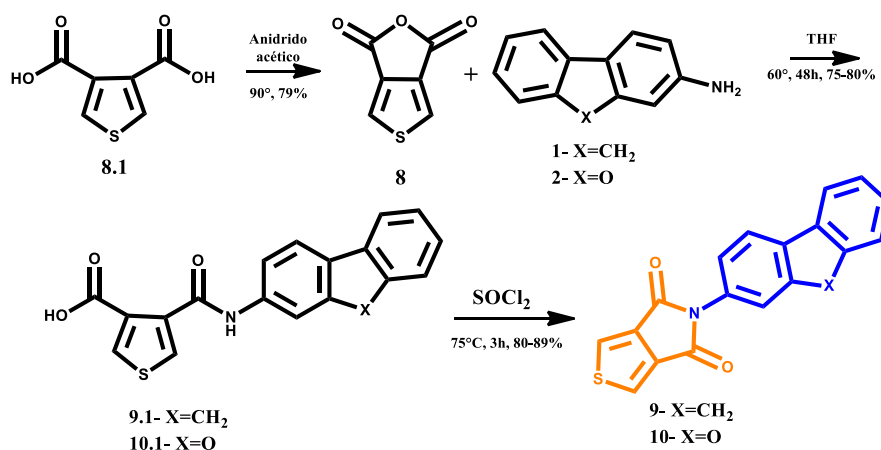


Figura 37: Rota sintética para obtenção das tiofeno-N-aril-imidas **9** e **10**

**E e F)** Investigação das propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas dos híbridos ternários tiofênico imídicos **A-D-A** sintetizados (**9** e **10**) por voltametria cíclica para investigação da polimerização eletroquímica e formação de poli-tiofenos (**Poli-3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>**; **Ar<sub>2</sub>**= 2-fluorenil e 2-dibenzofuranil), híbridos moleculares com fórmula geral (**Poli-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>**)<sub>m</sub>, ou (**A-D-A**)<sub>m</sub> Figura 38. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes formados e análise espectrométrica e físico-química por TG/DTG, UV-Vis, fluorescência, IV e microscopia). Investigação da copolimerização eletroquímica dos monômeros **9** e **10** com EDOT e possível formação (eletro-)química de copolímeros de alta fluorescência, **Poli-(3,4-Tf-(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>**, híbridos moleculares quaternários com fórmula geral [(**EDOT**)<sub>n</sub>-(**Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>**)<sub>m</sub>], ou (**D**)<sub>n</sub>-(**ADA**)<sub>m</sub>. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes formados e análise físico-química e espectrométrica por TG/ DTG, UV-Vis, fluorescência, IV e análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

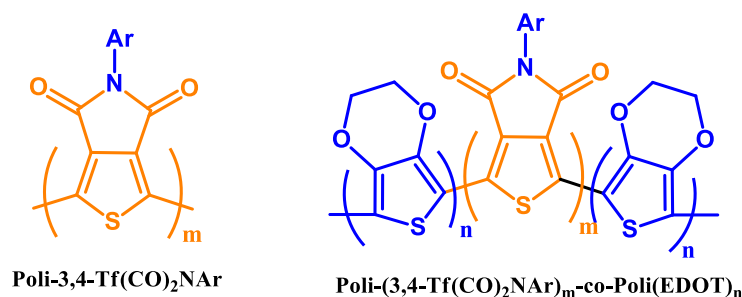
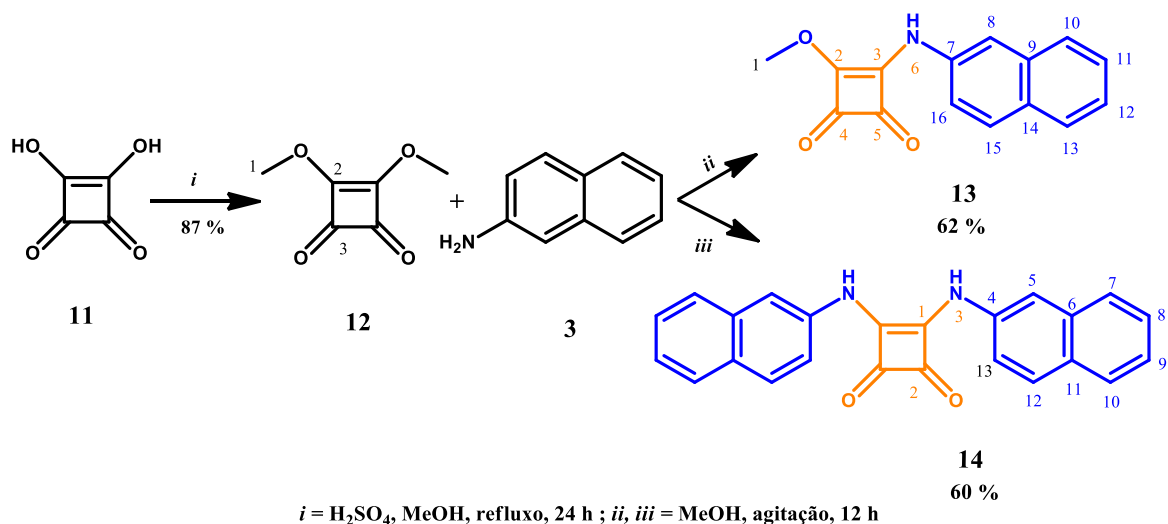


Figura 38: Estrutura geral de poli-tiofenos derivados das N-aril-imidas (Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>) **9** e **10**

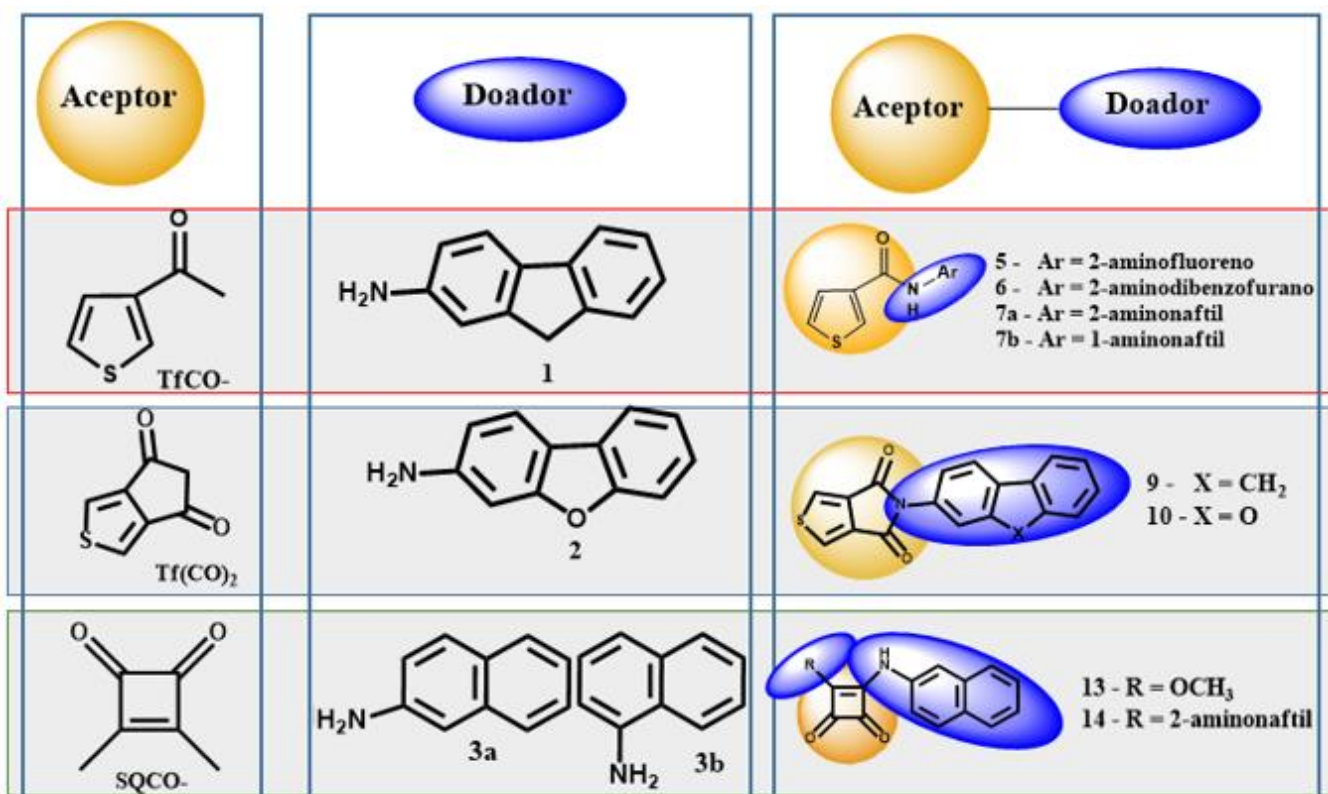
**G)** Síntese, caracterização físico-química e espectrométrica (UV-Vis, fluorescência, IV, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, análise térmica) de híbridos moleculares esquáricos (**SQCONAr<sub>2</sub>**- **13,14**), obtidos a partir da condensação entre derivados elétron-aceptores esquáricos (**SQCO**, **A**, dicloreto esquárico, diéster esquarato ou ácido esquárico) e aminas aromáticas elétron-doadoras (**NAr<sub>2</sub>**, **Ar<sub>2</sub>**= 2-aminonaftil) para possível formação de novos híbridos binários **D-A** como as mono-esquaramidas (**SQ-CO-NAr**), e híbridos ternários **D-A-D**, como as bis-esquaramidas (**Ar<sub>2</sub>NSQCONAr<sub>2</sub>**) (Figura 39).



**Figura 39:** Rota sintética para obtenção das mono- e bis-naftil-esquaramidas **13** e **14**

### 3. Apresentação e discussão dos resultados

Os derivados híbridos moleculares funcionalizados inéditos, do tipo doador-aceptor, **D-A** ( $\text{Ar}_1\text{C}=\text{ONAr}_2$ ) sintetizados neste trabalho foram obtidos a partir das unidades elétron-doadoras fluorescentes ( $\text{NAr}_2$ , **D**) 2-aminofluoreno (**1**), 2-aminodibenzofurano (**2**), 2-aminonaftil (**3**) e 1-aminonaftil (**3b**). Os derivados **1** e **2** foram preparadas com rendimentos de 82 a 85% a partir da reação de nitração efetiva e regioseletiva do hidrocarboneto aromático correspondente, seguida pela redução dos nitroderivados **1.2** e **2.2** com zinco em meio neutro [181]. Os derivados 2-aminonaftil (**3a**) e 1-aminonaftil (**3b**) foram obtidos comercialmente. Como sub-unidade elétron-aceptoras (**A**,  $\text{Ar}_1\text{C}=\text{O}$ ) foram utilizados os seguintes sistemas:  $\beta$ -carboxi-tiéfeno (**TfCO-**), 3,4-imidatiéfeno (**Tf(CO)<sub>2</sub>**) e unidade esquarato (**SQCO-**).

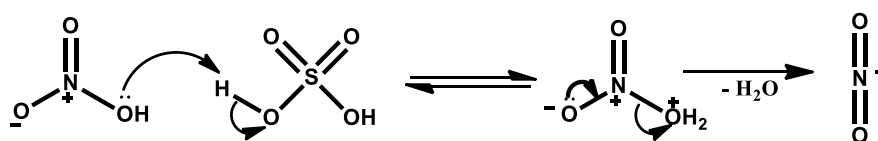


#### 3.1. Preparação das unidades elétron-doadoras ( $\text{NAr}_2$ , **D**) - amino-aromáticas

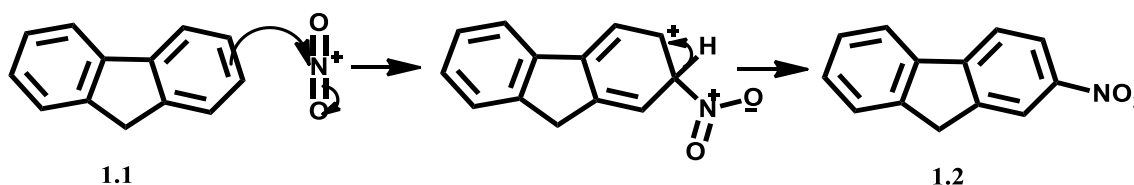
##### 3.1.1. Síntese dos precursores nitro-aromáticos **1.2** e **2.2**

A classe dos compostos nitro-aromáticos tem grande importância na síntese orgânica devido à facilidade de conversão do grupo nitro em outros grupos funcionais [58,182]. Estas conversões geralmente são iniciadas pela redução do grupo nitro ao grupo amino, que por sua vez pode ser transformado em uma série de outros grupos funcionais. A inserção de grupos nitro em hidrocarbonetos aromáticos ocorre através do mecanismo de Substituição Eletrofílica Aromática

(SEAr) (Esquema 1), com o uso de mistura reacional nitrante geralmente composta de ácidos nítrico fulmegante e sulfúrico concentrado [58,182]. O fluoreno (**1.1**), que é análogo ao bifenilo adicionado de uma ponte metilênica, possui alta reatividade para reação de nitração e assim, a obtenção do 2-nitrofluoreno (**1.2**) com 65% de rendimento [181] ocorre com ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado com seletividade para dirigência na posição 2- do anel (Esquema 2) [183,184]. O estudo mais detalhado referente à regioseletividade entre as possíveis posições de nitração do fluoreno encontra-se na seção dos Anexos 2 parte a.



Esquema 1: Formação do íon nitrônio.



Esquema 2: Reação de nitração do fluoreno na posição 2-.

O sistema heteroaromático do dibenzofurano (DBF), devido à presença do átomo de oxigênio no lugar da ponte metilênica, e isto acarreta diferença na regioseletividade e dirigência para a posição de nitração comparativamente ao fluoreno [185]. Em 1957, Dewar e Urch estabeleceram que o dibenzofurano (**2.2**) (Figura 40) quando nitrado com anidrido acético e ácido nítrico fumegante produzia três derivados com fatores de velocidades parciais em diferentes posições de substituição, sendo que, a posição 3- possui maior dirigência (Figura 40) [186].

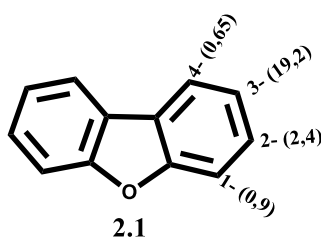
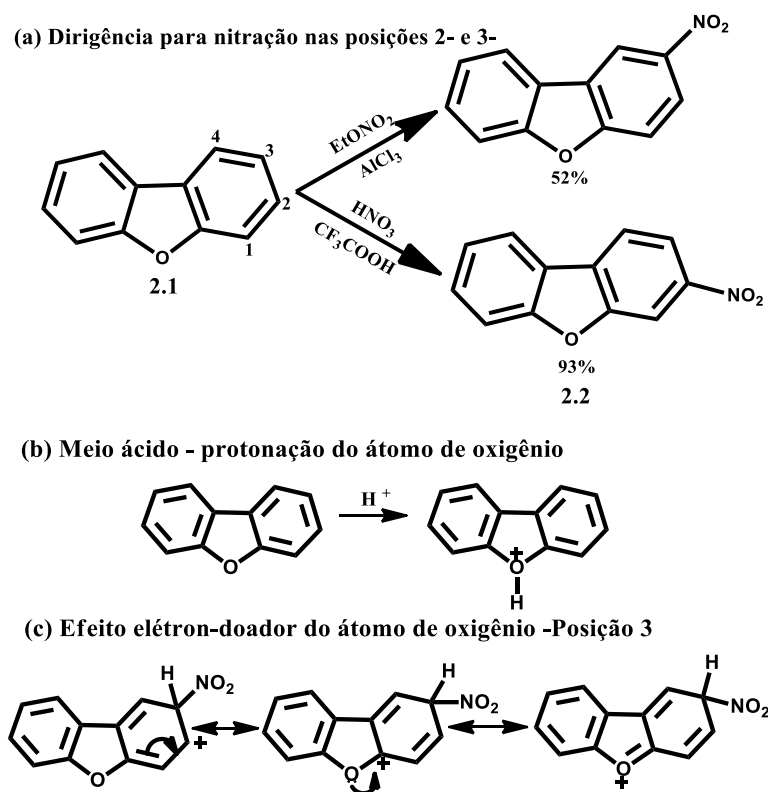


Figura 40: Velocidades relativas de reação de SEAr nas posições 1-, 2-, 3-, 4- do dibenzofurano.

Keumi, Takahashi *et al* [187], em 1982, descobriram que a regioseletividade da nitração do DBF pode variar conforme o meio reacional utilizado: se for usada a metodologia clássica com ácido nítrico em ácido trifluoroacético, obtém-se o 2-nitrodibenzofurano (**2.2**); com o meio reacional composto por nitrato de etila, na presença de cloreto de alumínio em nitrometano, forma-se preferencialmente o isômero nitrado na posição 3- (Figura 41a), no entanto, esse trabalho não

apresentou nenhuma análise espectrométrica ou cristalográfica. Em 1991, os mesmos pesquisadores [188] realizaram um estudo mais detalhado e amplo com diversas reações de SEAr investigadas para o DBF e especificaram que nas reações de nitração a regioseletividade é dependente do grau de acidez do meio: somente com o uso de ácido nítrico 99 % em ácido trifluoroacético, nitrometano ou diclorometano consegue-se seletivamente a dirigência do isômero nitrado na posição 2-. Esta particular regioseletividade ocorre pela alteração do efeito dirigente do sistema heteroarômico do DBF frente ao ataque eletrofílico, nestes meios muito ácidos ocorre a protonação do átomo de oxigênio do DBF (Figura 41a) e o possível efeito elétron-doador (Figura 41b), com dirigência na posição 3-, se transforma em efeito elétron-aceptor e desativador e o sistema torna-se similar ao fluoreno com dirigência na posição 2-. Então, visando-se a obtenção de 2-nitrofluoreno (**1.2**) e 2-nitrodibenzofurano (**2.2**), foram utilizados os procedimentos descritos por Kuhn [181] e por Keumi e Takahasi [187] respectivamente. Os derivados nitrados **1.2** e **2.2** foram obtidos com 60 e 65% de rendimento respectivamente após recristalização com ácido acético.



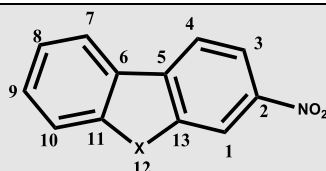
**Figura 41:** (a) Dirigência para nitração nas posições 2- e 3- conforme o meio reacional [187], (b) Protonação do DBF e (c) efeito elétron-doador para dirigência na posição 3-do átomo de oxigênio.

A caracterização estrutural dos compostos nitrados obtidos neste trabalho é bem característica devido às intensas bandas de absorção na região do infravermelho que são resultantes dos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações do grupo  $\text{-NO}_2$  em  $1560\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1350\text{-}$

1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente [189,190]. As análises dos espectros obtidos na região do infravermelho para os compostos **1.2** e **2.2** (Espectros 2 e 9 em Anexo 1) confirmam a obtenção de um produto mononitrado (Tabela 1). As análises dos espectros obtidos por ESI-MS de alta resolução também confirmaram a obtenção de fluoreno e dibenzofurano mononitrados através da observação dos Os íons moleculares  $[M+Na]^+$  correspondentes (Tabela 1). Para o derivado 2-nitrofluoreno **1.2**, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostra seis sinais correspondentes aos oito tipos de hidrogênios na ordem crescente de valor de deslocamento químico (Tabela 1), uma vez que H4 e H7, e H8 e H9 aparecem praticamente sobrepostos; a análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostra os treze sinais característicos esperados para o fluoreno mononitrado, conforme os dados também mostrados na Tabela 1. Para o dibenzofurano, no RMN de  $^1\text{H}$  observam-se os sete sinais esperados para os sete hidrogênios não equivalentes bem como os doze sinais de carbono esperados na análise do RMN de  $^{13}\text{C}$  do mono-nitro dibenzofurano **2.2**.

**Tabela 1:** Dados de caracterizações obtidos para os compostos nitro-aromáticos **1.2** e **2.2**.

Composto	<b>1.2</b>	<b>2.2</b>
IV ( $\text{cm}^{-1}$ )	1517 ( $\nu_{\text{assNO}_2}$ ), 1333 ( $\nu_{\text{simNO}_2}$ )	1521 ( $\nu_{\text{assNO}_2}$ ), 1339 ( $\nu_{\text{simNO}_2}$ )
$\text{CDCl}_3 - d^1$	<b>RMN <math>^1\text{H}</math> <math>\delta</math> (ppm)</b> 3,99 (H1, s, 1H); 7,43-7,45 (H9-H8, m, 2H); 7,61 (H10, d, 1H); 7,68-7,86 (H4-H7, m, 2H) 8,28 (H3, d, 1H); 8,39 (H1, s, 1H)	7,49 (H9, t, 1H); 7,59 (H8, t, 1H); 7,61 (H10, d, 1H); 8,02 (H4, d, 1H) 8,03 (H7, d, 1H); 8,27 (H3, d, 1H); 8,43 (H1, s, 1H)
	<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math> <math>\delta</math> (ppm)</b> 37,15(C1);120,05(C7);120,66(C10);121,51(C9) 123,30(C8);125,60(C4);127,62(C3);129,05(C1) 139,66(C6);144,11(C11);145,00(C13);146,99 (C5); 148,26(C2)	108,17(C10);112,51(C7); 118,67(C9); 120,74(C8); 121,98(C4);122,70(C6);124,01(C1); 129,77(C3) 130,40(C11);146,96(C13);155,25(C5);158,52 (C2)
ESI-MS (m/z)	Calculado: $[1.2+Na]^+ = 234,0530$ Obtido: $[1.2+Na]^+ = 234,0576$	$[2.2+Na]^+ = 236,0323$ $[2.2+Na]^+ = 236,0346$



1.2 - X =  $\text{CH}_2$  - 2-nitrofluoreno  
 2.2 - X = O - 2-nitrodibenzofurano



### **3.1.2. Obtenção da sub-unidade elétron doadora (D): 2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2) a partir da redução dos nitro derivados**

Muitos agentes redutores têm sido utilizados na redução de compostos nitro-aromáticos, sendo que, meios ácidos contendo estanho e ferro são os meios reacionais mais comuns entre outros diversos métodos de redução possíveis [58,182]. Usualmente, presume-se a necessidade de utilização de meios ácidos nestas reduções para obtenção eficiente dos derivados amino-substituídos. Há citações explícitas de que o uso de meio neutro e zinco em água levaria às hidroxilaminas correspondentes [191,192] e que só a redução posterior em meio ácido produziria a amina desejada [193]. Em outra citação tradicionalmente utilizada em laboratório [194] descreve-se que a redução de nitro-derivados às aminas desejadas com zinco só seria eficiente estabelecendo-se condições vigorosas e excesso de zinco metálico e meio alcalino. Contudo, o conhecimento de metodologias mais clássicas, nos mostrou que é possível à redução do 2-nitrofluoreno (**1.2**) e 2-nitrodibenzofurano (**2.2**) à amina correspondente com bons rendimentos utilizando-se zinco metálico em mistura de etanol e água a 90 °C [181]. Este foi o método escolhido para a redução de compostos nitro-aromáticos e, de fato, as aminas **1** e **2**, produtos da reação de redução, foram obtidos com até 85% de rendimento após 12 horas de refluxo e recristalização em solução etanol e água (1:1).

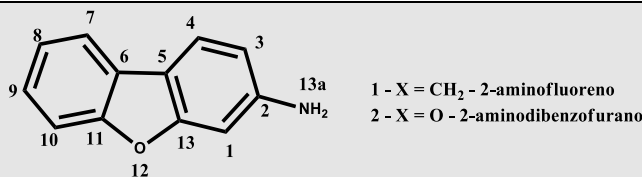
A primeira comprovação espectrométrica da eficiência do método de redução foram as observações dos espectros obtidos na região do IV que mostraram o desaparecimento das bandas características de grupos nitro ( $1560-1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1350-1300\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento das bandas relativas aos estiramentos assimétrico e simétrico de aminas ( $3460-3350\text{ cm}^{-1}$ ) [189,190].

Então, analisaram-se os espectros de RMN, através da atribuição dos sinais observados com as estruturas propostas, visando a comprovação da obtenção satisfatória dos aminos derivados esperados. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentaram os sinais dos respectivos hidrogênios conforme esperado. Para o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto **1** observaram-se sinais característicos dos hidrogênios: três sinais de H que aparecem como singlete em  $\delta$  3,74 e 6,78 ppm, quatro sinais dupletos em  $\delta$  6,60, 7,42, 7,51, 7,59 ppm e dois sinais tripletos que aparecem em  $\delta$  7,10 e 7,25 ppm. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do derivado **2** apresentam o perfil similar com as diferenças da ausência do sinal referente ao grupo metilênico e a sobreposição de dois tripletos em um sinal único de  $\delta$  7,24 a 7,27 ppm. Os hidrogênios amínicos para ambos os compostos foram detectados como sinais largos característicos em torno de  $\delta$  5,2 a 5,6 ppm.

A análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos derivados fluorênico e dibenzofurânico 2-amino-substituídos também confirmou a obtenção dos produtos desejados, pois, foram detectados respectivamente os 13 carbonos e 12 carbonos não equivalentes esperados.

Tabela 2: Dados espectrométricos obtidos para o 2-aminofluoreno (**1**) e 2-aminodibenzofurano (**2**)

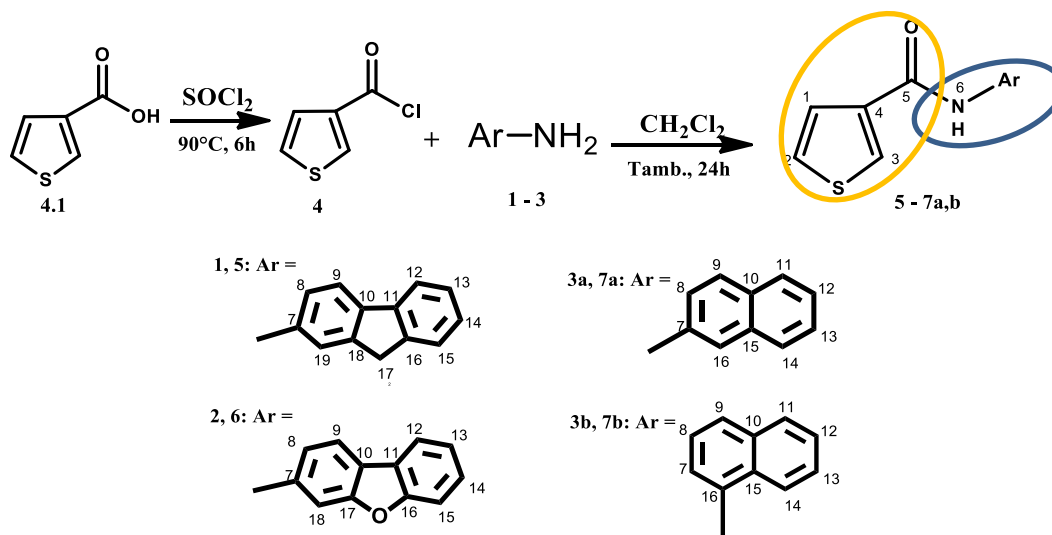
Composto	<b>1</b>	<b>2</b>
IV (cm <sup>-1</sup> )	3443, 3355 (V <sub>ass</sub> , V <sub>simNH<sub>2</sub></sub> ), 1273 (V <sub>C-N</sub> )	3460, 3361 (V <sub>ass</sub> , V <sub>simNH<sub>2</sub></sub> ), 1273 (V <sub>C-N</sub> )
RMN <sup>1</sup> H δ (ppm)	3,74 (H12, s, 2H); 5,19 (H13a, s, 2H); 6,60 (H3, d, 1H); 6,78 (H1, s, 1H); 7,10 (H9, t, 1H); 7,25 (H8, t, 1H); 7,42 (H10, d, 1H); 7,51 (H4, d, 1H); 7,59 (H7, d, 1H)	5,56 (H13a, s, 2H); 6,64 (H3, d, 1H); 6,77 (H1, s, 1H); 7,22-7,29 (H9-H8, m, 2H); 7,51 (H10, d, 1H); 7,70 (H4, d, 1H); 7,82 (H7, d, 1H).
RMN <sup>13</sup> C δ (ppm)	36,17 (C12); 110,36 (C1); 112,81 (C3); 117,89 (C7); 120,46 (C4); 124,22 (C9); 124,52 (C10); 126,45 (C8); 129,59 (C5); 141,52 (C11); 142,24 (C6); 144,54 (C13); 148,36 (C2)	95,41 (C1); 110,76 (C10); 110,91 (C3); 112,34 (C5); 118,91 (C7); 121,10 (C4); 122,58 (C9); 124,42 (C8); 124,83 (C6); 149,66 (C11); 154,85 (C13); 157,73 (C2).



### 3.2. Obtenção do sistema híbrido molecular A-D (Ar<sub>1</sub>C=O-NAr<sub>2</sub>, 5-7a,b): Amidas-tiofênicas β-substituídas

A obtenção do sistema híbrido molecular (A-D) Ar<sub>1</sub>NH-C=O-Ar<sub>2</sub> propostos inicialmente pela junção das aminas aromáticas **1**, **2** e **3 a,b** (NAr<sub>2</sub>) (sub-unidade elétron doadora (D)) com a sub-unidade elétron aceptora (A) carboxtiofênic (C=O-Ar<sub>1</sub>) tem como etapa chave de síntese a conversão do ácido 3-carboxi-tiofeno (**4.1**) no seu derivado mais reativo e eletrofílico, o cloreto de acila correspondente (**4**) (Figura 42) [58]. As mono-amidas desejadas ThCO-NAr<sub>2</sub> (**5-7 a,b**) foram obtidas com rendimento de até 72% pela reação entre as aminas fluorescentes de partida (**1-3a,b**) e o intermediário cloreto de acila (**4**) em diclorometano anidro [56,195,196]. A formação do híbrido carboamida pode ser comprovada pela presença de duas sub-unidades estruturais: a amino-aromática doadora (D) circulada em azul na Figura 42, que já foi caracterizada anteriormente, e a sub-unidade aceptora (A) β-carboamida-tiofênic, circulada em amarelo. A Tabela 3 a seguir apresenta os dados obtidos dos espectros de IV, RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C e ESI-MS para as mono-amidas de interesse **5-7**. As bandas observadas nos espectros de IV que caracterizam a sub-unidade elétron-acceptora aparecem em torno 950 e 730 cm<sup>-1</sup>, características de estiramento de ligações C=C e de deformação angular da ligação C-H de anéis tiofênicos [197–199]. A sub-unidade β-carboamida-tiofênic também foi caracterizada pelos sinais nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H em δ 7,8-8,0 referentes aos hidrogênios H1, H2 e ao H3 em δ 8,4, bem como os sinais de <sup>13</sup>C para os carbonos C1, C2 e C3 nesta sequência entre δ 127 e 130. A

caracterização destas amidas tiofênicas, inéditas na literatura, foi completada por espectrometria de massas de alta resolução. Todos os espectros obtidos para a caracterização das mono-amidas  $\beta$ -substituídas 5-7 estão apresentados no Anexo 1 (Espectros 29 a 54).



**Figura 42:** Rota sintética utilizada para obtenção do sistema híbrido molecular Aceptor-doador 5-7a,b

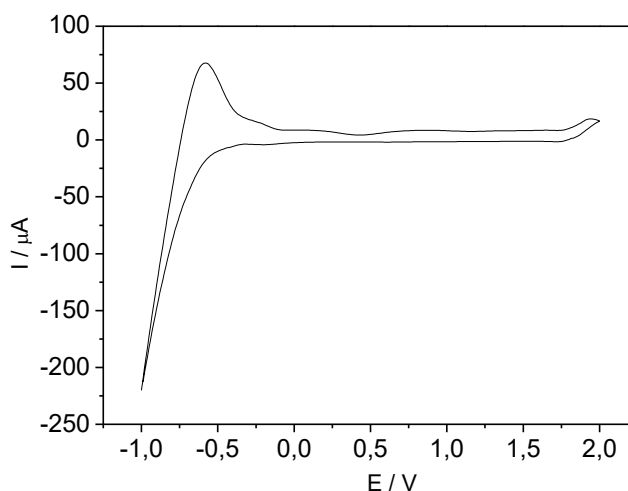
**Tabela 3:** Dados espectrométricos obtidos para os derivados beta-amida-tiofênicos fluorenil (**5**), dibenzofuranil (**6**), 2-naftil (**7a**) e 1-naftil (**7b**)

Composto	5	6	7a	7b
<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	1642 (ν <sub>C=O</sub> ), 1550 (δ <sub>N-H</sub> ), 1522 (ν <sub>C=C</sub> ), 1249 (ν <sub>C-N</sub> ), 955 (ν <sub>C=C</sub> ), 730 (δ <sub>C-H</sub> )	1638 (ν <sub>C=O</sub> ), 1550 (δ <sub>N-H</sub> ), 1520 (ν <sub>C=C</sub> ) 1266 (ν <sub>C-N</sub> ), 963 (ν <sub>C=C</sub> ), 735 (δ <sub>C-H</sub> )	1638 (ν <sub>C=O</sub> ), 1550 (δ <sub>N-H</sub> ), 1523 (ν <sub>C=C</sub> ), 1241 (ν <sub>C-N</sub> ), 943 (ν <sub>C=C</sub> ), 735 (δ <sub>C-H</sub> )	1630 (ν <sub>C=O</sub> ), 1558 (δ <sub>N-H</sub> ), 1528 (ν <sub>C=C</sub> ), 1286 (ν <sub>C-N</sub> ), 743 (δ <sub>C-H</sub> )
<b>RMN <sup>1</sup>H δ (ppm)</b>	3,92(H17,s,2H); 7,27(H14,t, J= 7,1H); 7,36(H13, t, J=7,1H);7,55(H15,d, J=7,1H);7,66(H8-H12, m,2H); 7,73 (H9,d, J=8,1H); 7,82–7,86(H1-H2, m,2H); 8,07 (H19,s,1H); 8,37 (H3,s,1H); 10,12 (H6,s,1H).	7,37(H14,t,J=7,1H); 7,46 (H13,t,J=7,1H); 7,66-7,73 (H15, H8, H12, H9, m, 4H); 8,05-8,09 (H1-H2, m, 2H); 8,27 (H18, s, 1H); 8,40 (H3, s, 1H); 10,33 (H6, s, 1H).	7,41 (H13, t, J = 7, 1H); 7,48 (H12, t, J = 7, 1H); 7,66-7,70 (H14-H8, m, 2H); 7,80-7,86 (H11, H1, H2, m, 3H); 7,91 (H9, d, J = 8, 1H); 8,40 (H16-H3, m, 2H); 10,26 (H6, s, 1H).	7,57-7,50 (H8,H7,H9, m, 3H); 7,69-7,61 (H1, H2, m, 2H); 7,84 (H14, d, J = 5, 1H); 7,89 (H11, d, J = 8, 1H); 8,00 (H13, t, J = 5, 1H), 8,10 (H12, t, J = 5, 1H), 8,56 (H3, s, 1H), 10,40 (H6, s, 1H)
<b>DMSO- d<sup>6</sup> RMN <sup>13</sup>C δ (ppm)</b>	36,48(C17);117,09(C19);119,08(C8); 119,46 (C12); 119,94(C9); 124,98 (C14);126,11(C15);126,69(C13) 126,84(C2);127,17(C1);129,53(C3); 136,65(C10); 137,87(C16); 137,98 (C11);140,95(C18);142,82(C7)143,5 (C4); 160,69 (C5).	103,08(C19);111,44(C15);115,81(C8); 119,00(C10); 120,51(C12); 120,88 (C9); 123,07(C14);123,60 (C11); 126,69(C13); 126,96(C2);127,17(C1);128,14(C3); 129,88(C16);137,62(C18);138,81(C7); 155,72(C4); 161,04 (C5)	117,30(C16); 121,46(C8); 125,37(C13); 126,94 (C14); 127,45(C12); 127,62(C9); 127,79(C11); 127,93(C2); 128,69(C1); 130,28(C3); 130,48 (C10); 133,74 (C15); 136,83 (C7); 138,00 (C4); 161,67 (C5).	123,41 (C16); 123,98 (C8); 125,58 (C13); 125,99 (C14); 126,11 (C12); 126,33 (C9); 126,91 (C11); 127,41 (C2); 128,13 (C1); 129,29 (C3); 129,88 (C10); 133,64 (C15); 133,85 (C7); 137,66 (C4); 161,17 (C5)
<b>ESI-MS (m/z)</b>	Calculado: [5+Na] <sup>+</sup> : 314,0615 Obtido: [5+Na] <sup>+</sup> : 314,0605	Calculado: [6+Na] <sup>+</sup> : 316,0408 Obtido: [6+Na] <sup>+</sup> : 316,0403	Calculado: [7+Na] <sup>+</sup> : 276,0459 Obtido: [7+Na] <sup>+</sup> : 276,0450	-

### 3.2.1. Eletrosíntese direta dos copolímeros Poli-(3-TfCONHAr)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub> baseados no sistema D-A

Com os monômeros **5-7a,b (3-TfCO-NHAr)** purificados e completamente caracterizados iniciou-se os estudos dos comportamentos eletroquímicos via voltametria cíclica (VC). Os tiofenos funcionalizados com grupos elétron doadores (**D**) e elétron aceptores (**A**) formando um sistema híbrido, são excelentes unidades monoméricas que podem ser polimerizadas, geralmente por via química pelos métodos de acoplamento de Stille, Suzuki e Kumada, para formação de sistemas conjugados D-A (Figuras 15, 17, 19, 22, 23 e 27). Do ponto de vista da preparação de polímeros condutores, a polimerização eletroquímica é um método mais vantajoso, uma vez que permite a obtenção de filmes poliméricos na superfície de um eletrodo. Uma desvantagem deste método é que os filmes são orientados aleatoriamente o que dificulta a obtenção de filmes finos que possuam uma ótima condutividade, além de apresentarem defeitos moleculares e assim nem sempre atingem seu limiar de saturação óptica [199–202].

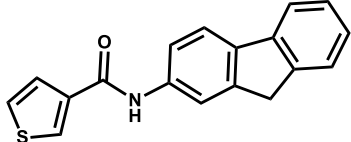
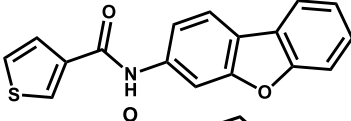
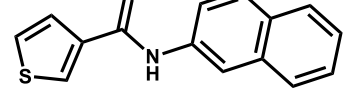
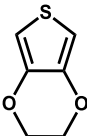
O perfil eletroquímico da solução do eletrólito suporte (branco), Figura 43, foi obtido por VC em uma faixa de potencial de -1,0 a 2,0 V. O perfil obtido indica que o eletrólito suporte não apresenta eletroatividade na faixa de potencial escolhida para formação dos filmes copoliméricos (0 – 2V), sendo assim, não causa interferências durante a copolimerização. Devido à baixa solubilidade dos monômeros, utilizou-se como solvente o nitrobenzeno que juntamente com eletrólito Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> apresentam uma elevada condutividade [199].



**Figura 43:** Voltamograma cíclico da solução de branco – Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M / Nitrobenzeno

Os valores dos potenciais de oxidação ( $E_{p,a}$ ) dos monômeros sintetizado **5-7a,b** estão apresentados na Tabela 4 e os voltamogramas encontram-se na Fig. 4 do Anexo 2. A similaridade entre os substituintes- $\beta$  do anel tiofeno faz com que os efeitos eletrônicos se tornem muito semelhantes, e como esse efeito é o responsável pela estabilização do cátion radical obtido durante a copolimerização, os potenciais de oxidação se mantem muito próximos.

**Tabela 4:** Potencial de oxidação ( $E_{p,a}$ ) dos monômeros **EDOT**, **FLU (5)**, **DBF (6)** e **2NFT (7)** ( $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$  em nitrobenzeno anidro, vs  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ )

Monômero	$E_{p,a}/\text{V}$
<b>FLU (5)</b> 	1,80
<b>DBF (6)</b> 	1,89
<b>2NFT (7)</b> 	1,73
<b>EDOT</b> 	0,94

O valor relativamente alto do potencial de oxidação obtido para o monômero **DBF 6**, comparativamente aos monômeros **5** e **7**, pode ser explicado pela presença do átomo de oxigênio na posição meta em relação ao nitrogênio da amida. O oxigênio dificulta o efeito elétron-doador por ressonância do sistema aromático resultando apenas em um efeito de indução de elétrons. A densidade de carga negativa no sistema tiofeno é diminuída e, conseqüentemente, desestabiliza o cátion radical formado durante a polimerização. Vale ressaltar que as eletropolimerizações diretas dos monômeros **5-7a,b** foram testadas para a obtenção dos homopolímeros correspondentes utilizando-se várias condições no meio eletroquímico, entretanto, para nenhum desses monômeros foi observada a formação de filmes. A obtenção de filmes poliméricos partindo do monômero **7b** não foi possível e a maior dificuldade encontrada foi na solubilização do monômero. Além do planejamento preliminar em relação aos monômeros, outra técnica capaz de modificar a forma, estrutura e propriedades dos polímeros condutores é a copolimerização, um método controlado que resulta em materiais com propriedades intermediárias entre os polímeros individuais [57,203]. Entre os muitos derivados de politiofeno que se desenvolveram durante a última década, o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um dos mais bem sucedidos devido às suas interessantes propriedades [71].

### 3.2.1.1. Obtenção dos copolímeros PTfCO-2FLU-co-PEDOT, PTfCO-2DBF-co-PEDOT e PTfCO-2NFT-co-PEDOT

A coeletropolimerização com EDOT, aplicado como espaçador de cadeia no copolímero, (realizada por VC, sob atmosfera de  $N_2$  com 20 ciclos a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), pôde ser obtida e esses novos filmes foram diretamente depositados no eletrodo de trabalho, como já descrito na literatura [56]. A inserção de EDOT pode aumentar o espaço disponível entre dois monômeros da amida  $\beta$ -substituída e o menor potencial de oxidação do EDOT favorece a geração de seus cátions radicais, que se comportam como iniciadores no processo de polimerização, até mesmo para os outros monômeros. Realmente com o uso do EDOT, neste trabalho três novos copolímeros como sistemas híbridos moleculares **D-A** puderam ser obtidos através de eletropolimerização. Este método mostrou-se simples, fácil e direto conduzindo aos copolímeros entre **EDOT**, a subunidade elétron doadora (**D**) e a unidade elétron aceptora N-aryl- $\beta$ -carboxamida-tiofeno (**A**), funcionalizada com a porção amino fluorescente elétron doadora (**D**). Devido a isso, a estrutura geral adequada para os copolímeros obtidos é  $[(\mathbf{D})_n-(\mathbf{AD})_m]$  (Figura 44).

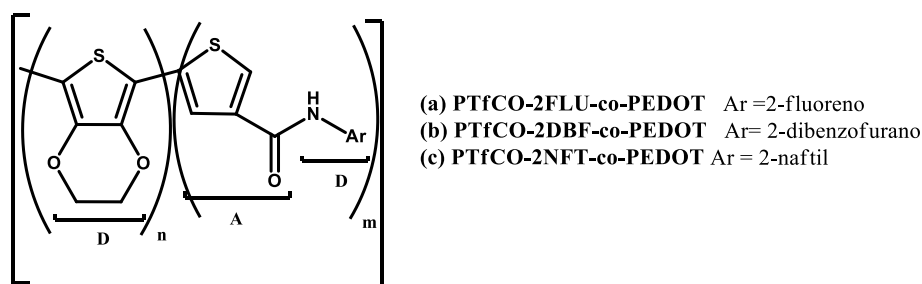


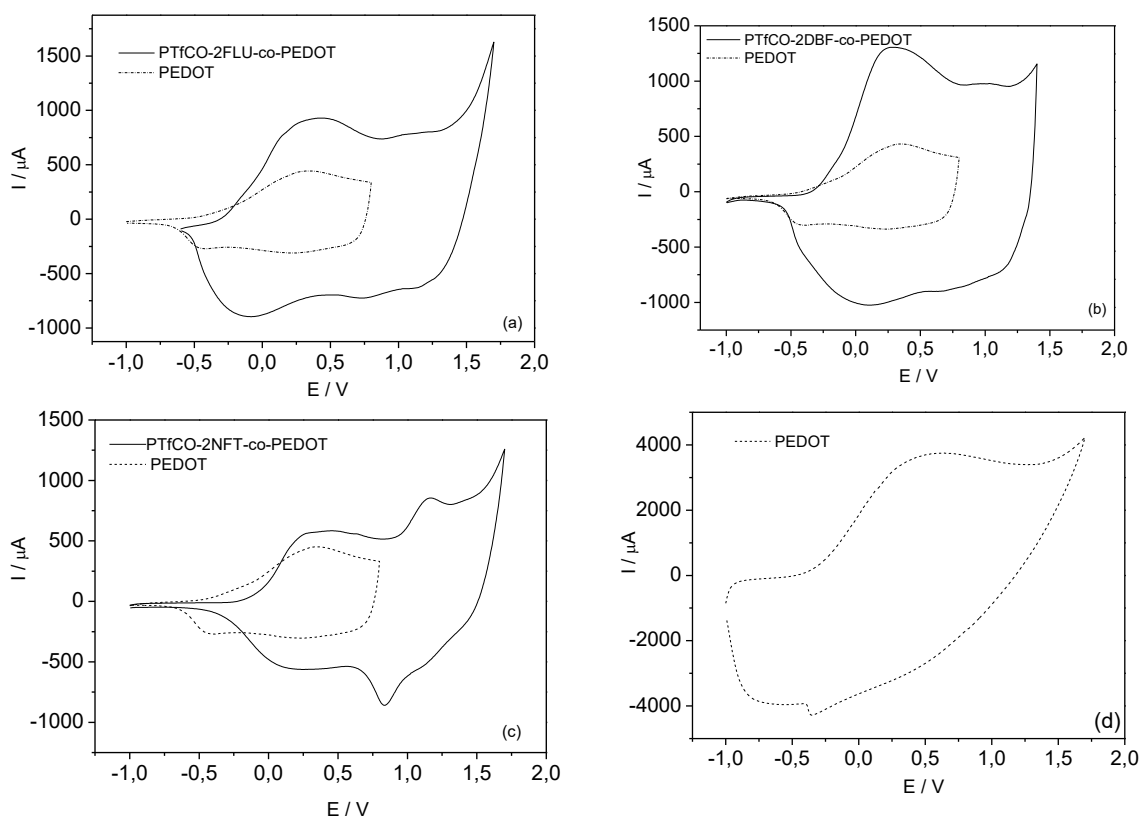
Figura 44: Estruturas do PTfCO-2FLU-co-PEDOT (a), PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b) e PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c).

### 3.2.2. Caracterização dos copolímeros

Os copolímeros obtidos PTfCO-2FLU-co-PEDOT, PTfCO-2DBF-co-PEDOT e PTfCO-2NFT-co-PEDOT foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, espectroeletroquímicas, fotofísicas (absorção ultravioleta-visível e fotoluminescência), termogravimétricas e por microscopia eletrônica de varredura.

### 3.2.2.1. Caracterização eletroquímica dos copolímeros PTfCO-2FLU-co-PEDOT, PTfCO-2DBF-co-PEDOT e PTfCO-2NFT-co-PEDOT.

Os voltamogramas (a), (b) e (c), Figura 45, apresentam as comparações das eletroatividades obtidas para os copolímeros sintetizados neste trabalho e para o PEDOT. Os voltamogramas foram obtidos a uma velocidade de varredura  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em solução de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M}$  / ACN livre dos monômeros. Os demais voltamogramas obtidos em diferentes velocidades estão apresentados no Anexo 2 parte c.



**Figura 45:** Comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) em solução de solução de nitrobenzeno com  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  com o **PEDOT** e **PEDOT** (d) obtido em solução de acetonitrila com  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ . Et=Ec=Pt, Er=Ag/  $\text{Ag}^+$ . Velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os copolímeros sintetizados neste trabalho que seguiram o perfil capacitivo esperado para o PEDOT e apresentaram picos definidos de oxidação e redução, porém em uma janela de eletroatividade expandida (entre  $0,0$  e  $1,5 \text{ V}$ ) e em potenciais mais elevados comparados ao homopolímero do PEDOT de  $-0,5$  a  $0,5 \text{ V}$ . Esta observação confirma que a síntese dos copolímeros apresenta um ganho na eletroatividade e que a proposição inicial de se conjugar o híbrido binário do monômero tiofênico (**AD**), com a unidade acceptora beta-carbamida (**A**) e unidade doadora (**D**) aromática fluorescente (fluoreno, dibenzofurano e 2-aminonaftil), com uma terceira sub-unidade elétron-doadora oriunda do EDOT (**D**) parece ser eficiente, pois observou-se uma expansão da



eletroatividade citada, o que pode sugerir realmente uma maior conjugação e polarização de todo o sistema.

A análise mais criteriosa e detalhada dos voltamogramas (a), (b) e (c) ilustram a presença de ondas anódicas e catódicas correspondentes à unidade de PEDOT (entre 0,0 e 0,5 V) e uma outra onda na região entre 1,0 e 1,5 V correspondente a sub-parte tiofeno-amida, estes valores mostram que está havendo polimerização em potenciais abaixo do  $E_{p,a}$  dos monômeros e isto é um indício de que o EDOT está realmente funcionando como um iniciador do processo de polimerização.

Alguns parâmetros eletroquímicos de interesse para a avaliação da reversibilidade das reações redox no material proposto, transferência de elétrons e transporte de massa do sistema foram extraídos e/ou calculados (Tabela 5) utilizando-se os dados das curvas voltamétricas obtidas [204,205]. Os potenciais e correntes de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) foram extraídos diretamente das curvas. Utilizando-se a Equação 1 foram calculados os potenciais redox formal,  $E^0$ , a partir das medidas dos potenciais do pico anódico e catódico, o rendimento coulômbico ( $\eta_c$ ), foi outro parâmetro calculado, através da razão entre a carga anódica e a carga catódica  $\eta_c = (Q_a/Q_c) \times 100$ , desde que a carga fosse obtida a partir da área interna do voltamograma sob as curvas dos respectivos picos anódicos e catódicos (Equação 2). É notável que uma carga mais alta foi obtida nos três copolímeros em comparação com o PEDOT.

$$E^0 = \frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc}) \quad \text{Equação 1}$$

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} I \frac{dE}{\nu} \quad \text{Equação 2}$$

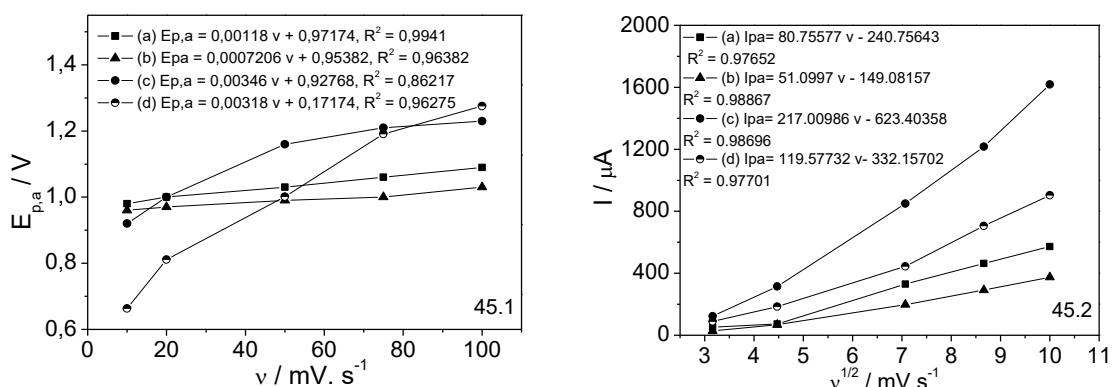
**Tabela 5:** Parâmetros eletroquímicos obtidos pelas ciclagens do filme na solução livre de monômeros a 20 mV.s<sup>-1</sup> Ag/ Ag<sup>+</sup>

Copolímero	$E_{pa1}/V$	$E_{pa2}/V$	$E_{pc1}/V$	$E_{pc2}/V$	$E^0/V$	$ I_{pa}/I_{pc} $	$\eta_c$
PTfCO-2NFT-co-PEDOT	0,13	1,02	-	0,89	0,95	1,11	116
PTfCO-2FLU-co-PEDOT	0,36	1,07	0,04	0,73	0,2 – 0,9	1,09 / 1,22	110
PTfCO-2DBF-co-PEDOT	0,30	0,97	0,08	0,66	0,19 – 0,81	1,36 / 1,24	101
PEDOT	0,27	-	0,21	-	0,24	1,42	101

A razão entre a corrente de pico anódica e corrente de pico catódica ( $|I_{pa}/I_{pc}|$ ) é um parâmetro que pode ser associado à reversibilidade das reações redox, sendo que para um sistema totalmente reversível ideal este valor é 1,0. Reações redox reversíveis também são caracterizadas por processos em que o  $E_{p,a}$  se mantém constante com a variação da velocidade [114,204,206].

Inicialmente, as reações redox que ocorrem nos copolímeros estudados neste trabalho indicaram um perfil quase-reversível caracterizado pela proximidade com a linearidade das retas obtidas para os potencial de pico anódico ( $E_{p,a}$ ) versus velocidade de varredura em todos os gráficos mostrados na Figura 46.1. Esta afirmação é confirmada pelos valores de  $|I_{p,a}/I_{p,c}| > 1$  e  $\eta_c > 100\%$  (Tabela 5) que atribuem um certo grau de reversibilidade ao material [114,204,206]. Ressalta-se que a reversibilidade dos copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** investigados neste trabalho é maior do que a reversibilidade do PEDOT.

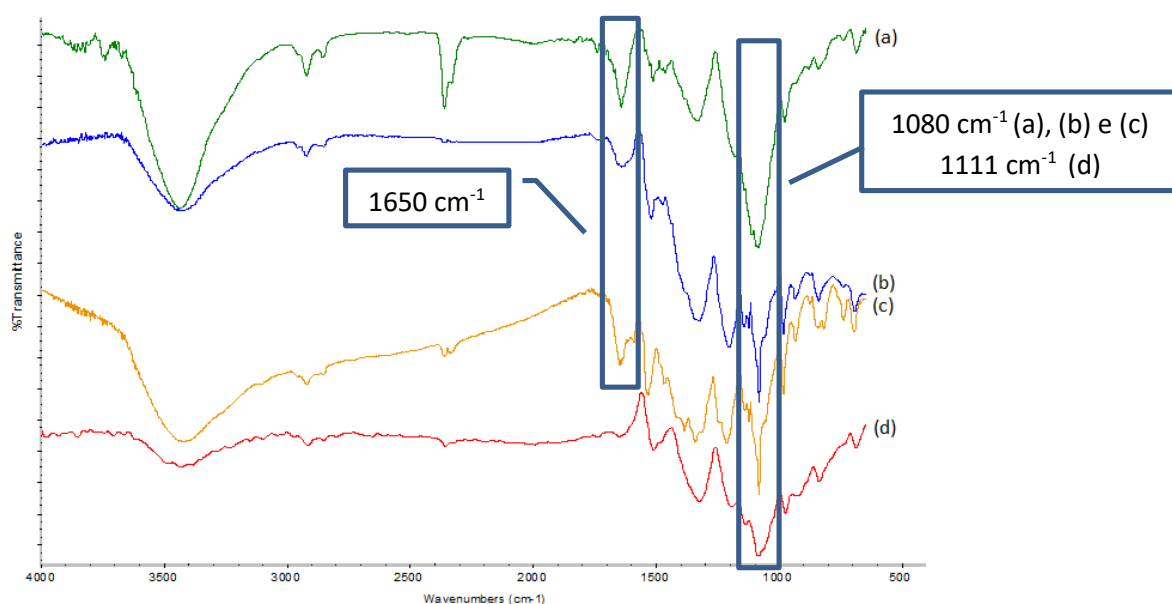
A velocidade de varredura de um experimento controla o quão rápido um potencial é aplicado em um material. Em velocidades de varreduras mais elevadas, menor será a camada de difusão formada e consequentemente correntes mais elevadas serão observadas [206]. Os gráficos de corrente de pico anódica ( $I_{p,a}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) (Figura 46.2) mostraram uma tendência à linearidade representando um sistema quase reversível. O processo em que a corrente de pico anódica varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura é um processo controlado por difusão, em que a transferência de elétrons pode estar ocorrendo através de espécies adsorvidas na superfície [114,204,206].



**Figura 46.1:** Curvas de  $E_{pa}$  em função da velocidade de varredura para os copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d) **Figura 45.2.** Curvas de  $I_{pa}$  em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).

### 3.2.2.2. Caracterização estrutural dos copolímeros

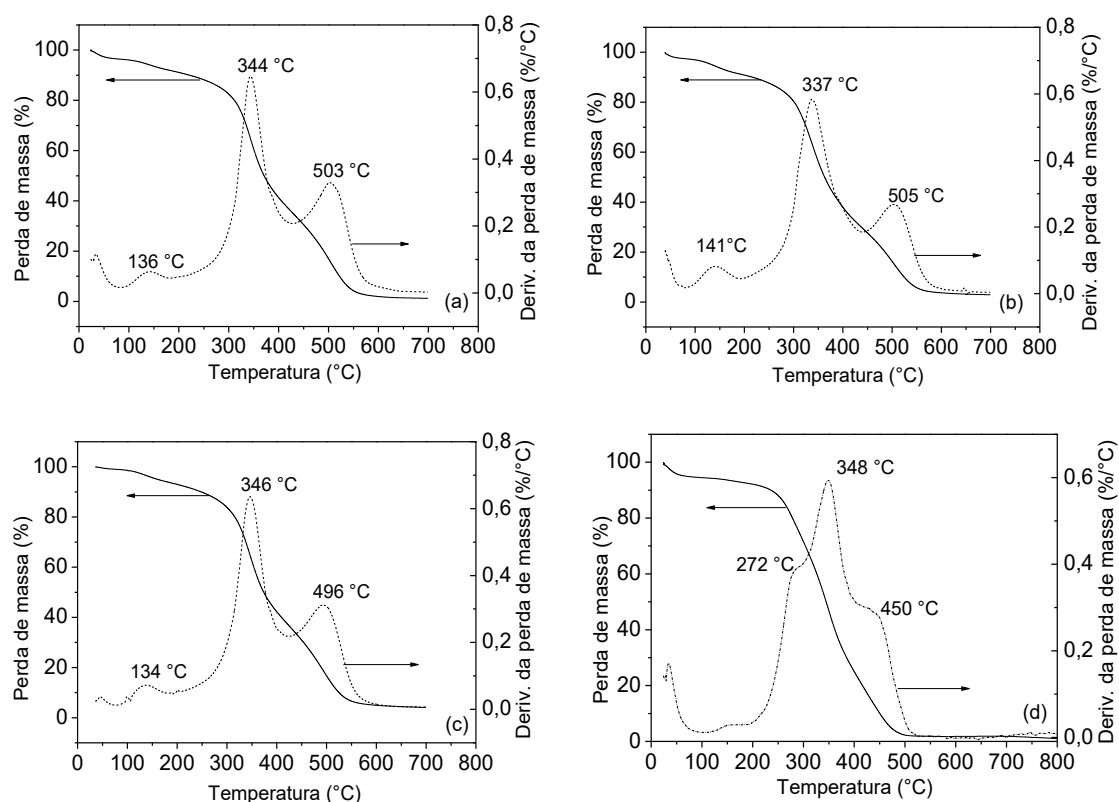
O sucesso na obtenção dos copolímeros via eletroquímica foi investigado inicialmente a partir da caracterização estrutural dos materiais através das técnicas espectrométricas de Infravermelho. A Figura 47 apresenta os espectros obtidos na região do Infravermelho para os filmes dos copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).



**Figura 47:** Espectros obtidos na região do IV para os copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).

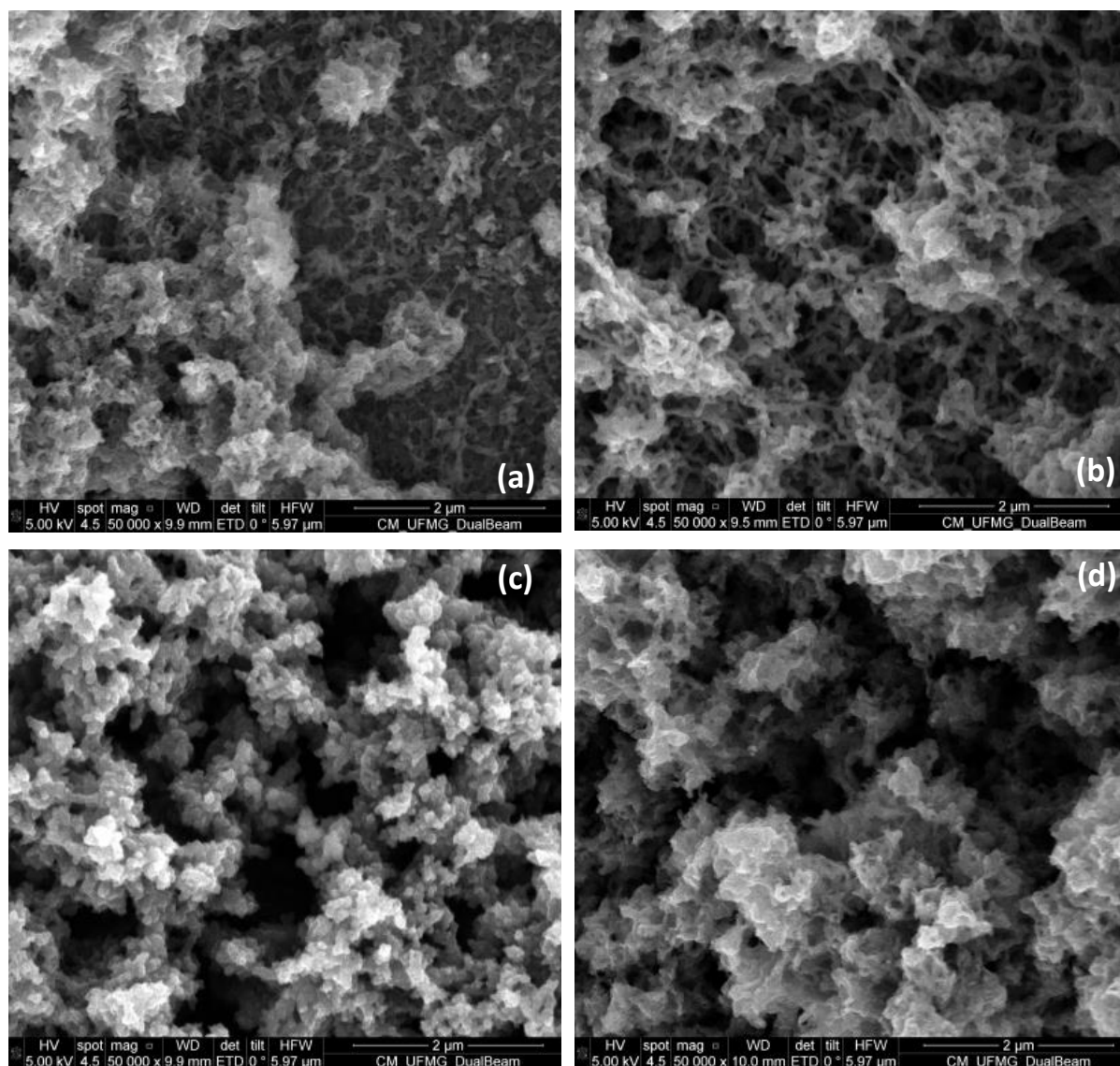
A análise espectral completa dos espectros (a), (b) e (c) mostra: o aparecimento de bandas características de estiramentos das ligações C=O e deformação angular da ligação N-H de amidas que aparecem em 1650 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, confirmando a presença de o grupo amida nos copolímeros obtidos e, além disso, a banda característica atribuída aos modos de estiramento das ligações C-O-C também é encontrada em torno de 1080  $\text{cm}^{-1}$ , como observado de forma semelhante no espectro (d) referente ao PEDOT, em que esta banda ocorre em 1111  $\text{cm}^{-1}$  [56]. Ressalta-se que estas bandas C-O-C estão ausentes nos espectros obtidos na região do infravermelho para os materiais de partida **5-7** (Espectros 29, 36 e 43 no Anexo 1). Também são observados nos espectros os modos vibracionais característicos de anéis tiofênicos poliméricos em 1520 e 920  $\text{cm}^{-1}$ . Ainda nos espectros (a), (b) e (c), a ausência da banda em torno de 730  $\text{cm}^{-1}$  característica da deformação fora do plano C-H<sub>α</sub> do anéis tiofeno, presentes em todos os materiais de partida (**5-7**) confirmam o acoplamento  $\alpha$ - $\alpha$  e a obtenção das polimerizações propostas [197–199].

Os copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT**, também foram caracterizados por termogravimetria e os perfis de TG e DTG obtidos estão apresentados na Figura 48. Os materiais apresentaram uma pequena variação na temperatura entre 130 e 140 °C com menos de 20% de perda de massa que pode ser atribuída à sub-parte tienilcarbamida (**EDOT-TfCONH**) comum a todos os copolímeros sintetizados. Todos os copolímeros apresentam estabilidade térmica na faixa de temperatura de 337 a 346 °C, temperatura em que ocorre a primeira perda de massa significativa (~ 50%) possivelmente associada a quebras de ligações de maior energia correspondente ao observado no **PEDOT** [207]. A degradação térmica que ocorre nos copolímeros em torno de 500 °C pode ser associada à degradação e decomposição oxidativa da estrutura da cadeia principal dos copolímeros. No geral, os novos copolímeros apresentaram boa estabilidade térmica, em torno de 50 °C mais estáveis que os **PEDOT**, o que facilita sua utilização como possível dispositivo orgânico óptico, bem como os copolímeros à base de carbazol [208].



**Figura 48:** Curvas de TG e DTG para os copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).

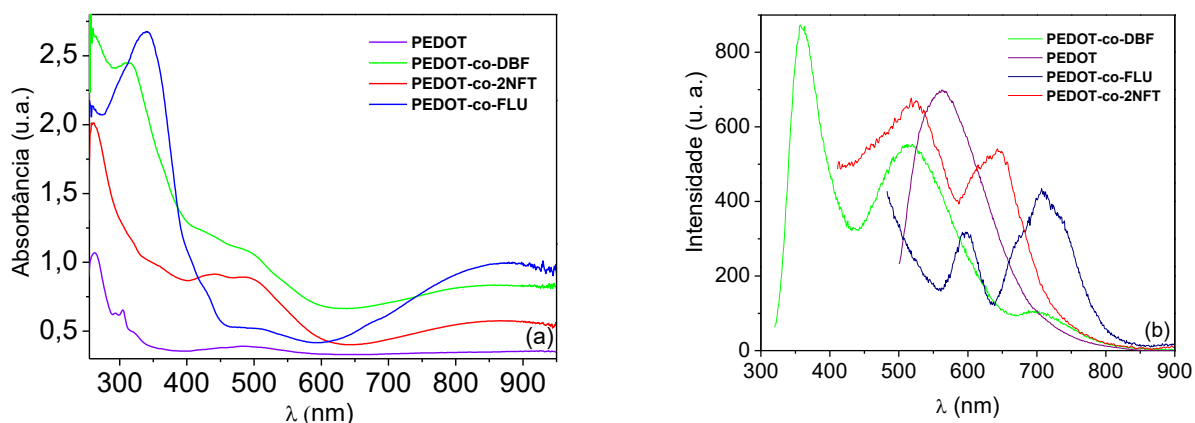
As micrografias obtidas para os filmes dos copolímeros (**TfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT**) e para o homopolímero **PEDOT** estão apresentadas na Figura 49, com escalas representativas de 2  $\mu\text{m}$ , as imagens obtidas em outras escalas estão apresentadas no Anexo 2, parte d. A morfologia dos polifluorenos vem sendo estudada desde 1984, quando Berthelot, Simonet [209] e outros pesquisadores [210] avaliaram a superfície dos filmes obtidos via voltametria cíclica como aglomerados de grânulos. Por outro lado, as morfologias descritas para os filmes **PEDOT**, também obtidos via voltametria cíclica, apresentam variações dependendo da faixa de potencial de varredura escolhida para sua eletrodeposição [211]: em faixas de potencial mais baixas (0-0,9 V), a superfície **PEDOT** apresenta uma aparência esponjosa e a forma de pequenos glóbulos, com o aumento do potencial de eletrodeposição, a superfície muda para uma morfologia semelhante a haste. A análise visual das imagens obtidas para os filmes dos copolímeros obtidos neste trabalho (Figura 49) mostrou aglomerados menos densos de grânulos e uma natureza bastante esponjosa, apenas em alguns pontos no fundo da superfície foram observadas hastes dispersas no material. A micrografia de **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) mostrou apenas as morfologias granulares, para **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), também podem ser observadas as granulações esponjosas e alguns pontos de morfologia tipo haste e no caso de **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b) são observadas ainda mais peças semelhantes a hastes. Os perfis morfológicos mistos obtidos para os copolímeros corroboram a formação dos híbridos moleculares **D-AD** propostos neste trabalho, uma vez que apresentam um sinergismo entre a morfologia do **PEDOT**, unidade elétron-doadora (**D**) e a sub-unidade e carbonilamida-tiofeno (**DA**) substituída com os aminoaromáticos.



**Figura 49:** Micrografias dos filmes dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d). Escala: 2 µm.

### 3.2.2.3. Caracterização óptica dos copolímeros

As características fotofísicas dos copolímeros foram investigadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), fluorescência em soluções diluídas de dimetilsulfóxido e emissão do filme no estado sólido. Os espectros obtidos na região UV-vis (Figura 50.1) para os copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b) mostram duas bandas de absorção e para o **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) existe uma terceira banda em torno de 500 nm. O  $\lambda_{\max}$  entre 260 e 340 nm, energia correspondente às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático, ocorre com alta absortividade. A banda de absorção secundária, que ocorre em energias mais baixas e com menores valores de absortividade, é consequência das interações dos níveis de energia eletrônicos com os modos vibracionais característicos dos compostos aromáticos [212]. As bandas de absorção dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (Figura 50.1 (a)) apresentam deslocamento batocrômico em relação ao espectro **PEDOT** puro, este deslocamento é consequência da extensão e polarização da conjugação do sistema  $\pi$  dos grupos aromáticos dos tiofenos  $\beta$ -substituídos obtidos pela conexão entre as propriedades elétron-doadoras de do EDOT (**D**) e as propriedades mistas da sub-unidade aceptora e doadora de elétrons tiofenocarbamida (**DA**). A presença de grupos aromáticos coplanares favorecem a extensão e polarização da conjugação do sistema  $\pi$ , que implica uma menor energia requerida para a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , justificando o deslocamento batocrômico [95].

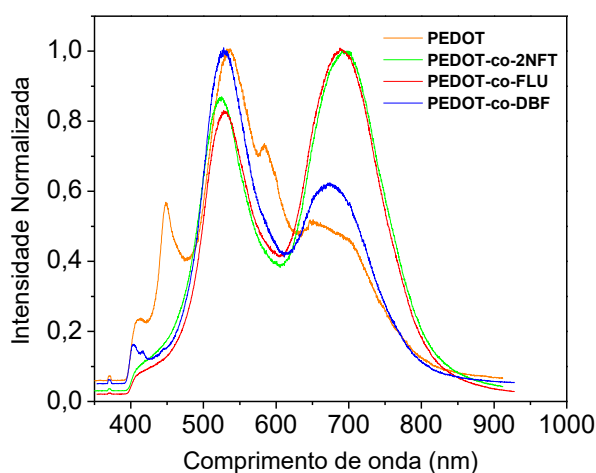


**Figura 50.1:** (a) Espectro de absorção dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (azul), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (verde), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (vermelho) **PEDOT** (roxo). **Figura 50.2:** (b) Espectros de emissão dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (azul), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (verde), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (vermelho) **PEDOT** (roxo). Solução de dimetilsulfóxido  $C = 1 \times 10^{-8} \text{ gmol}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$ .

Os espectros de emissão (Figura 50.2) foram obtidos aplicando a energia relativa ao  $\lambda_{\max}$  de absorção de cada material como fonte de excitação. Os copolímeros mostraram uma fotoluminescência similar ou mais intensa e as emissões de luz ocorreram em energias mais baixas (**TfCO-2FLU-co-PEDOT**: 1.74 eV, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT**: 1.77 eV e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT**: 1.95 eV) em comparação ao **PEDOT** (2.1 eV), como esperado devido ao aumento da conjugação reforçada pelo

efeito de polarização do sistema híbrido **DA-D**. A emissão próxima ao infravermelho para o derivado e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ) é destacável, mas as emissões da região *NIR* dos copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** e **PTfCO-2DBF-co-PEDOT**, respectivamente em 706 e 710 nm foram resultados ainda mais promissores e notórios, sendo que os materiais usuais com emissão no *NIR* são geralmente complexos metálicos [213].

Para a obtenção de um estudo fotoquímico mais completo, foram realizados experimentos de excitação no estado sólido. Todos os filmes estudados apresentaram uma notável e intensa emissão na região do *NIR* (680-700 nm) (Figura 51), enquanto o **PEDOT** emite apenas 648 nm. O comportamento emissivo no estado sólido é muito comparável com as emissões em soluções diluídas de DMSO, logo, pode ser atribuído um comportamento foto-físico similar, mesmo em diferentes fases. É destacável que no espectro de emissão de sólido de todos os filmes, tanto do **PEDOT** quanto dos copolímeros, apresentam uma banda intensa próximo a 550 nm, que pode ser atribuída a emissão referente a sub-unidade do **PEDOT** no sistema polimérico híbrido formado. Outra banda intensa de emissão próximo a 700 nm ocorre somente nos espectros dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT**, e essa emissão na região do *NIR* indica que realmente esta metodologia de construção de híbridos moleculares **DA-D** favorecem a extensão na conjugação como é proposto na literatura e pode ser aplicada com sucesso na obtenção de novos fluoróforos emissores.



**Figura 51:** Espectros de emissão dos filmes **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (vermelho), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (azul), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (verde) e **PEDOT** (laranja).

Trabalhos recentes disponíveis na literatura relatam a síntese e a emissão *NIR* de copolímeros análogos aos obtidos neste trabalho. Copolímeros baseados em tiofeno sintetizados por Edman e colaboradores [170] apresentaram emissão entre 600-700 nm, também são compostos isentos de metais mas que foram obtidos por uma metodologia cara e complexa de acoplamento de Stille, em que utilizou-se derivados  $\alpha,\omega$ -dihalo aromáticos e indacenotieno ([3,2-b]tiofeno-2,8-diil)bis-trimetilestanano como pares doadores-aceptores. Outros copolímeros similares obtidos por Moon



[83] através da técnica “*building blocks*” contem unidades de fluoreno e quinacridona tiofenos substituídos com emissões mistas entre o laranja e o azul.

Copolímeros ainda mais semelhantes aos investigados neste trabalho foram descritos, em 2002, por Cao e colaboradores [127]. Foram obtidos copolímeros derivados do fluoreno com 4,2-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol que emitiram na região do vermelho, em torno de 628 – 674 nm, tais compostos foram sintetizados através do acoplamento de Suzuki catalisado por paládio.

#### **3.2.2.4. Espectroeletróquímica**

A espectroeletróquímica é uma técnica utilizada no estudo das reações redox que ocorrem em um eletrodo a um dado potencial aplicado. A transição entre os estados dopado e neutro resulta em importantes modificações do espectro de absorção visível do polímero. Com base nessas propriedades eletro-ópticas, é que o uso de filmes de politiofeno como elemento ativo em janelas inteligentes e dispositivos de exibição eletrocromáticos se torna possível. Como já se sabe, a estrutura do monômero de partida controla em larga medida as propriedades eletrônicas e espectroeletróquímicas do polímero resultante. Para esta elucidação dos espectros de absorção na região do UV-Vis em função do potencial elétrico aplicado, utilizou-se um espectrofotômetro de absorção na região de Uv-Vis acoplado a um potenciostato. Aos filmes dos copolímeros depositados em um eletrodo de ITO foram aplicados potenciais variados controlando-se o estado de oxidação dos materiais por adição ou remoção de elétrons variando entre o estado reduzido e o oxidado, simultaneamente ao processo de eletrogeração, e os espectros de UV-Vis dos filmes foram monitorados *in situ* [214,215].

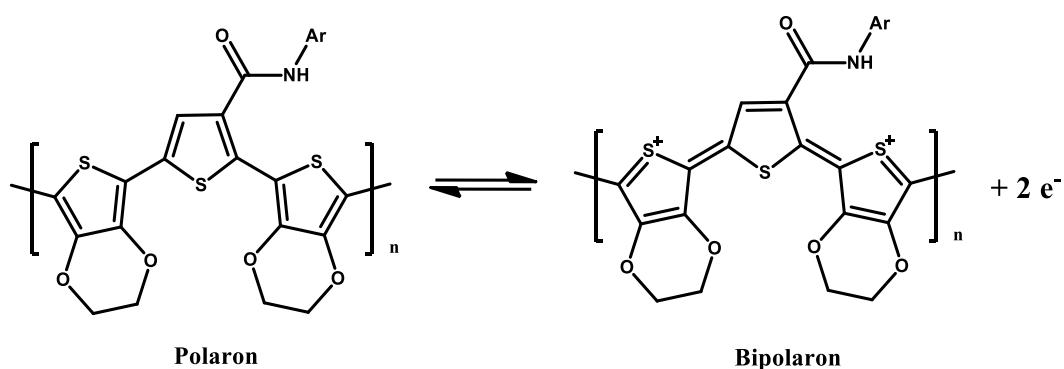
Nos espectros de absorção obtidos para polímeros condutores durante a espectroeletróquímica (Figura 53) espera-se observar duas bandas:

- Uma banda de absorção referente ao polímero no estado neutro associada à energia necessária para a transição de um elétron que ocorre entre banda de valência (BV) e banda de condução (BC) e aparece em menores comprimentos de onda, sendo esta uma transição  $\pi-\pi^*$  mais energética.
- Outra banda de absorção referente ao filme no seu estado oxidado. Esta banda ocorre em comprimentos de onda deslocados para o vermelho por ser uma excitação menos energética.

As transições  $\pi-\pi^*$  dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** estão localizadas na região visível, próximo a  $\lambda_{\max} \sim 500 - 660$  nm (1,9 - 2,5 eV) e o “*band gap*” eletrônico calculado a partir do *onset* da transição  $\pi-\pi^*$  é de cerca de 1,30 - 1,50 eV. A absorção “secundária” referente as transições dos copolímeros no estado oxidado ocorrem em  $\lambda_{\max} \sim 810 - 900$  nm (1,4 - 1,5 eV).

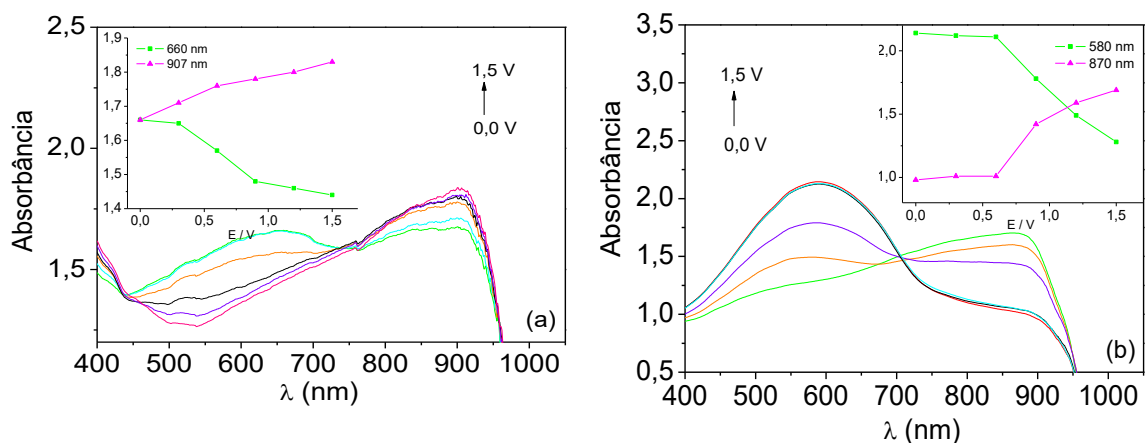
Com a mudança nos valores dos potenciais aplicados ocorrem variações nas intensidades de absorção das bandas do polímero neutro e oxidado, essas modificações são consequências das mudanças das espécies eletrogeradas (Figura 52 – “polaron” – “bipolaron”) [114,215].

Quando é aplicado sob o filme um potencial inferior ao seu  $E_{p,a}$ , o polímero continua no estado reduzido e a banda de absorção referente a esta energia corresponde a transição  $BV \rightarrow BC$ , ou transição  $\pi-\pi^*$ , em menores comprimentos de onda. Quando é aplicado ao filme um potencial superior a sua  $E_{p,a}$ , o mesmo se encontra no estado completamente oxidado, e a banda de absorção referente a esta transição ocorre em comprimentos de onda mais deslocados para o vermelho.



**Figura 52:** Espécies eletrogeradas polaron – bipolaron.

As analogias das curvas obtidas mostradas na Figura 53 demonstram que o **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** tem uma banda de absorção no estado reduzido a 500 nm, **PTfCO-2FLU-co-PEDOT** a 660 nm e **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** a 597 nm. Quando estes copolímeros são oxidados, gradualmente suas colorações mudam de amarelo-laranja para vermelho, uma vez que as bandas de absorção do estado oxidado aparecem próximas a 900 nm, como geralmente observado. O aumento no valor dos potenciais aplicados reduz a intensidade de absorbância da banda de mais alta energia ( $BV \rightarrow BC$ ), quando os filmes se encontram no estado reduzido e a banda de absorção referente ao estado oxidado aumenta a absorptividade, pois, a formação de cátions radicais é favorecida.



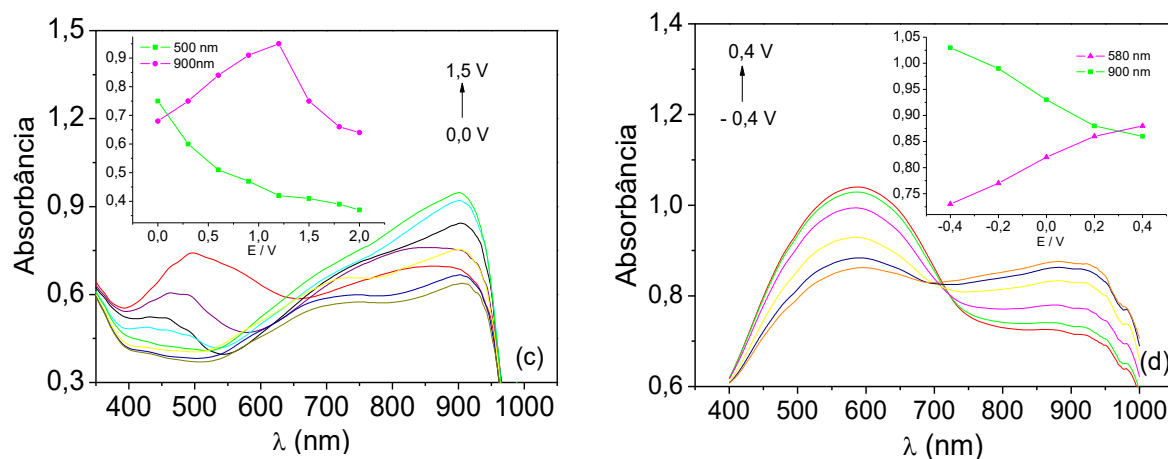


Figura 53: Curvas espectroeletróquímicas obtidas para **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).

Os valores de  $\lambda_{\max}$  para as bandas de absorção de estado reduzido observadas nas curvas espectroeletróquímica dos copolímeros **TfCO-2FLU-co-PEDOT** e **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** mostraram um deslocamento batocrômico em relação ao **PEDOT** (Tabela 6). Os valores de *band gap*, energia necessária para promover a transição eletrônica entre os orbitais  $\pi - \pi^*$ , obtidos a partir da tangente de absorção  $\lambda_{tg}$  foram menores para todos os copolímeros em comparação ao **PEDOT**. A diminuição do valor do *gap*, pode estar associada à transferência de carga intra-cadeias entre a unidade doadora, **PEDOT**, (D) e o doador-receptor (DA)  $\beta$ - porção tiofeno substituída que aumenta a extensão da conjugação com a polarização e favorece as transições eletrônicas [114]. Uma transição entre a região neutra em torno de 600 nm e a transição polarônica em torno de 900 nm é observada no ponto isobéstico ( $\lambda_{isb}$ ) em 625 nm para **PTfCO-2NFT-co-PEDOT**, 736 nm para **TfCO-2FLU-co-PEDOT** e 708 nm para **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (Tabela 6).

Tabela 6: Parâmetros espectroeletróquímicos obtidos para **TfCO-2FLU-co-PEDOT** (a), **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** (b), **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** (c) **PEDOT** (d).

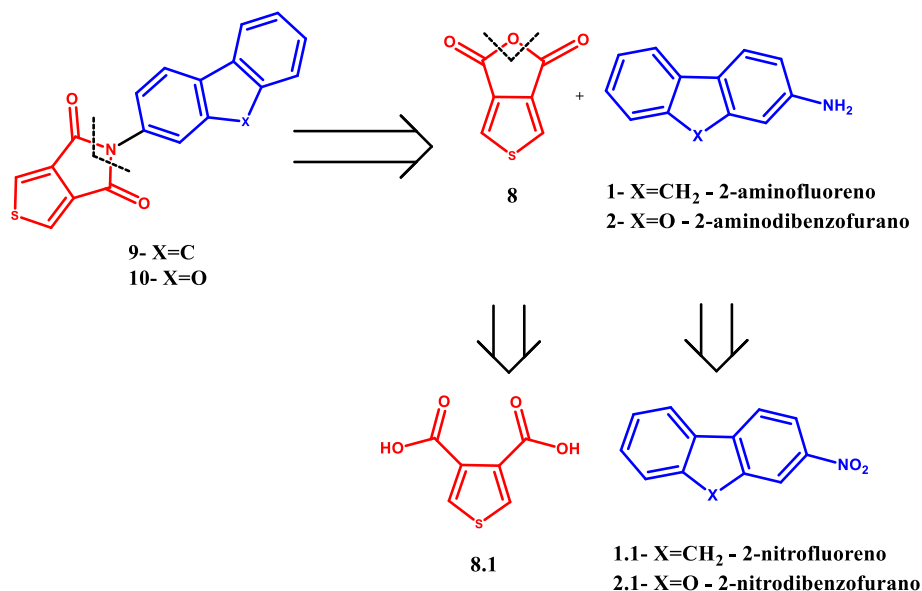
Filmes	$\lambda_{\max}$ absorção			<i>Band gap</i> <sup>a</sup>		Ponto Isobéstico	
	<i>E</i> / V	$\lambda_{\max}$ / nm	$E_{\max}$ / eV	$\lambda_{tg}$ / nm	$E_{\pi-\pi^*}$ / eV	$\lambda_{isb}$ / nm	$E_{isb}$ / eV
<b>PTfCO-2FLU-co-PEDOT</b>	0,0	660	1,87	830	1,49	736	1,68
<b>PTfCO-2DBF-co-PEDOT</b>	0,0	597	2,07	811	1,52	708	1,55
<b>PTfCO-2NFT-co-PEDOT</b>	0,0	500	2,47	900	1,37	615	2,01
<b>PEDOT</b>	-0,4	580	2,11	800	1,53	710	1,74

a = valor estimado da tangente do  $\lambda_{\max}$  da absorção do estado reduzido ( $\lambda_{tg}$ ).

Com estes exemplos percebe-se que a maioria dos copolímeros já investigados e descritos na literatura, e no geral os copolímeros mistos de tiofeno mais conhecidos e promissores, foram sintetizados por meio de reações acoplamentos Suzuki ou Stille, metodologias reacionais bastante complexas e de alto custo [103,116,128]. De fato, em nossa investigação, os novos copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** foram sintetizados diretamente pela eletropolimerização anódica sem a necessidade de metodologias de acoplamento complexas e de alto custo além de serem compostos orgânicos não coordenados a metais de transição como irídio, ródio ou rutênio, também de alto custo. Ver se tira ou encaixar melhor com conclusão que esta depois da fluorescência.

### 3.3. Obtenção dos híbridos moleculares ternários (A-D-A) - Derivados tiofênicos carbodiimídicos

No desenvolvimento deste trabalho foram sintetizadas duas N-aryl-dicarbodiimidias tiofênicas inéditas **9** e **10** de fórmula geral  $\text{Ar}_2\text{NOCTfCONAr}_2$  derivadas das reações de condensação entre o anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (**8**) (**3,4-CO(O)Tf(CO)**) unidade elétron-aceptora e a unidade elétron-doadora (**D**,  $\text{NAr}_2$ ) as seguintes aminas-aromáticas: 2-aminofluoreno (**1**) e 2-aminodibenzofurano (**2**). A análise retrossintética para obtenção dos compostos citados está apresentada no Esquema 3 que mostra a obtenção do anidrido **8** a partir da reação de desidratação do ácido 3,4-dicarboxitiofeno (**8.1**) e a preparação das aminas aromáticas através da redução dos nitro-aromáticos correspondentes.

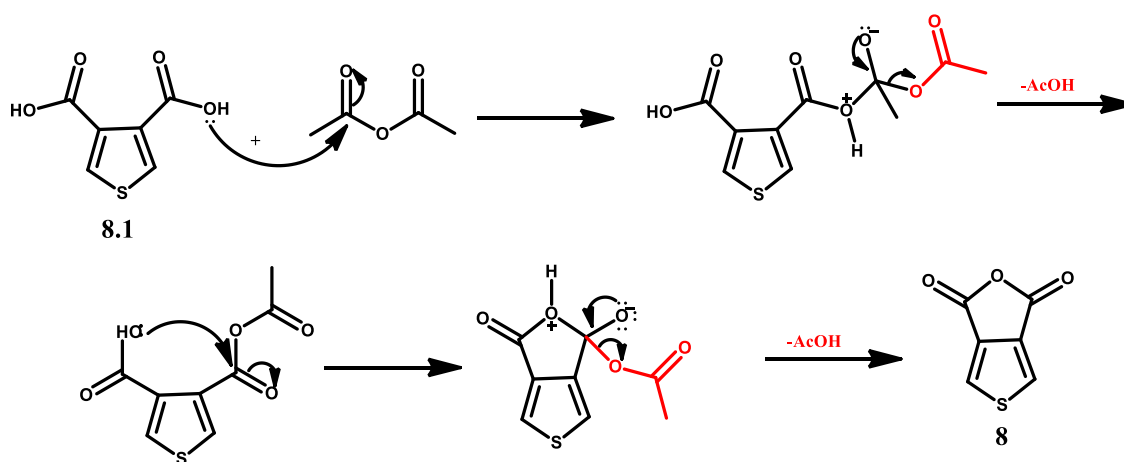


Esquema 3: Retrossíntese de obtenção dos derivados imídicos.

### 3.3.1. Preparação do anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (1)

Para este trabalho, que envolveu a condensação entre o anidrido e aril-aminas, sugeriu-se a prévia purificação do anidrido **8** e a utilização do tetrahidrofurano (THF) como solvente ao invés do tolueno, conforme verificado em informações pessoais com pesquisador em trabalho apresentado em congresso nacional (39ª Reunião Anual da SBQ) em que reações semelhantes foram realizadas com resultados satisfatórios utilizando-se o THF.

Como já citado, a etapa preliminar de obtenção dos derivados N-aril-dicarboxiimidaz tiofênicos **6** e **7** foi reação de desidratação do diácido **8.1** pelo refluxo durante 12 horas com anidrido acético recém-destilado e o anidrido **8** foi obtido com rendimento de 79% [216]. A proposta mecanística para a obtenção do anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (**8**) está descrita no Esquema 4 a seguir.



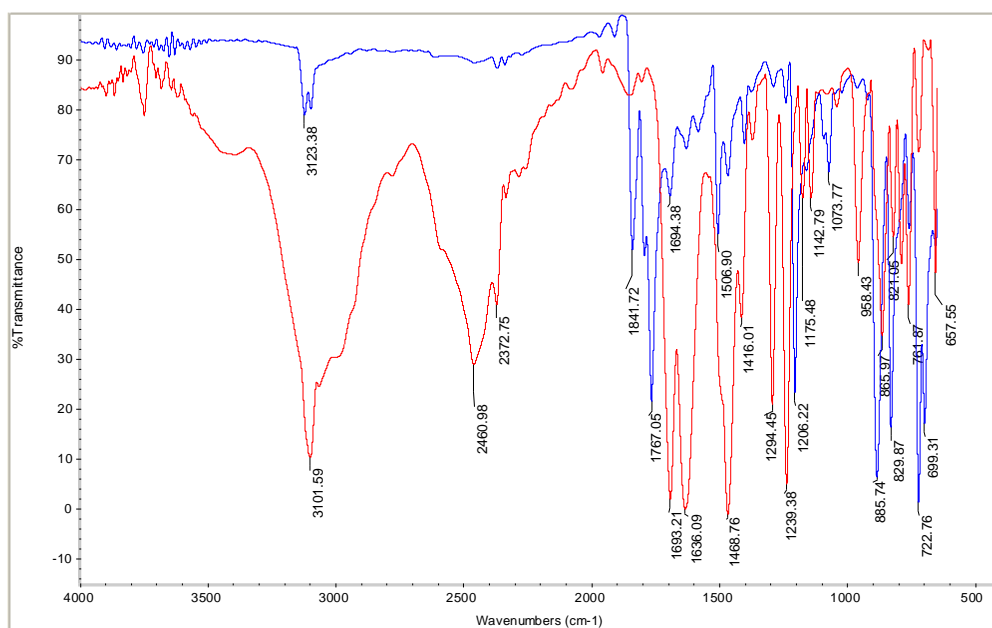
Esquema 4: Proposta de mecanismo para obtenção do anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (**8**)

O anidrido **8** de interesse é conhecido e descrito na literatura, desta forma para caracterização adequada, compararam-se os dados físico-químicos e os dados das análises dos espectros obtidos na região do infravermelho (IV), RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  com os dados da literatura de referência (Tabela 7).

Tabela 7: Dados obtidos dos espectros de IV e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  atribuídos para o anidrido 3,4 dicarboxitiofeno (**8**)

Composto ( <b>8</b> )		
IV ( $\text{cm}^{-1}$ )	3123 ( $\nu_{\text{Csp}2}$ ), 1841, 1767 ( $\nu_{\text{as}}$ , $\nu_{\text{simC=O}}$ ), 1206 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).	
DMSO- $d^6$	RMN $^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	8,15 (H1, s)
	RMN $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	133,60 (C1); 133,65 (C2); 164,50 (C3)

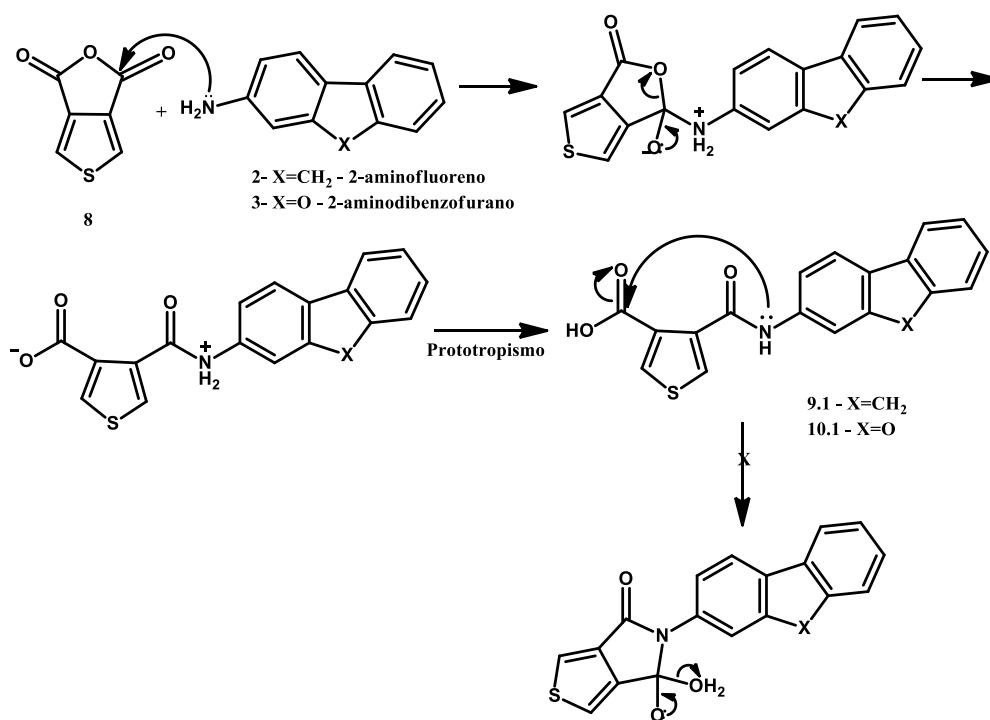
A formação do anidrido **8**, através da desidratação do diácido **8.1**, foi confirmada pela observação do desaparecimento das bandas relativas ao estiramento dos grupos hidroxilas (em vermelho na Figura 54) característicos de ácidos carboxílicos (banda larga de 3400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de bandas características de anidrido carboxílico ( $\nu_{\text{Csp}2}$ ,  $\nu_{\text{asC=O}}$ ,  $\nu_{\text{simC=O}}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ) (em azul na Figura 54) [189,190]. A formação do anidrido foi também corroborada pela análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  (espectros 55 a 57 no Anexo 1) pois, como esperado, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  observou-se somente um singlete em  $\delta$  8,15 ppm e no RMN de  $^{13}\text{C}$  observaram-se os três sinais de carbonos não equivalentes do anel tiofênico e do anel do anidrido.



**Figura 54:** Comparação entre espectros do ácido 3,4-dicarboxitiofeno (**8.1**) (vermelho) e o anidrido **8** correspondente (azul).

### 3.3.2. Preparação dos precursores mono-carboxílico-mono-amidas **9.1** e **10.1** dos derivados tiofênico- imídicos

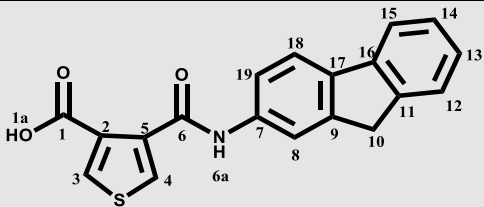
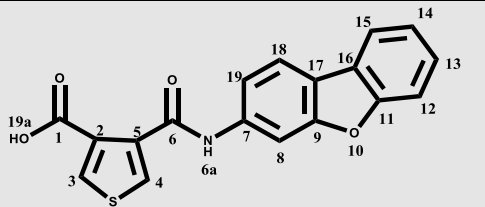
Apesar de, a princípio, esperar-se a formação direta dos derivados N-aril-tiofenil-imidas **9** e **10**, a reação de condensação entre o anidrido 3,4 dicarboxitiofeno (**8**) e as amins aromáticas **1** e **2** conduz à obtenção dos intermediários mono-carboxi-mono-amidas **9.1** e **10.1**, conforme mostrado no mecanismo do Esquema 5. Isto ocorre, pelo fato do anidrido **8** de partida ser muito eletrofílico e mais reativo ao ataque nucleofílico das amins-aromáticas, do que os grupos carboxílicos dos intermediários **9.1** e **10.1**. Estes, por sua vez, são menos eletrofílicos, bem como os átomos de nitrogênio amidico são menos nucleofílicos e desta forma a continuação da reação não é favorecida. A fim de que esta etapa final ocorra, foi necessário à conversão do grupo carboxila dos intermediários mono-amida mono-carboxílico no análogo cloreto de acila, muito mais eletrofílico e reativo, pela reação com cloreto de tionila em excesso, e desta forma os produtos imídicos **9** e **10** puderam ser sintetizados com sucesso.



**Esquema 5:** Proposta inicial do mecanismo da reação de condensação entre anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (8) e amina aromáticas 1 e 2.

Os intermediários **9.1** e **10.1** foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho, RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C. Os dados dos espectros obtidos através destas técnicas estão apresentados a seguir na Tabela 8.

**Tabela 8:** Dados de espectros na região do infravermelho, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e de ESI-MS dos intermediários carboxílicos-amídicos **9.1** e **10.1**.

 <p style="text-align: center;"><b>9.1</b></p>		 <p style="text-align: center;"><b>10.1</b></p>	
<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3338-3101 (ν <sub>OH</sub> ), 1674 (ν <sub>C=O CO2H</sub> ), 1511 (ν <sub>C=O CO2NH</sub> )	<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3113-2463 (ν <sub>OH</sub> ), 1629 (ν <sub>C=O CO2H</sub> ), 1561 (ν <sub>C=O CO2NH</sub> )
<b>RMN <sup>1</sup>H δ (ppm)</b>	3,78 (H10, s, 2H); 7,27 (H13, t, J=7, 1H); 7,37 (H14, t, J=7, 1H); 7,46 (H12, d, J=7, 1H); 7,80 (H15, d, J=7, 1H); 7,86 (H18, d, J=8, 1H); 8,17 (H19, d, J=8, 1H), 8,53 (H6a, s, 1H); 8,62 (H3, s, 1H); 8,66 (H4, s, 1H), 13,23 (H1a, s, 1H).	<b>RMN <sup>1</sup>H δ (ppm)</b>	7,38 (H13, t, J=7, 1H); 7,47 (H14, t, J=7, 1H); 7,61 (H12, d, J=8, 1H); 7,68 (H15, d, J=8, 1H); 8,06 (H18, d, J=7, 1H), 8,08 (H3, s, 1H) 8,09 (H4, s, 1H); 8,25 (H6a, s, 1H); 8,32 (H19, d, 1H); 10,95 (H19a, s, 1H).
<b>RMN py d<sup>5</sup></b>	36,83 (C10); 117,20 (C8); 119,14 (C19); 119,51 (C15); 120,23 (C18); 125,06 (C14); 126,20 (C13);	<b>RMN DMSO d<sup>6</sup></b>	102,88 (C8); 111,95 (C19); 115,65 (C15); 119,44 (C17); 121,00 (C18); 121,52 (C14); 123,58 (C13);
<b>RMN <sup>13</sup>C δ (ppm)</b>	126,87 (C12); 132,82 (C17); 134,61 (C4); 137,26 (C16); 137,40 (C3); 138,59 (C5); 139,08 (C2); 141,72 (C11); 143,16 (C9); 144,20 (C7); 160,79 (C6); 160,00 (C1).	<b>RMN <sup>13</sup>C δ (ppm)</b>	124,12 (C16); 127,17 (C12) 130,44 (C4); 132,91 (C5); 135,22 (C3); 138,84 (C2); 139,51 (C11); 156,24 (C9); 156,32 (C7); 163,06 (C6); 164,23 (C1).



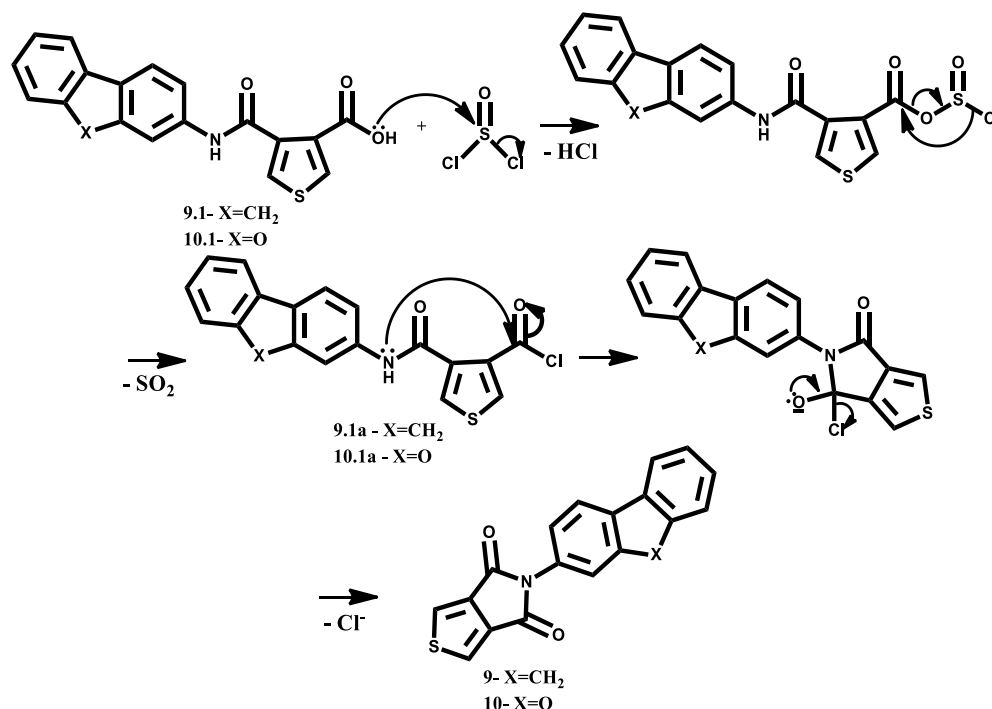
Após interpretação dos espectros de infravermelho dos intermediários **9.1** e **10.1**, observou-se que as bandas características de estiramentos de hidroxila de ácidos carboxílicos (3400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ ), de grupos carbonilas de ácidos carboxílicos, e de carbonilas de amidas estão presentes em ambos compostos os caracterizando como derivados mono-carboxi-mono-amida. Ressalta-se que, embora usualmente as bandas referentes a grupos hidroxilas de ácidos carboxílicos sejam largas e intensas, no caso destes derivados mono-amídico mono-carboxílico ocorrem fortes ligações de hidrogênio intermoleculares que alteram a forma e a posição da banda [189].

Para as atribuições dos valores dos sinais dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos precursores **9.1** e **10.1** realizou-se uma análise comparativa com os espectros de RMN das amins correspondentes já mostrados. Além disso, os sinais de RMN de  $^1\text{H}$  também foram atribuídos conforme os valores de deslocamentos químicos, multiplicidades e integrações e para as atribuições dos sinais dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram auxiliadas pelos sub-espectros de DEPT.

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  os sinais que aparecem em  $\delta$  13,23 ppm para o intermediário **9.1** e em 10,95 ppm para o intermediário **10.1** correspondem aos hidrogênios de ácido carboxílico, enquanto que os sinais referentes ao deslocamento químico de hidrogênios de amida aparecem para os intermediários **9.1** e **10.1** em  $\delta$  8,53 e 8,25 ppm, respectivamente. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentam sinais característicos de carbonila de ácido carboxílicos em  $\delta$  160,00 ppm para o composto **9.1** e 164,23 ppm para o composto **10.1**; os sinais atribuídos a carbonila de amida tem frequência de ressonância em  $\delta$  160,79 e 163,06 ppm respectivamente para os compostos **9.1** e **10.1**. Para o intermediário **9.1**, derivado do fluoreno, observaram-se respectivamente nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  doze sinais referentes aos hidrogênios não equivalentes e os dezenove sinais de carbonos não equivalentes. Cabe ressaltar que como a solubilidade do intermediário **9.1** é restrita somente a piridina e por isto o singleto referente ao H8 foi suprimido pelo solvente. Analogamente, os espectros obtidos para o intermediário **10.1**, derivado do dibenzofurano, apresentaram os sinais de hidrogênios e de carbono condizentes com o esqueleto químico proposto. Os valores dos deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  são compatíveis com as estruturas químicas propostas para os derivados mono-carboxi-mono-amida.

### 3.3.3. Obtenção de derivados N-aryl-dicarboxi-imidas 9 e 10.

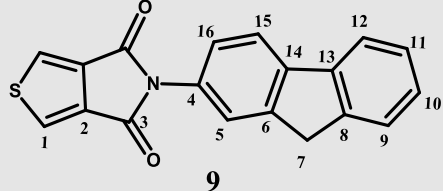
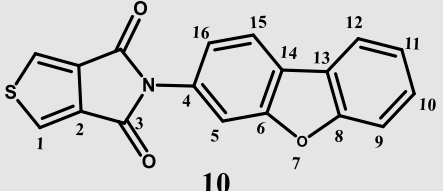
Com os intermediários **9.1** e **10.1** obtidos, pôde-se efetuar a última etapa da síntese para obtenção das N-aryl-dicarboxi-imidas **9** e **10** desejadas, através da transformação dos grupos carboxila nos análogos cloretos de acila **9.1a** e **10.1a** pela adição de cloreto de tionila em excesso, em reação cujo mecanismo está mostrado no mecanismo do Esquema 6.



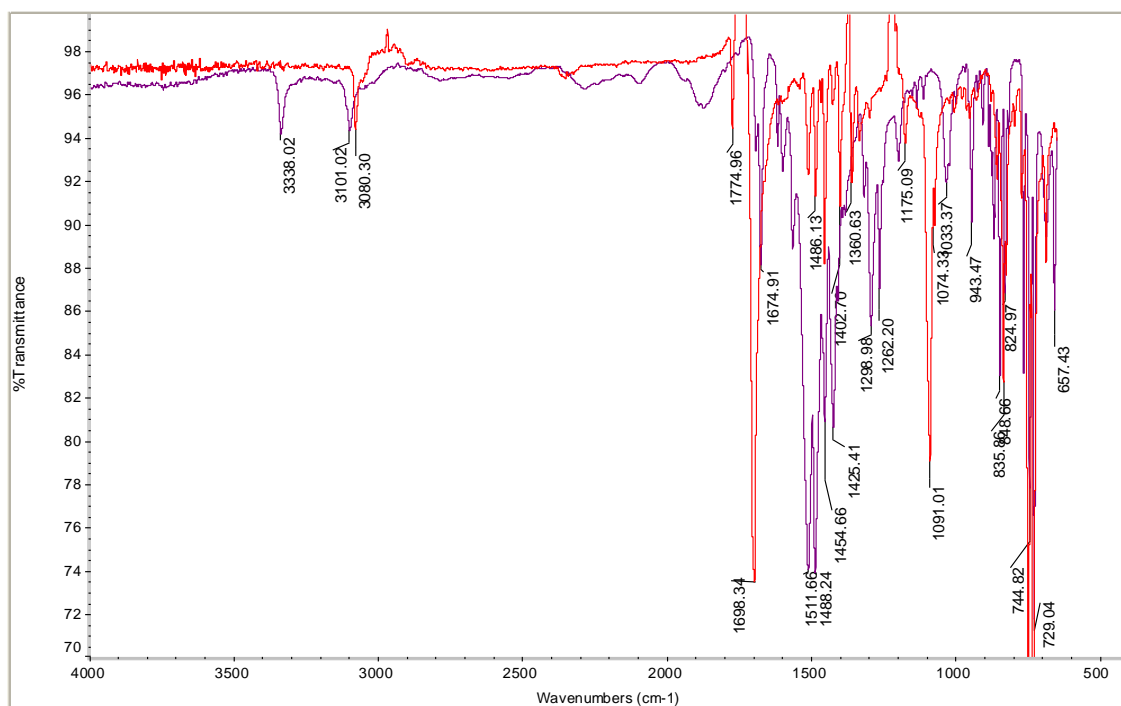
**Esquema 6:** Mecanismo de reação para obtenção das N-aryl-dicarboxi-imidas **9** e **10**

Após formação “*in situ*” dos cloretos de acila o ataque nucleofílico intramolecular do átomo de nitrogênio amídico ao grupo acila é favorecido, produzindo-se as N-aryl-imidas desejadas com rendimentos de até 90%. A eficiência da reação foi comprovada pela análise dos dados dos espectros obtidos por ESI-MS, espectrometria na região do infravermelho e por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C auxiliado pelo sub espectro de DEPT 135. Os valores atribuídos após análise dos espectros obtidos pelas técnicas citadas acima estão apresentados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9: Dados espectrométricos obtidos para as N-aryl-imidas **9** e **10**.

 <b>9</b>		 <b>10</b>	
<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3080 ( $\delta_{C-H}$ ), 1774, 1698 ( $\nu_{C=O CONH}$ )	<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3080 ( $\delta_{C-H}$ ), 1172, 1695 ( $\nu_{C=O CONH}$ )
<b>RMN <sup>1</sup>H</b> <b><math>\delta</math> (ppm)</b>	3,84 (H7, s, 2H); 7,35 (H10, t, $J=7$ , 2H); 7,41 (H11, t, $J=7$ , 1H), 7,52 (H9, d, $J=7$ , 1H); 7,68 (H12, d, $J=8$ , 1H); 7,87 (H15, d, $J=7$ , 1H); 7,96 (H16, d, $J=8,1H$ ); 8,25 (H1, s, 1H).	<b>RMN <sup>1</sup>H</b> <b><math>\delta</math> (ppm)</b>	7,44 (H10, m, 1H); 7,46 (H9, m, 1H); 7,55 (H11, t, $J=7$ , 1H); 7,75 (H16, d, $J=8$ , 1H); 7,81 (H5, s, 1H); 8,20 (H12, d, $J=7,1H$ ); 8,26 (H15, d, $J=8$ , 1H); 8,49 (H1, s, 1H).
<b>RMN py <math>d^5</math></b>	36,70 (C7); 119,97 (C5); 120,18 (C16); 123,54 (C12);	<b>RMN DMSO <math>d^6</math></b>	111,17 (C5); 111,71 (C16); 120,85 (C15); 121,36 (C12);
<b>RMN <sup>13</sup>C</b> <b><math>\delta</math> (ppm)</b>	124,01 (C15); 125,10 (C11); 125,93 (C10); 127,01 (C9); 131,38 (C14); 134,52 (C1); 136,51 (C13); 140,93 (C2); 141,56 (C8); 143,65 (C6); 143,88 (C4); 161,61 (C3).	<b>RMN <sup>13</sup>C</b> <b><math>\delta</math> (ppm)</b>	122,61 (C11); 122,93 (C13); 123,29 (C14); 123,33 (C9); 127,93 (C10); 128,30 (C1); 131,20 (C2); 135,50 (C8); 154,91 (C6); 156,10 (C4); 161,33 (C3).
<b>ESI-MS (m/z)</b> <b>Calculada/ Obtido</b>	[ <b>9+9+Na</b> ] <sup>+</sup> = 657,0918 [ <b>9+9+Na</b> ] <sup>+</sup> = 657,0722	<b>ESI-MS (m/z)</b> <b>Calculada/ Obtido</b>	[ <b>10+10+Na</b> ] <sup>+</sup> = 661,0503 [ <b>10+10+Na</b> ] <sup>+</sup> = 661,0517.
<b>UV/ VIS</b> <b>(2X10<sup>-8</sup> M)</b>	$\lambda_{max}$ (nm) 272	<b>UV/ VIS</b> <b>(2X10<sup>-8</sup> M)</b>	$\lambda_{max}$ (nm) 287
<b>Fluorescência</b> <b>(2X10<sup>-8</sup>M)</b>	$\lambda_{emissão}$ (nm) 540	<b>Fluorescência</b> <b>(2X10<sup>-8</sup>M)</b>	$\lambda_{emissão}$ (nm) 573

Evidenciou-se a formação dos anéis imídicos dos produtos **9** e **10** inéditos a partir de análises comparativas entre os dados obtidos nos espectros de IV (Figura 55) e de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  destes derivados com os dados dos espectros dos precursores mono-amida mono-ácido **9.1** e **10.1**. A confirmação de formação das imidas **9** e **10** sustenta-se inicialmente na análise dos espectros de IV, pela ausência de bandas atribuídas aos estiramentos de grupos hidroxilas e carbonila de ácidos carboxílicos e N-H de amidas. Apresenta-se somente uma banda intensa característica de estiramento de carbonila de imidas nos espectros de IV dos produtos **9** e **10** [189,190]. Adicionalmente, a ciclização imídica foi comprovada pelos espectros obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , pois, desapareceram os sinais relativos aos hidrogênios carboxílicos e amídicos e os sinais de  $^{13}\text{C}$  relativos às carbonilas carboxílicas e amídicas. Cabe ressaltar que o anel imídico formado é simétrico e tal fato é evidenciado também nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  pelo menor número de sinais relativos aos hidrogênios e carbonos não equivalentes da sub-parte tiofênico-imídica quando comparado com os espectros dos derivados mono-carboxílicos mono-amidas. A caracterização e confirmação definitiva dos produtos **9** e **10** foi possível através da observação dos íons moleculares obtidos por espectrometria de massas (ESI-MS) de alta resolução (Tabela 9).



**Figura 55:** Espectros de IV comparativos para o precursor mono-amida mono-ácido **9.1** (roxo) e N-aryl-imida **9** (vermelho).

As análises termogravimétricas realizadas para as imidas **9** e **10** em atmosfera de nitrogênio (Figura 56), apresentam estabilidade térmica até 250° C. Acima desta temperatura ocorre a perda de massa em eventos exotérmicos. Para a imida fluorênica **9** a perda de massa acontece na temperatura de 322°C e para a N-aril-imida dibenzofurânica **10** a perda de massa ocorre na temperatura de 315°C.

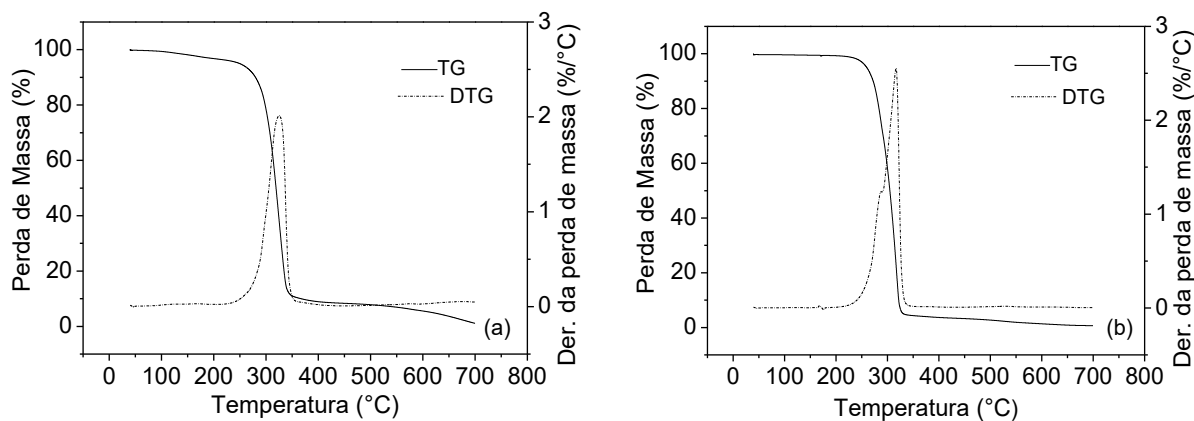
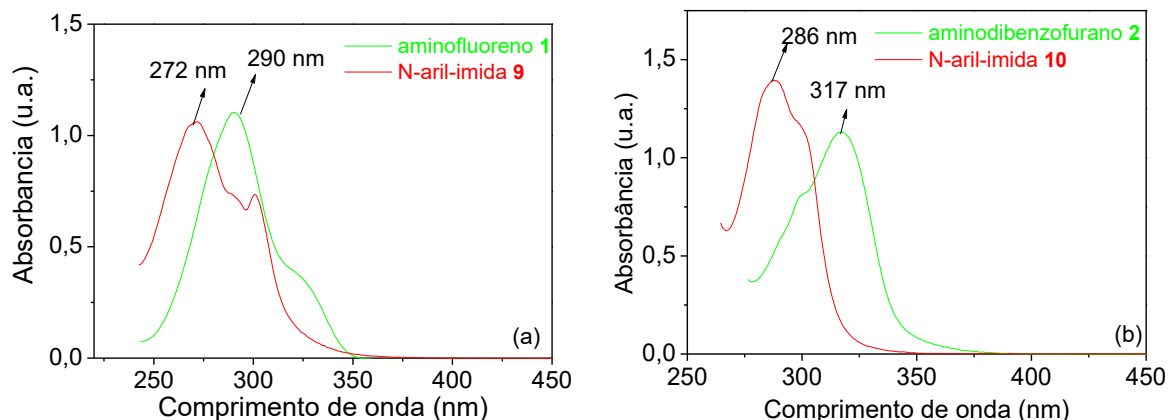


Figura 56: Espectros de TG e DTG para (a) N-aril-imida- **9** e (b) N-aril-imida- **10**

### 3.3.3.1. Estudos experimentais de fotoluminescência

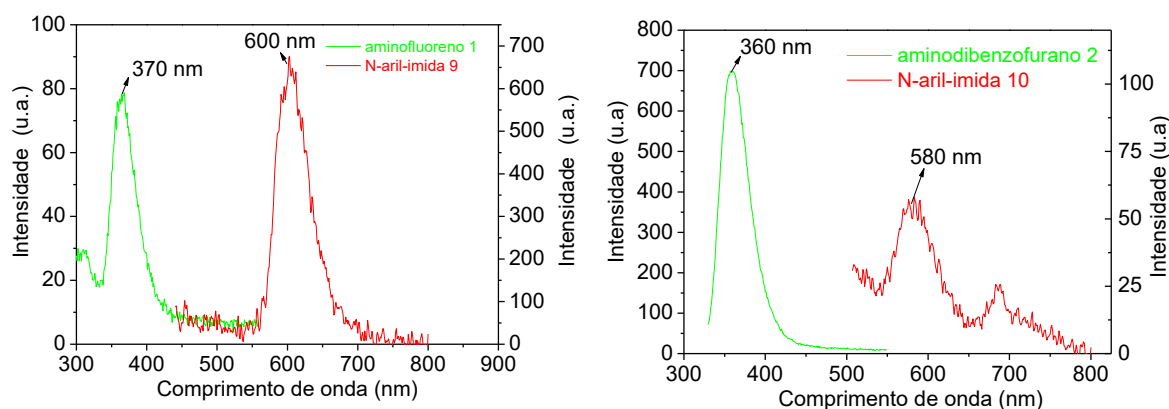
Cabe agora destacar os dados referentes aos espectros de absorção na região do ultravioleta visível e os espectros de emissão, ou fotoluminescência para os derivados N-aril-tiôfeno-imídicos fluorênico **9** e dibenzofurânico **10**. Como descrito desde o texto de introdução desta tese e depois explicitado nos objetivos, o presente trabalho visa a investigação das propriedades fotofísicas de novos híbridos moleculares fluorescentes com sistema **D-A** formados pela ligação covalente, junção entre sub-unidades químicas electrón-doadora (**D**), e outra electrón aceptora (**A**). Nesta parte do trabalho, o grupo funcional imídico atua como a junção entre a sub-parte amino aromática, espécies do tipo **D**, e as duas carbonilas do anel dicarboxi-tiofênico, partes **A**, obtendo-se um sistema ternário **A-D-A**, ou **D-A<sub>2</sub>** [217]. A investigação da transferência de carga envolvida entre as sub-unidades do sistema **D-A** é baseada nos trabalhos análogos, tidos como referências clássica na literatura específica [87,89,90,95], que avaliam a real eficiência do sistema **D-A** pela diferença entre os valores de  $\lambda_{max}$  de absorção e/ou emissão obtidos para as sub-partes (doadora ou aceptora) e para o sistema (**D-A**) formado. Quanto maior esta diferença, maior será a transferência de carga, confirmando-se a eficiência da conjugação direcionada através da junção entre as partes **D/A** [87,89–91,95,218,219].

Os espectros mostrados na Figura 57 (espectros de UV-Vis), a diferença nos valores de absorção entre as amins fluorênica **1** e dibenzofurânica **2** (partes **D**) e as correspondentes di-imidas **9** e **10** (sistema **D-A**) é da ordem de 30 nm, valor próximo aos relatados na literatura [219].



**Figura 57:** Espectros de absorção comparativos entre (a) 2-aminofluoreno (**1**) e N-aryl-imida correspondente (**9**) e (b) aminodibenzofurano (**2**) N-aryl-imida dibenzofurânica **10**.

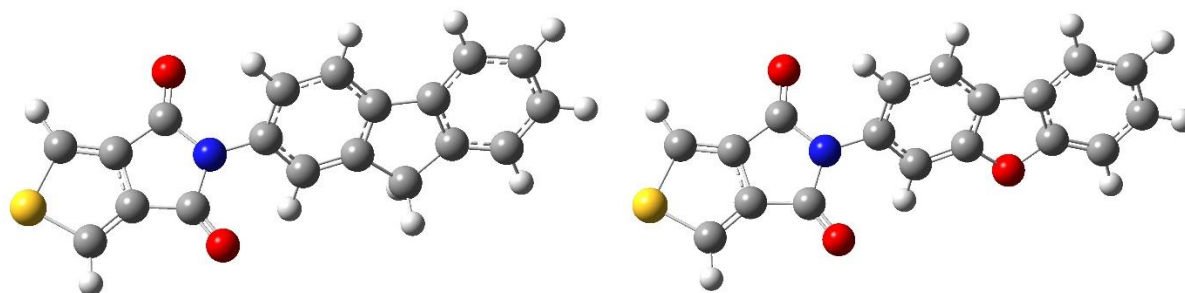
Na avaliação dos espectros de fotoluminescência (Figura 58), observa-se uma diferença bastante acentuada de cerca de 200 nm maior do que os dados usualmente descritos que variam em torno de até 100 nm. É importante destacar que os dados de fotoluminescência (Figura 58) evidenciam que a imida fluorênica mostra máximo de emissão em 600 nm (coloração laranja) e a análoga dibenzofurânica tem  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão em 580 nm (coloração laranja). Outra observação importante é que enquanto na literatura os máximos de intensidade são obtido em concentrações da ordem de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> estes compostos apresentaram ainda luminescência máximas em concentrações da ordem de  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>. Assim, podemos constatar que estes derivados são realmente possíveis novos agentes fluorescentes de alta potencialidade; contudo, ainda há de se fazer os estudos de fotoluminescência mais detalhados bem como os experimentos fotoeletroquímicos necessários.



**Figura 58:** Comparativo de máximo de emissão entre (a) 2-aminofluoreno (**1**) e N-aryl-imida **9**, (b) 2-nitrodibenzofurano (**2**) e N-aryl-imida **10**.

### 3.3.3.2. Estudos teóricos das propriedades fotofísicas dos derivados N-aril-imidas

A metodologia utilizada para estudo teóricos relativos a transferência de carga intramolecular entre as sub-unidades elétron-doadora (**D**) e elétron-aceptora (**A**) e estudo do comportamento fotofísico desses sistemas foi a Teoria do Funcional da Densidade, (DFT, *density functional theory*, do inglês), baseada em descrever os elétrons interagentes do sistema, sujeito a um potencial, utilizando a densidade eletrônica como variável necessária para o cálculo das propriedades eletrônicas. Na Figura 59 estão apresentadas as estruturas moleculares com a geometria otimizada que foram submetidas para os cálculos do estudo teórico do espectro eletrônico de absorção e das transições eletrônicas das N-aril-imidas. As otimizações de geometria, as energias de transição de absorção e os espectros de Raman simulados foram realizados com o auxílio do software Gaussian03.



**Figura 59:** Estruturas moleculares das N-aril-imidas utilizadas para submissão dos cálculos.

Neste trabalho serão apresentadas as comparações entre os espectros de absorção na região do UV-Vis e os espectros de Raman teóricos e experimentais para as N-aril-imidas **9** e **10**. A Figura 60 compara os resultados teóricos com espectros experimentais obtidos na região do UV-vis, os resultados teóricos obtidos apresentaram concordância com os dados experimentais, com o deslocamento do máximo de absorção muito próximo da banda experimental. Além disso, é interessante notar que os perfis das bandas são semelhantes às bandas experimentais, onde inclusive “ombros” podem ser observados, tanto nos espectros experimentais como nos espectros teóricos.

. Calculos teóricos dos orbitais HOMO e LUMO estão sendo realizados afim de se avaliar a efetiva transferência de carga proposta entre as sub-unidades elétron-aceptoras (**3,4-CO(O)Tf(CO)**) e elétron-doadora (**D, NAr<sub>2</sub>**),

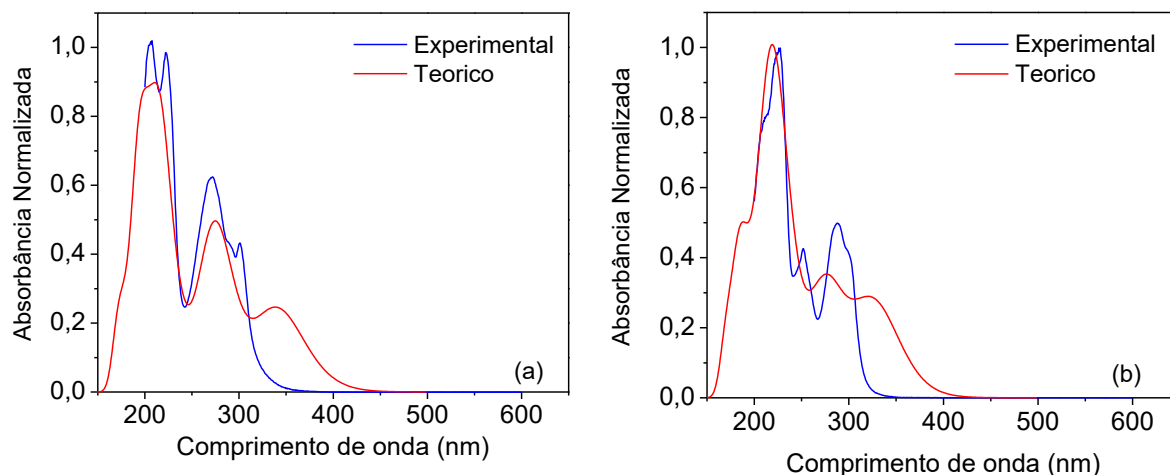


Figura 60: Espectros comparativos de absorção experimental e teórico para (a) N-aryl-imida **9** e (b) N-aryl-imida- **10**

Os espectros de Raman teóricos e experimentais também apresentaram similaridade. Destaca-se que o espectro obtido experimentalmente a 1064 nm apresenta fluorescência para o derivado fluorênico (Figura 61a), ou seja, pode haver outra emissão ocorrendo na região do Infravermelho próximo (“*NIR, Near Infrared*”), que precisará ser posteriormente investigada.

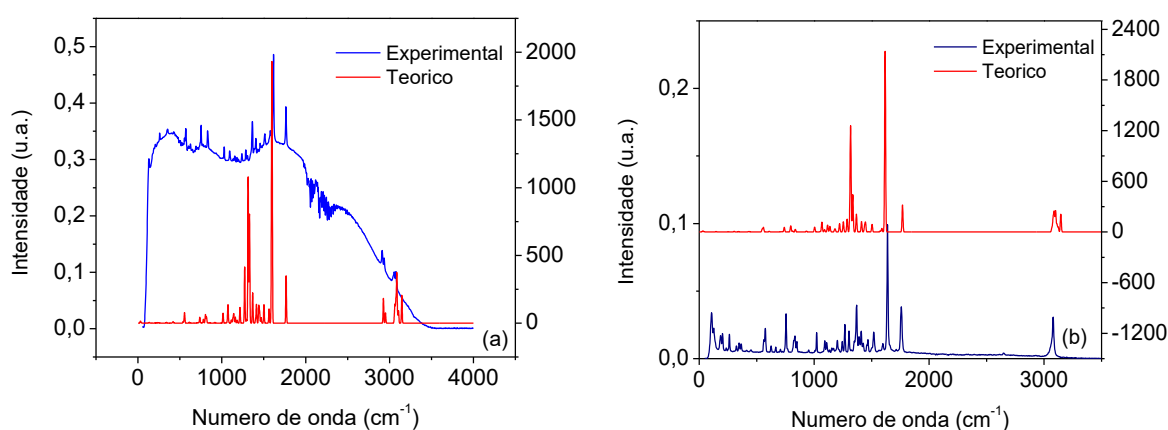


Figura 61: Espectros comparativos de RAMAN experimental e teórico para (a) N-aryl-imida **9** e (b) N-aryl-imida- **10**

### 3.3.3.3. Tentativa de obtenção dos polímeros Poli-3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>Nar e copolímeros Poli-(3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr)<sub>m</sub>-co-Poli(EDOT)<sub>n</sub>

Após síntese, caracterização e estudo fotoquímicos dos híbridos ternários tiofênico imídicos **A-D-A (9 e 10)** tentou-se realizar um estudo eletroquímico por voltametria cíclica para formação de poli-tiofenos (**Poli-3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>**; Ar<sub>2</sub>= 2-fluorenil e 2-dibenzofuranil), híbridos moleculares com fórmula geral (**Poli-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr<sub>2</sub>**)<sub>m</sub>, ou (**A-D-A**)<sub>m</sub> (Figura 62). Mesmo após vários experimentos variando-se os solventes, a temperatura do meio reacional e a concentração dos monômeros, os voltamogramas e os homopolímeros correspondentes não puderam ser obtidos. Assim, tentou-se o uso do EDOT na tentativa de formação de copolímeros híbridos moleculares quaternários com fórmula



geral  $[(\text{EDOT})_n-(\text{Tf}(\text{CO})_2\text{NAr})_m]$ , ou  $(\text{D})_n-(\text{ADA})_m$  (Figura 62) mas também não houve eletropolimerização e nem formação do filme.

Talvez devido ao impedimento estérico dos grupos substituinte aminoaromáticos ao anel tiofênico, ou à baixa eletroatividade nas condições de eletropolimerização aplicadas e ainda mais devido à baixa solubilidade dos monômeros **9** e **10** [43,46] não foi possível o estudo eletroquímico. Também foi realizada a tentativa de obtenção dos homopolímeros **Poli-3,4-Tf(CO)<sub>2</sub>NAr** via síntese química com  $\text{FeCl}_3$ , porém, o material obtido após a reação era a carbodiimida de partida. Na literatura têm sido realizados estudos com estruturas similares (Figura 15, página 15 e Figura 25, páginas 20 e 21), mas a metodologia utilizada envolve reações de acoplamento complexas e de alto custo como acoplamento de Suzuki e Stille [103,116].

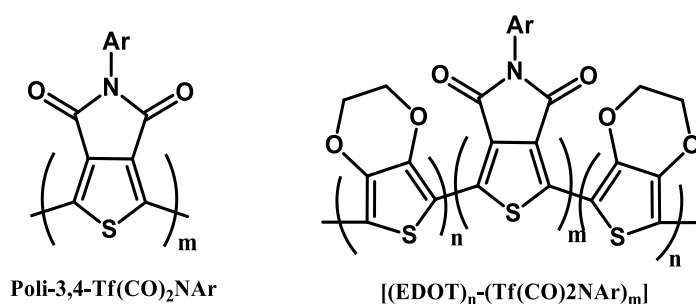


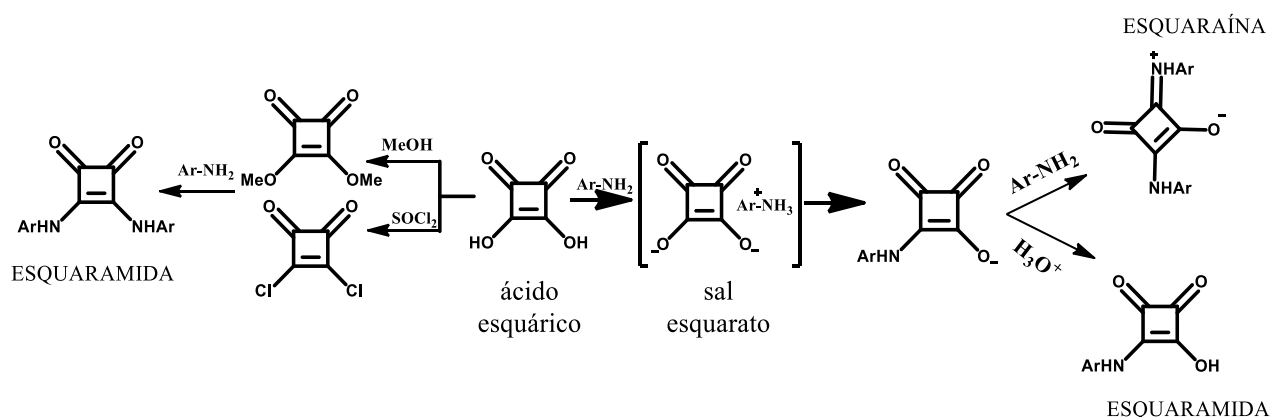
Figura 62: Estrutura geral dos polímeros e copolímeros derivados dos monômeros carbodiimídicos 9 e 10

### 3.4. Obtenção dos híbridos moleculares binários D-A (mono-esquaramidas) e híbridos moleculares ternários D-A-D (bis-esquaramidas)

Além das sub-unidades carboxilas aromáticas elétron-aceptoras ( $\text{Ar}_1\text{CO}$ , **A**) formadas pelos derivados carboxi-tiofeno ( $\text{TfCO}$ -), apresentam-se agora os sistemas **D-A** formada pelo anel esquarato ( $\text{SQCO}$ -) como unidade elétron-aceptora.

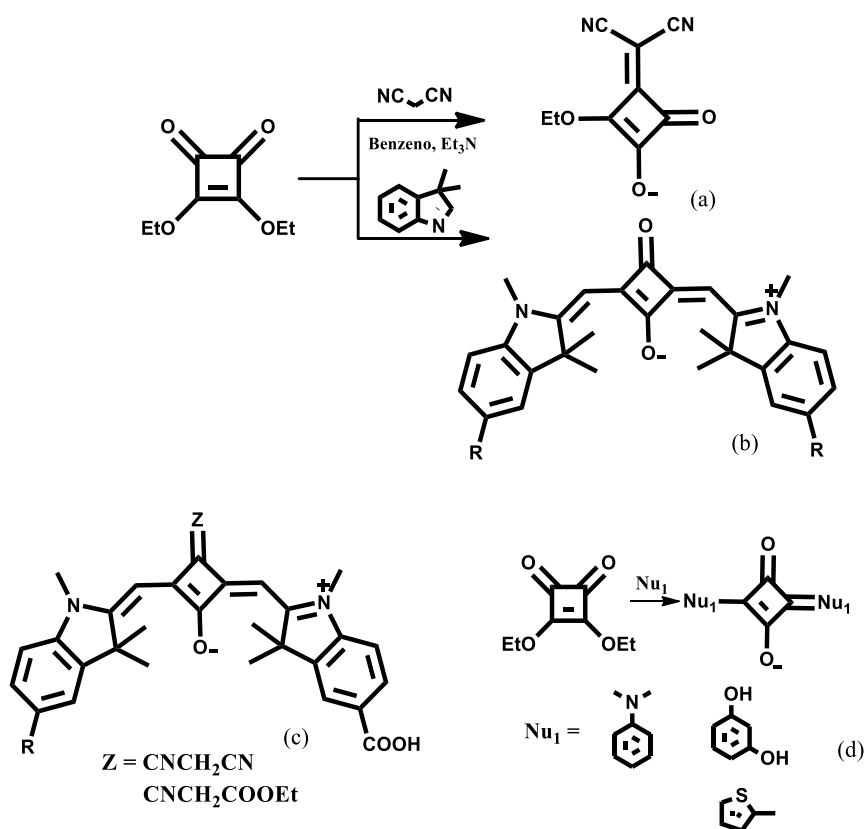
A substituição parcial ou total dos átomos de oxigênio no ácido esquárico por aminas aromáticas produzem os derivados do tipo “esquarainas” ou “esquaramidas” [150,151] (Figura 63). Na literatura, tem sido relatado que as esquaramidas seriam preferencialmente obtidas com catálise ácida [220], e que os diésteres de ácido esquárico também são mostrados como materiais de partida para obtenção seletiva de 1,2-esquaramidas [151,166,221] e alguns artigos específicos citam o dicloreto esquárico como outro possível precursor eletrofílico para obtenção de esquaramidas [222,223].

Costa e colaboradores [224] reportaram que a alta acidez do ácido esquárico ( $\text{p}K_a < 1$ ) favorece pela reação com as aminas aromáticas a formação do sal esquarato como intermediário, sendo esta a espécie ativa envolvida diretamente na reação de condensação para obtenção da esquaraína ou esquaramida. Em meios ácidos, como já observado, a obtenção da esquaramida é preferencial [220].



**Figura 63:** Rotas sintéticas para obtenção dos derivados esquáricos.

Realizando uma busca exaustiva na literatura na intenção de compreender o mecanismo de formação dos derivados nitrogenados do ácido esquárico, foi possível perceber que as 1,3-esquaraínas não são exatamente isômeros de posição das esquaramidas. As esquaraínas mais comuns (Figura 64) são os derivados formados a partir do dietilesquarato em meio alcalino: com o uso de reações de condensação de Knoevenagel, podem-se obter esquaraínas conjugadas, nas quais as espécies nucleofílicas presentes são os grupos metilênicos ativados por substituintes elétron-aceptores tais como malononitrila (NCCH<sub>2</sub>CN – Figura 64 (a)), polimetínicos (Figura 64 (b)) ou os derivados mistos malononitril-polimetínicos (Figura 64 (c)). No caso de reações dos derivados esquáricos em meio neutro com fenóis ou heterocíclicos diversos de alta densidade eletrônica, a reação acontece entre o anel esquárico e o carbono nucleofílico dos derivados citados (Figura 64 (d)); no caso das anilinas dependendo do pH o ataque nucleofílico pode ocorrer pelo nitrogênio da amina ou pelo carbono para-substituído (Figura 64 (d)) [153,163,168,225].

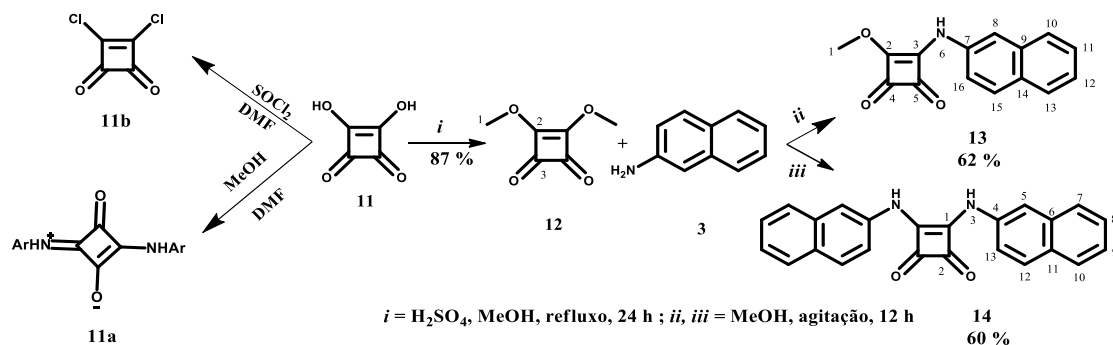


**Figura 64:** Exemplos de 1,3-esquarainas obtidas pela condensação de Knoevenagel.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que o uso de dialquilesquarato com aminas aromáticas em meio neutro conduzem à formação de esquaramidas. De fato, tanto a mono- quanto a bis-esquaramidas (**13** e **14**) foram preparadas a partir do dimetil esquarato (**12**) com utilização de metanol como solvente. Estes resultados de seletividade para obtenção da esquaramida de fato é uma metodologia adequada e está de acordo com a literatura [150,221,224], ou seja, as esquarainas não são os produtos preferenciais neste tipo de reação. Cabe ressaltar que embora haja citação do uso do dicloreto esquárico como outro possível precursor eletrofílico para obtenção de esquaramida, neste trabalho observou-se que os produtos obtidos com este precursor formam agregados insolúveis de difícil purificação e isolamento. Estes experimentos estão relatados no Anexo 2 parte e, no qual, também apresentam-se outras tentativas que não foram bem sucedidas, como a obtenção de derivados hidrazino-esquáricos. Neste caso, a reação não deve ser bem-sucedida pois os compostos devem formar sais hidrazônio-esquaratos muito estáveis (Figura 63) que não possibilitam o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos esquaramida ou esquaraína posteriores.

As esquaramidas **13** e **14** foram preparadas em duas etapas (Esquema 7), primeiro o intermediário dimetil-esquato **12** foi obtido, com 87% de rendimento, através de uma condensação direta do ácido esquárico (**11**) em excesso de metanol com ácido sulfúrico concentrado. Esta etapa da reação foi planejada pela adaptação de metodologias descritas na literatura que não usava ácido sulfúrico como catalisador [226,227]. A segunda etapa para obtenção das esquaramidas foi realizada

a partir das reações de condensação à temperatura ambiente entre o dimetil-esquarato **12** e 2-aminonaftaleno (**3**), sendo que: o derivado mono-naftil **13** foi obtido com a amina em quantidades equimolares, e o derivado dissustituído **14** foi preparado com quantidade bis-equimolar da amina e tempo de reação maior.



**Esquema 7:** Rota sintética utilizada para preparação de mono-esquaramida **13** e bis-esquaramida **14**; possíveis rotas alternativas para obtenção de esquaraminas **11a** e para obtenção das esquaramidas via cloreto esquárico **11b**.

Os dados obtidos nas análises dos espectros vibracionais no IV e Raman (Figura 65 e 66) apresentaram bandas de vibração de carbonila características de estruturas de esquaramidas, respectivamente em 1802, 1709  $\text{cm}^{-1}$  para o composto **13** e em 1785, 1667  $\text{cm}^{-1}$  para a bis-esquaramida **14** [224,228]. Algumas bandas importantes características de oxocarbono que podem ser atribuídas às sub-unidades do esquarato foram observadas em 1802  $\text{cm}^{-1}$  para o derivado **13** e em 1785  $\text{cm}^{-1}$  para o composto **14**, essas bandas são atribuídas ao modo de estiramento de CO; o mesmo modo vibracional pode ser visto em 1805  $\text{cm}^{-1}$  e 1788  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, nos espectros de Raman. Estes dados observados nos espectros de IV evidenciam o deslocamento da banda atribuída como  $\nu_{\text{CO}}$  usualmente observada em 1823  $\text{cm}^{-1}$  no ácido esquárico, para 1802 e 1785  $\text{cm}^{-1}$  nos derivados **13** e **14**, respectivamente, sugerindo uma maior conjugação eletrônica como proposto para este sistema **D-A**.

A vibração de estiramento C=O acoplada ao modo de estiramento C=C no espectro de infravermelho pode ser atribuída em 1709  $\text{cm}^{-1}$  (1714  $\text{cm}^{-1}$  no Raman) para o derivado **13** e em 1667  $\text{cm}^{-1}$  (1662  $\text{cm}^{-1}$  no Raman) para o derivado **14**. O modo de respiração de anel esquárico só pode ser observado no espectro de Raman a 729  $\text{cm}^{-1}$  para o derivado dissustituído **14**. A deformação angular do anel aparece em 614  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de IV (615  $\text{cm}^{-1}$  no Raman) para mono-derivado **13** e em 586  $\text{cm}^{-1}$  (592  $\text{cm}^{-1}$  no Raman) para o derivado dissustituído **14**. As bandas observadas a 3060  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de Raman são atribuídas à porção do anel de 2-aminonaftaleno e também podem ser observadas a 3057  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de infravermelho para o composto **13** e em 3054  $\text{cm}^{-1}$  para o derivado **14**. Outros modos vibracionais, como a deformação angular e o estiramento da sub-unidade elétron doadora (**D**) amino-aromáticos, podem ser atribuídos às bandas em 1642 e 1264  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente nos espectros Raman para o derivado **13**, e em 1636  $\text{cm}^{-1}$  e 1270  $\text{cm}^{-1}$  para o derivado **14**. A banda característica de aminonaftaleno é atribuída ao pico de Raman em 1398  $\text{cm}^{-1}$  para o

análogo monossustituído **13** e em  $1385\text{ cm}^{-1}$  para o dissustituído **14**, enquanto o modo de respiração do anel para o mono-sustituído **13** pode ser visto a  $754\text{ cm}^{-1}$  no espectro de Raman e em  $753\text{ cm}^{-1}$  no espectro de IV e para o derivado dissustituído **14** em  $756\text{ cm}^{-1}$  e  $751\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de Raman e IV respectivamente. O estiramento referente ao grupamento C-O-C da mono-esquaramida **13** pode ser visto em  $1037\text{ cm}^{-1}$  e esta banda pode ser usada para a diferenciação entre as duas estruturas, uma vez que a bis-esquaramida **14** não apresenta este grupo molecular. Vale a pena mencionar a banda a  $467\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular do NH para o composto mono-sustituído e a  $478\text{ cm}^{-1}$  para o bis-sustituído. Vale a pena mencionar a banda a  $467\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular NH para o composto mono-sustituído **13** e a banda em  $478\text{ cm}^{-1}$  para o dissustituído **14**. [229–231]

A análise dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (Tabela 10) corroborou a estrutura da mono-esquaramida obtida para o composto **13**, já que dois sinais correspondentes a diferentes carbonos carbonílicos foram atribuídos ( $\delta$  188,07 e 184,02 ppm) e nenhuma detecção de sinais relacionados a carbonos de esquaraina, geralmente aparecendo em torno de  $\delta$  175 ppm [224,228]. O derivado **14** também apresentou em seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  apenas um sinal de carbono carbonílico ( $\delta$  181,94 ppm) como esperado para uma 1,2-bis-esquaramida simétrica. Como citado anteriormente, de acordo com a literatura, geralmente as reações com aminas aromáticas também podem formar as 1,3-esquarainas, juntamente com os derivados de 1,2-esquaramides desejados [150,151], porém nos casos aqui relatados, apenas o correspondente esquaramidas foram obtidos.

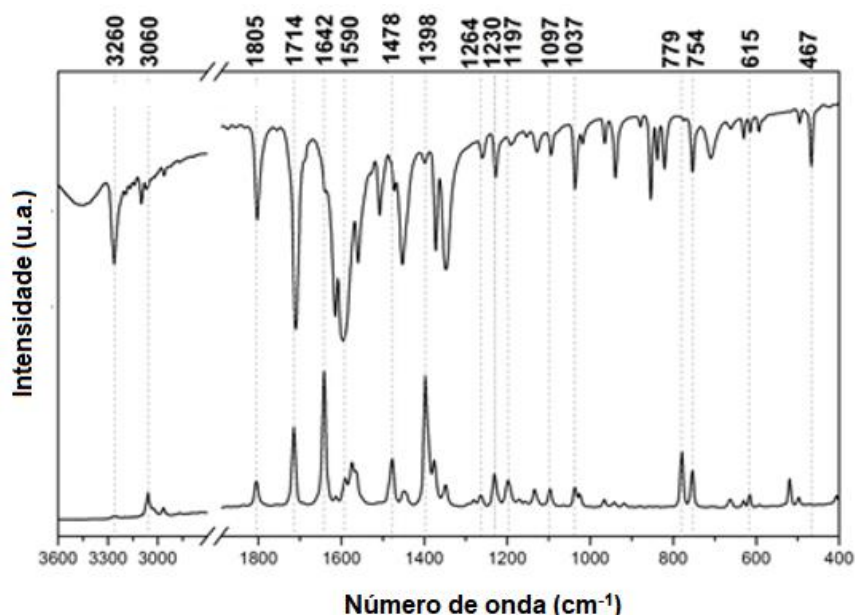


Figura 65: Espectros de infravermelho e Raman (1064 nm) da mono-esquaramida **13**

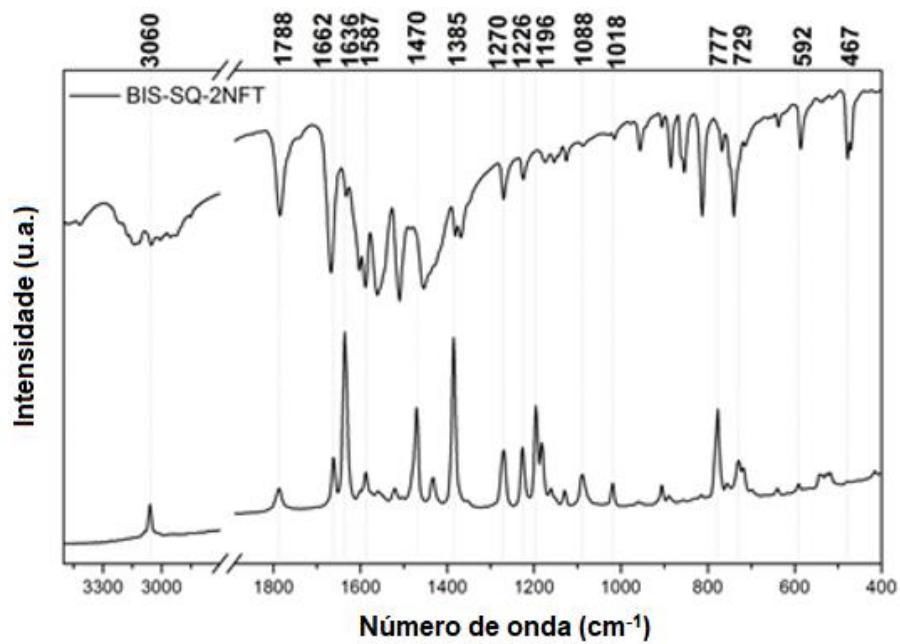
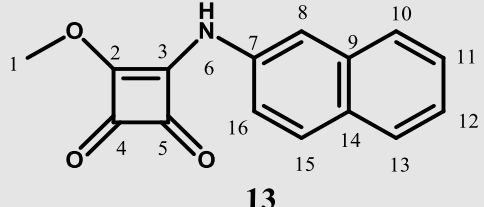
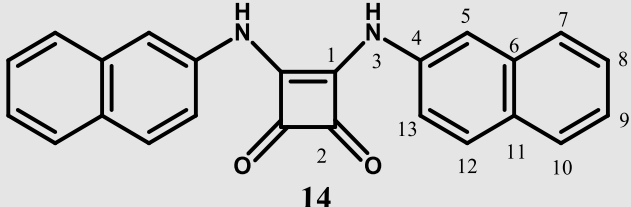


Figura 66: Espectros de infravermelho e Raman (1064 nm) da bis-esquaramida **14**

Tabela 10: Dados espectrométricos obtidos para as esquamidas **13** e **14**.

 <p style="text-align: center;"><b>13</b></p>		 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	
<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3260 (ν <sub>N-H</sub> ), 3057 (ν <sub>CH<sub>2</sub></sub> ), 1802 (ν <sub>C=O</sub> ), 1709 (ν <sub>CO</sub> ) + (ν <sub>CC</sub> ), 1639 (δ <sub>C-N-H</sub> ), 1595 (δ <sub>N-H</sub> ), 1398 (ν <sub>C=C</sub> ), 1260 (ν <sub>C-N</sub> ), 1037 ν(COC), 467(δ <sub>NH</sub> )	<b>IV (cm<sup>-1</sup>)</b>	3054 (ν <sub>CH<sub>2</sub></sub> ) 1785 (ν <sub>C=O</sub> ), 1667 (ν <sub>CO</sub> ) + (ν <sub>CC</sub> ), 1632 (δ <sub>C-N-H</sub> ), 1587 (δ <sub>N-H</sub> ), 1381 (ν <sub>C=C</sub> ), 1270 (ν <sub>C-N</sub> ), 478 (δ <sub>NH</sub> )
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	4,40 (H1, s, 3H); 7,42 (H11, t, J=7, 1H); 7,49 (H12, t, J=7, 1H); 7,55 (H10, d, J= 8, 1H); 7,79-7,81 (H16- H13, m, 2H); <b>δ (ppm)</b> 7,86(H15, d, J=8, 1H);7,90(H8, d, J=8, 1H);10,95(H6, s, 1H).	<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	7,42 (H8, t, J= 7, 2H); 7,50 (H9, t, J=7, 2H); 7,69 (H7, d, J=8, 2H); 7,82-7,88 (H13-H10, m, 4H); 7,94-7,96 (H12- H5, m, 4H); 10,14 (H3, s, 2H).
<b>RMN py d<sup>5</sup></b>	<b>RMN <sup>13</sup>C</b> 60,59 (C1); 115,84 (C8); 119,95 (C16); 126,08 (C11); 126,81 (C10); 127,25 (C12); 127,60 (C15); 128,88 (C13); <b>δ (ppm)</b> 129,97 (C14); 133,19 (C9); 135,60 (C7); 169,25 (C3); 178,92 (C2); 184,02 (C5); 188,07 (C4)	<b>RMN DMSO d<sup>6</sup></b>	<b>RMN <sup>13</sup>C</b> 114,54 (C5); 119,24 (C13); 124,85 (C8); 126,90 (C7); 127,17 (C9); 127,67 (C12); 129,29 (C10); 129,66 (C11); <b>δ (ppm)</b> 133,52 (C6); 136,25 (4); 165,87 (C2); 181,94 (C1)
<b>UV/ VIS (2X10<sup>-8</sup> M - DMSO)</b>	<b>λ<sub>max</sub></b> (nm) 315	<b>UV/ VIS (2X10<sup>-8</sup> M - DMSO)</b>	<b>λ<sub>max</sub></b> (nm) 370
<b>Fluorescência (2X10<sup>-8</sup>M - DMSO)</b>	<b>λ<sub>emissão</sub></b> (nm) 738	<b>Fluorescência (2X10<sup>-8</sup>M - DMSO)</b>	<b>λ<sub>emissão</sub></b> (nm) 798

**3.4.1. Estrutura cristalina de mono-2-naftil-esquaramida 13 e bis-2-naftil-esquaramida 14**

As estruturas das esquaramidas **13** e **14** foram elucidadas por difração de raios-x de mono cristal e do pó, respectivamente. Os dados de cristal para ambos os compostos são exibidos na Tabela 11.

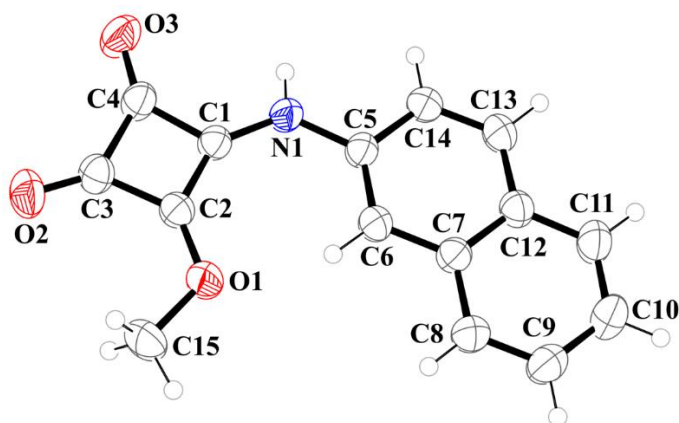
**Tabela 11:** Dados cristalográficos dos compostos **13** e **14**

Esquaramida	13	14
Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Massa molecular/ g mol <sup>-1</sup>	253,25	364,40
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2/c
a / Å	7,4310(4)	17,479(4)
b / Å	7,6077(3)	6,155(3)
c / Å	21,316(1)	8,031(3)
α / °	90,000	90,00
β / °	92,392(5)	93,18(4)
γ / °	90,00	90,00
V / Å <sup>3</sup>	1204,0(1)	862,84(5)
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Z	4	2
D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,397	1,4026(9)
Tamanho do cristal / mm	0,15 x 0,37 x 0,91	-
Medidas / reflexões independentes	15485 / 3125	-
Reflexões observadas [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	2428	-
Parâmetros	172	37
R <sub>Bragg</sub> ; R <sub>wp</sub>	-	0,032; 0,187
R <sub>obs</sub> [F <sub>o</sub> >2σ(F <sub>o</sub> )]	0,0590	-
wR <sub>obs</sub> [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	0,1725	-
S	1,069	-



### 3.4.1.1. Resultados de cristalografia de raios X de mono-2-naftila squaramide SQ-NPh1

Os dados de raios-X do mono cristal confirmaram que o derivado **13** é um composto mono-substituído, como pode ser visto na Figura 67. Os parâmetros geométricos selecionados para este composto são exibidos na Tabela 12.



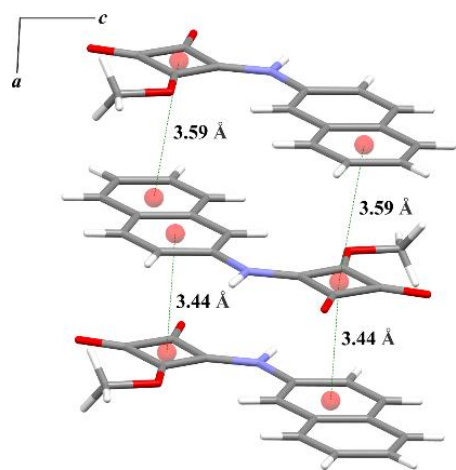
**Figura 67:** Representação de Ortep da squaramida 13. Os elipsóides de deslocamento foram desenhados a um nível de probabilidade de 50%.

A molécula da mono-esquaramida **13** é quase plana, apresentando um desvio médio do melhor plano igual a 0,023 Å, o ângulo entre os planos do anel (anel do esquarato e anel naftalênico) de 1,17 (9) ° e o maior desvio do plano molecular foi observado para o átomo O<sub>3</sub> (0,060 (2) Å). Como observado na literatura e na estrutura da mono-esquaramida **13** (Figura 67), há semelhanças bem conhecidas entre amidas e esquaramidas, mas adicionalmente, a esquaramida apresenta a estrutura rígida e plana do anel do esquarato que contém duas carbonilas coplanares e dois NHs que são quase coplanares. Este arranjo é estabilizado pelos nitrogênios que são essencialmente híbridos sp<sup>2</sup>, que disponibilizam os pares de elétrons não ligantes para conjugação do nitrogênio (orbital p) no sistema p ortogonal ao plano. A influência mútua de uma estrutura quadrada de NH e um oxigênio de carbonila na estrutura global reflete como uma contribuição parcial de estruturas zwitteriônicas limitantes que restringem a rotação em torno das ligações C – N da esquaramidas [150,232]. No derivado **13**, a distância do plano N1 a esquaramida é de 0,014 (3) Å, indicando a coplanaridade dessa esquaramida, como esperado. A média da ligação C-C no anel de esquarato é de 1,462 (2) Å e a maior diferença de comprimento de ligação CC ( $\Delta$ CC) é de 0,118 Å. Estes valores para o sal do esquarato de sódio são 1,4707 (8) e 0,0247 Å [233] e 1,461 (2) e 0,067 Å para 1,2-dianilinosquairano [150,229]. O comprimento CC é muito semelhante para estes compostos, no entanto, o  $\Delta$ CC é menor para o sódio e 1,2-dianilinosquairano, sugerindo que a deslocalização eletrônica na mono-esquaramida 13 é menos eficaz. No entanto, uma observação mais detalhada do arranjo 3D (Figura 68a) mostra a existência de interações entre os anéis esquarato e naftalênico, sugerindo as interações empilhamento  $\pi$ , em

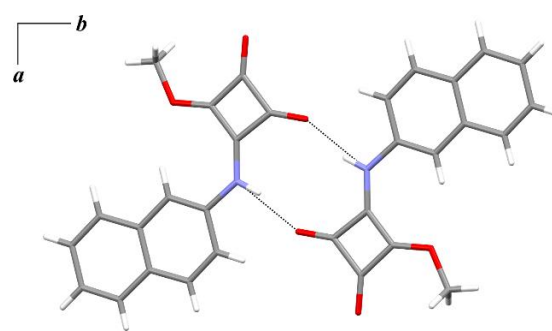
analogia a outro trabalho com bis-2-piridiletilamina-esquaramida [150,234]. A análise topológica [235] dessa interação no composto **13** mostra a presença de dois empilhamentos  $\pi$  diferentes entre os anéis esquarato e naftalênico. As distâncias centróide-centróide são 3,44 e 3,59 Å, as distâncias interplanares são 3,42 e 3,50 Å, apresentando mudanças curtas entre os anéis (0,39 e 0,79 Å). Esta análise confirma que o empilhamento  $\pi$  está presente nesta estrutura e é importante para a estabilização do empacotamento de cristais. Essas interações formam um arranjo 1D ao longo de um eixo cristalográfico. Neste composto verificou-se a presença de ligação hidrogênio intermolecular formado pelos átomos NH e O do anel de esquaramida (distância N...O de 2,935 (2) Å) formando uma estrutura dimérica (Figura 68b). A associação das interações NH...O empilhamento  $\pi$  originam um arranjo bidimensional estado sólido, como pode ser visto na Figura 68c.

**Tabela 12:** Distâncias e ângulos de ligação selecionados para mono-esquaramida **13**.

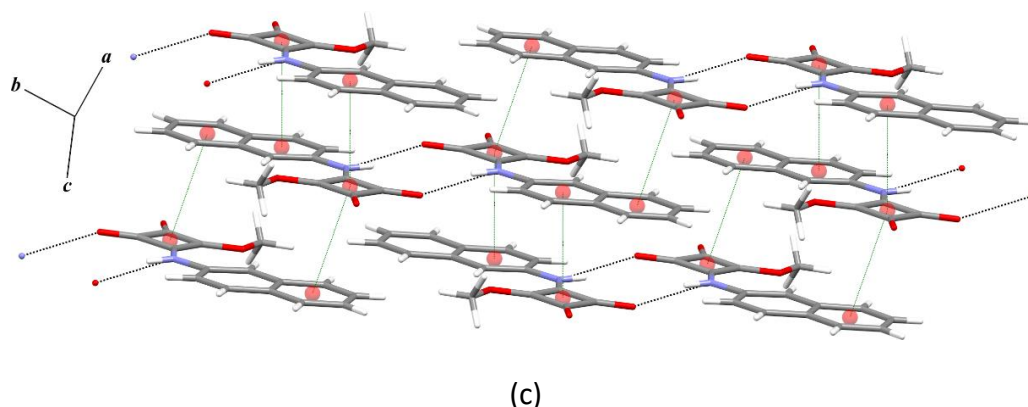
Distância de ligação / Å			
C2-O1	1,313(2)	C5-N1	1,413(2)
C15-O1	1,451(2)	C1-C2	1,394(2)
C3-O2	1,209(2)	C1-C4	1,466(2)
C4-O3	1,208(2)	C2-C3	1,475(2)
C1-N1	1,341(2)	C3-C4	1,512(3)
Distância de ângulo / °			
C1-C2-O1	132,1(2)	C4-C1-N1	127,0(2)
C3-C2-O1	134,7(2)	C2-C1-N1	141,7(2)
C2-C3-O2	137,2(2)	C1-N1-C5	130,3(2)
C4-C3-O2	136,3(2)	C6-C5-N1	123,7(2)
C3-C4-O3	137,3(2)	C14-C5-N1	116,2(2)
C1-C4-O3	133,8(2)		



(a)

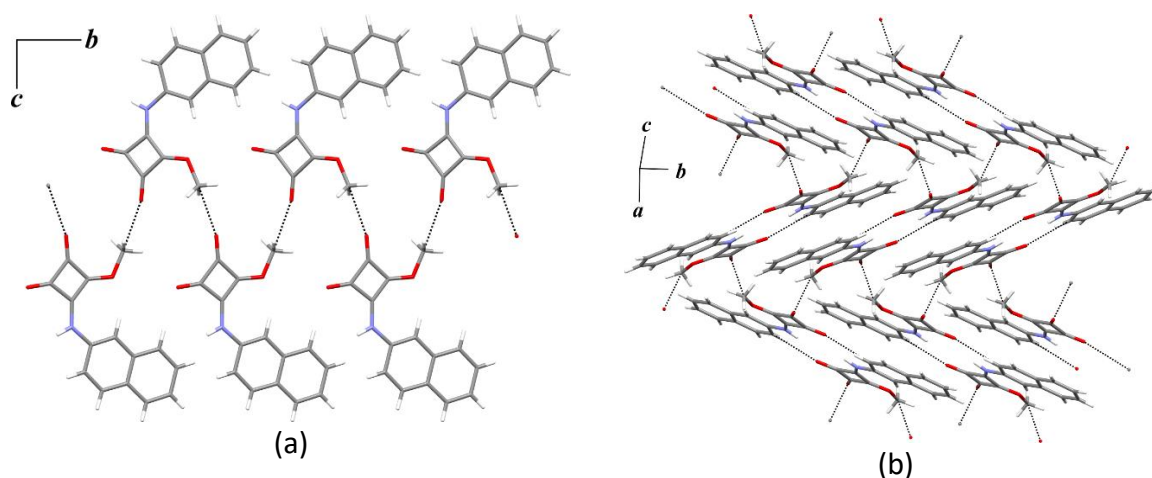


(b)



**Figura 68:** Interações intermoleculares na mono-esquaramida **13** a) interações  $\pi$ -stacking, b) ligações de hidrogênio  $\text{NH}\cdots\text{O}$  c) arranjo 2D.

Adicionalmente, também foram observadas interações das ligações de hidrogênio  $\text{CH}\cdots\text{O}$  na estabilização da estrutura cristalina. A interação entre  $\text{CH}$  do grupo metila e os átomos de  $\text{O}_2$  forma uma cadeia ao longo do eixo  $b$  (Figura 69a). Interações semelhantes foram também observadas entre  $\text{CH}$  do naftaleno e átomos de  $\text{O}_3$  dando origem a um dímero que, em associação com o  $\text{CH}_{(\text{metileno})}\cdots\text{O}$ , formam um arranjo bidimensional (Figura 69b). Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio estão listados na Tabela 13.



**Figura 69:** Interação de ligação de hidrogênio  $\text{CH}\cdots\text{O}$  no derivado **13** ao longo do eixo  $a$  a)  $\text{CH}_{(\text{metileno})}\cdots\text{O}$  e b)  $\text{CH}_{(\text{metileno})}\cdots\text{O}$  e  $\text{CH}_{(\text{naftaleno})}\cdots\text{O}$ .

**Tabela 13:** Geometria de ligação de hidrogênio na mono-esquaramida **13**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
N1-Hn...O3 <sup>i</sup>	0,85	2,110	2,935(2)	164
C15-H15b-O2 <sup>ii</sup>	0,96	2,642	3,098(3)	109
C14-H14-O3 <sup>i</sup>	0,93	2,526	3,277(3)	138

Código de simetria:  $i$  ( $1 - x, -1 - y, -z$ ),  $ii$  ( $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ )

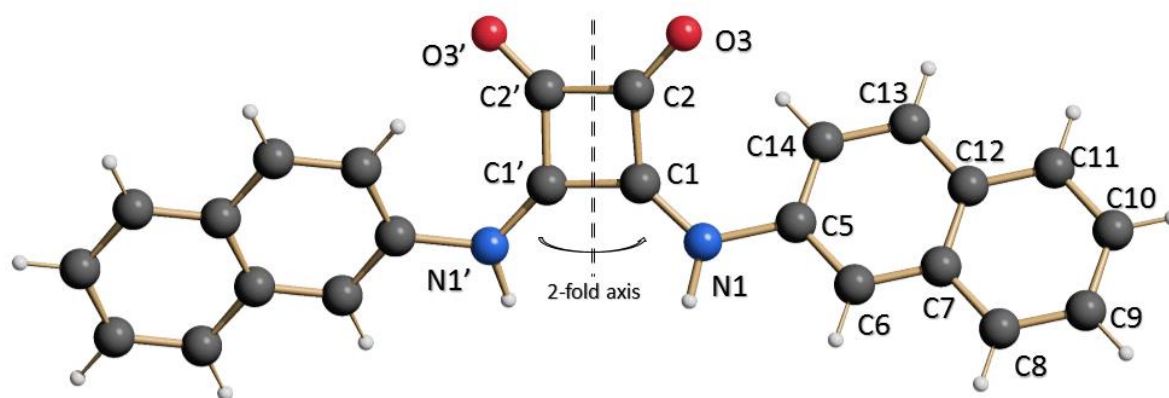
### 3.4.1.2. Discussão da estrutura cristalina da bis-2-naftil esquaramida **14**

Na ausência de um único cristal adequado da bis-esquaramida (**14**), o seu modelo de estrutura cristalina foi conseguido utilizando dados de última geração em difração de pó, medidos em equipamento de laboratório convencional. Os parâmetros cristalográficos do composto **14** foram resumidos na Tabela 11, enquanto as distâncias de ligação selecionadas são dadas na Tabela 14. As estruturas moleculares do derivado bis-esquaramídico **14**, desenhadas usando SCHAKAL [236], são mostradas na Figura 70. Na Figura 71 estão representadas as ligações de hidrogênio ao longo do eixo b. Como esperado, as ligações de hidrogênio foram localizadas entre os grupos NH e C=O onde a distância NH ... OC é de aproximadamente 1,946 Å e em uma conformação anti / anti, como usualmente observado para bis-esquaramidas [150] e também de acordo com os dados obtidos para a dibenzil esquaramida investigada por Puigjaner, Prohens *et. al* [150,237] que observa a presença de ligação H cooperativa entre monômeros.

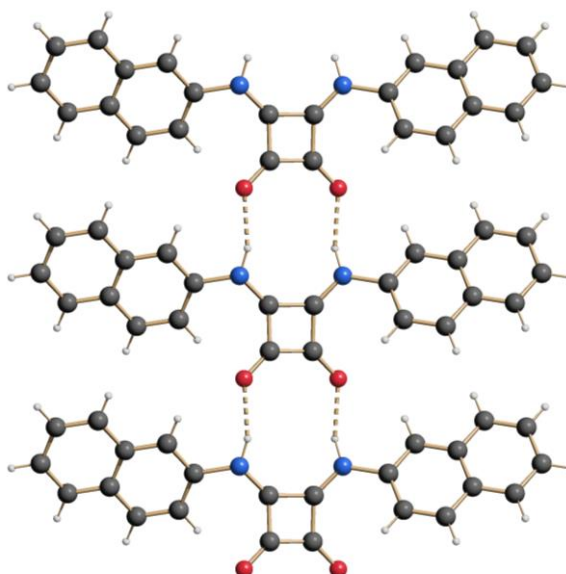
**Tabela 14:** Principais distâncias e ângulos de ligações para a bis-esquaramida 2-naftil (**14**).

Ligações / Å		Ângulos / °	
C2-O3	1.251(4)	O3-C2-C1	135*
C1-C2	1.490(1)	C2-C1-N1	135*
C1-C1 <sup>i</sup>	1.486(1)	C1-N1-C5	125.02(6)
C2-C2 <sup>i</sup>	1.461(3)		
C1-N1	1.350(1)		
N1-C5	1.489(5)		

Código de simetria: 1-x, y, 1.5-z \*

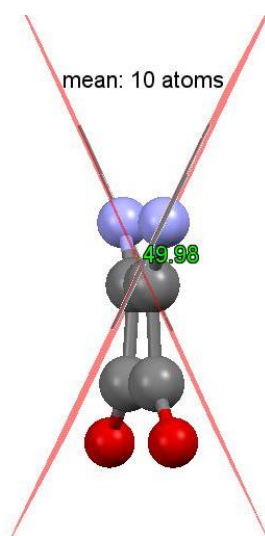


**Figura 70:** Gráfico SCHAKAL da molécula SQ-NPh2. Os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são coloridos em cinza escuro, branco, azul e vermelho, respectivamente.



**Figura 71:** Ligação de hidrogênio intermolecular entre grupos NH...O=C.

Vale a pena ressaltar que a molécula **14** não é plana no estado sólido, o ângulo formado entre os anéis naftílicos é de cerca de 50° como mostra a perspectiva visual apresentada na Figura 72.



**Figura 72:** Imagem de perspectiva visual da molécula bis-esquaramida **14**

Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CDCC) - 1897505 contém os dados cristalográficos suplementares para a monoesquaramida **13**. Os dados do cristal, coordenadas atômicas fracionais e parâmetros de deslocamento das estruturas cristalinas descritas para a bisquaramida **14** são fornecidos no CDCC sob o número 1894166. Esses dados podem ser obtidos gratuitamente via <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>, ou enviando um e-mail para [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk), ou entrando em contato com o Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Reino Unido; fax: +44 (0) 1223-336033.

### 3.4.1.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para as esquaramidas **13** e **14** em atmosfera de nitrogênio (Figura 73). Pode-se observar que a curva de TG obtida para o derivado **13** mono-esquaramida não mostrou qualquer perda de massa até 265 °C, e a esta temperatura ocorre o processo de fusão. A bis-esquaramida **14** é estável até 350 °C e para ambos os derivados esquaramídicos acima da temperatura de 570 °C ocorre a decomposição térmica em eventos exotérmicos. Esta estabilidade térmica elevada sugere possíveis aplicações desses compostos como materiais fluorescentes em ambientes com incidência de lasers, uma vez que não ocorrerá dano ao material consequente do impacto da luz do laser [228].

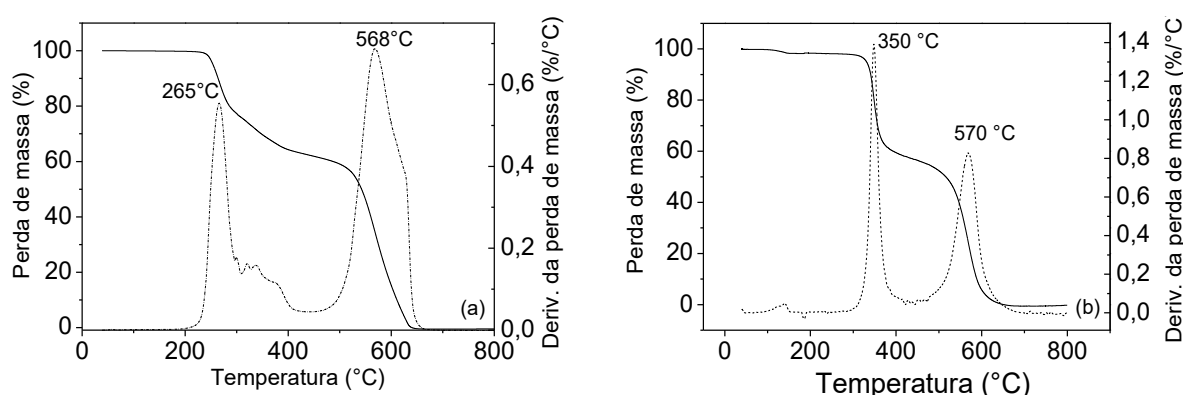
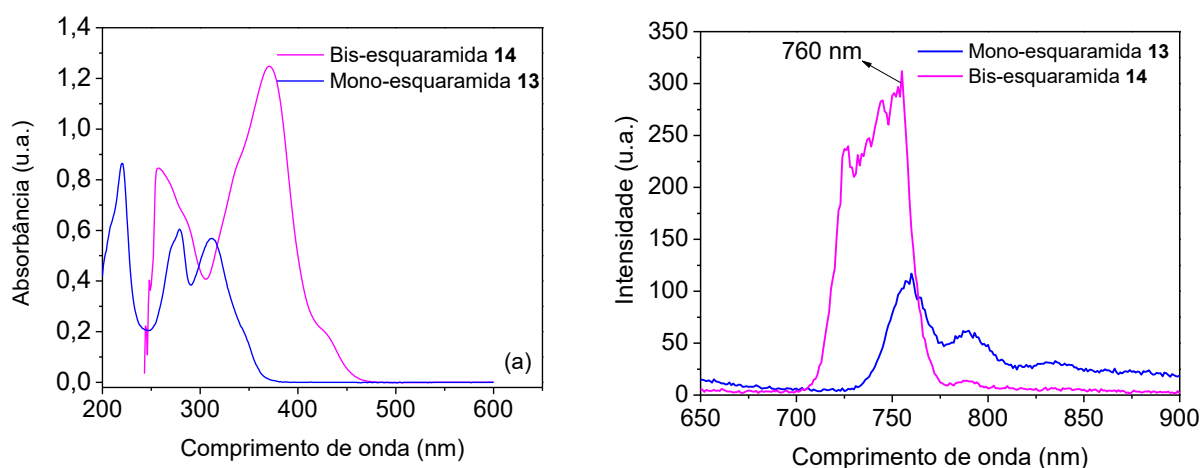


Figura 73: Curvas de TG e DTG obtidas para (a) Mono-esquaramida 2-aminonaftil (13) e (b) Bis-esquaramida 2-naftil (14)

### 3.4.1.4. Estudos fotoluminescentes dos derivados esquaramídicos

Os espectros de absorção UV-visível obtidos em solução de DMSO (Figura 74a) para os compostos **13** e **14** foram realizados em concentração de  $1 \times 10^{-7}$  M. O derivado di-aminonaftilo **14** apresenta absorção em maior comprimento de onda e, conseqüentemente, menores “gaps” de energia, devido à maior conjugação gerada pela presença de dois grupos aromáticos.

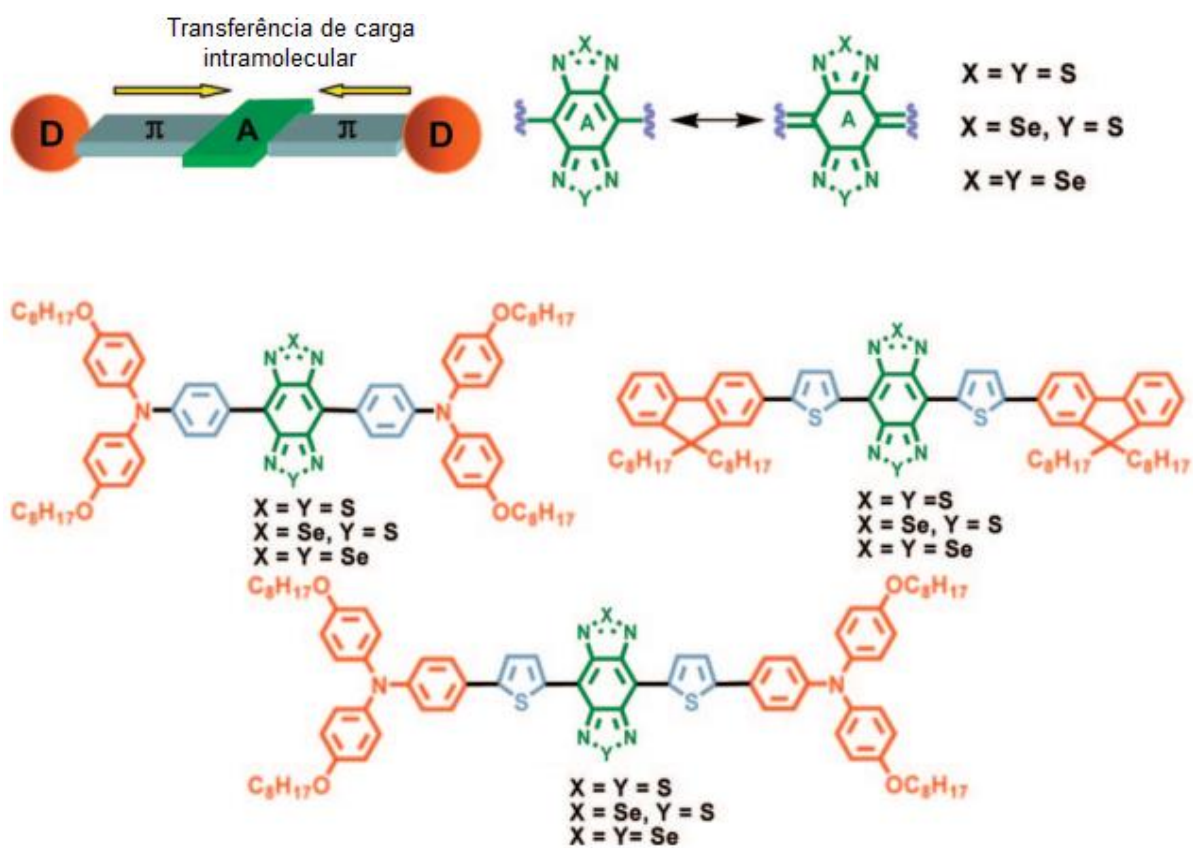
As emissões de fluorescência das esquaramidas **13** e **14** também foram investigadas e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 74b. Os valores máximos de emissão foram observados em ambas as esquaramidas na região do infravermelho próximo, em 760 nm. As bandas de emissão dos derivados mono e bis-substituídos ocorrem em comprimentos de ondas muito parecidos pois, apesar da esquaramida **14** ser um derivado bis-substituído com dois anéis naftalênicos, esses anéis não estão planares, como observado no resultado de difração de raios-x. Desta forma, tanto para a esquaramida mono-substituída **13** e para a esquaramida bis-substituída **14** o cromóforo responsável pela emissão na região do NIR contribui com a conjugação de somente um grupo naftalênico.



**Figura 74:** (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) espectros de emissão obtidos para os derivados esquaramídicos **13** e **14** em solução de DMSO ( $C = 10^{-8}$ ).

As propriedades de fluorescência observadas para estes novos derivados esquaramídicos são requisitos para uma variedade de aplicações fotoquímicas, tais como para células fotovoltaicas sensibilizadas por corantes e orgânicas, entre outras. É notável que esta seja a primeira descrição de emissão no infravermelho próximo para esquaramidas, geralmente apenas os esquarainas com uma grande variedade de substituições moleculares são relatados como emissores na região do infravermelho próximo [161,238–242].

Recentemente, algumas estruturas totalmente orgânicas Doadoras-Aceptoras, tanto polímeros quanto pequenas moléculas, englobam os materiais emissores na região do *NIR* e tem grande potencialidade de aplicação em OLEDs [243–245]. Nesses sistemas, a combinação de subunidades doadoras de elétrons (**D**) eceptoras de elétrons (**A**) nas extremidades opostas de uma estrutura facilitam a conjugação e polarização da densidade eletrônica resultando em uma estrutura com baixo *gap* de energia, o que é um requisito para os materiais se tornarem emissores na região do *NIR*. Nesse sentido, os melhores resultados até o momento pertencem à classe das moléculas que formam um sistema **D-A-D**. Estes sistemas mostram fotoluminescência dentro da região de 600-900 nm atingindo um pico de eficiência quântica externa (EQE) superior a 1,5% no dispositivo OLED [246]. Estruturas análogas as descritas por Wang *et al.* (Figura 75) mostraram eletroluminescência em torno de 1000 nm, embora com baixo EQE [142,247]. Do ponto de vista químico pode-se notar que quase todas as estruturas utilizadas como materiais luminescentes para NIR-OLEDs (com exceção do baseado em fenantreno de Yao *et al* [246]) são relatados como unidades elétronceptoras os benzotiadiazol ou benzotiazol (ou análogos selenazol) [248]. Sendo assim, diante dos estudos ainda restritos na literatura, é cientificamente interessante investigar novas estruturas mostrando características semelhantes sem a presença desses fragmentos já utilizados.



**Figura 75:** Estruturas de diferentes sistemas **D-π-A-π-D** reportados por Wang e colaboradores. No topo da figura apresentam-se a dinâmica de transferência de carga intramolecular e a estrutura de ressonância envolvida no processo. (Figura retirada da referência [247].



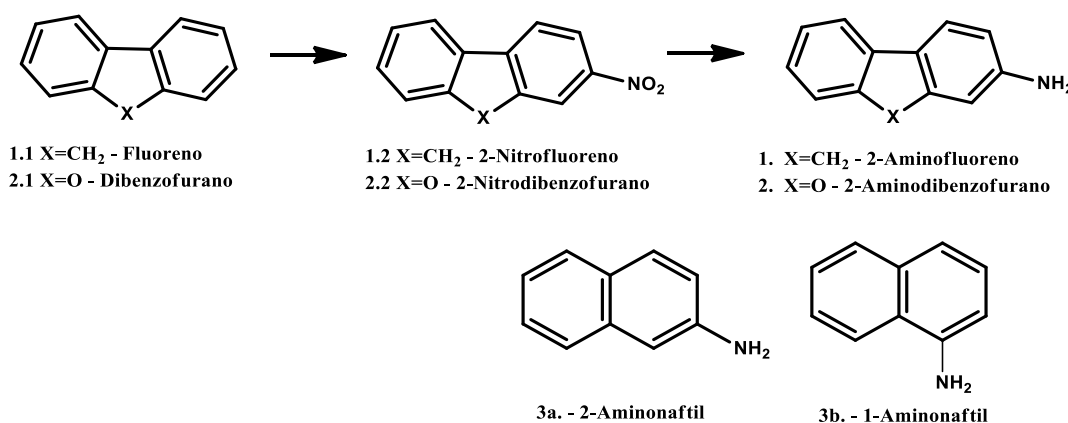
## 4. Parte Experimental

### 4.1. Materiais e métodos

Para a determinação da faixa de fusão dos compostos utilizou-se o aparelho digital Micro-Química, modelo MQAOF-301. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através do Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR (região de alta frequência - 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ), a amostragem foi realizada por ATR (Reflectância Total Atenuada), em cristal de ZnSe e em pastilha com KBr (Grupo NIEAMBAV - Departamento de Química - UFMG). Os espectros Raman foram coletados usando o equipamento RAMAN Bruker RFS 100 FT com excitação em 1064 nm. Os espectros de transformada de Fourier por infravermelho de reflexão difusa (DRIFT) foram registrados em um espectrômetro Alpha Bruker FT-IR, na região 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Departamento de Química – UFJF). Espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}$  e os sub-espectros DEPT foram obtidos em equipamento da marca Bruker Advance modelo DPX 400 usando solventes como referências internas, as soluções foram preparadas a partir de 20 mg das amostras em 0,6 mL dos solventes deuterados, os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS) (Departamento de Química - UFMG). Os espectros de massas por ionização por eletrospray foram registrados no espectrômetro Micro TOF - Q II da marca Bruker (DESA - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG), as amostras foram preparadas a uma concentração de 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em acetonitrila padrão HPLC. As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento TA Instruments TGA Q5000 (Grupo De Materiais Poliméricos Multicomponentes/ Departamento de Química – UFMG), 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de 0 $^{\circ}\text{C}$  até 1000  $^{\circ}\text{C}$ , atmosfera de  $\text{N}_2$ . Espectros de absorção foram obtidos utilizando-se o UV-VIS Spectrophotometer UV-2550 – Shimadzu (Laboratório 141/ Departamento de Química – UFMG) e os espectros de fluorescência em um espectrofotômetro Cary Eclipse (lâmpada de Xe, 80 Hz) do Departamento de Química – UFMG ( $\lambda$  excitação =  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção). As micrografias foram realizadas em microscópio Quanta FEG 3D FEI no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As medidas de difratometria de raios-X por monocristal para a mono-esquaramida **13** foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent com detector de área CCD ATLAS S2, utilizando radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à temperatura ambiente. A coleta de dados, redução, refinamento de célula unitária e correção de absorção foram realizadas usando o software CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltda, versão 171.39.46) [249]. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando programas de cristalografia SHELX-2018/3 [250]. As estruturas foram desenhadas usando os programas ORTEP-3 para Windows [135] e mercúrio [251] (Departamento de Física da UFMG). As medidas de difratometria para a bis-esquaramida **14** foram coletados por varreduras na faixa de  $2\theta$  de 4-105  $^{\circ}$  com passo de 0,02  $^{\circ}$  usando um difratômetro Bruker AXS D8 Da Vinci, equipado com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), um detector sensível à posição linear Lynxeye e as seguintes ópticas foram montadas: fenda primária

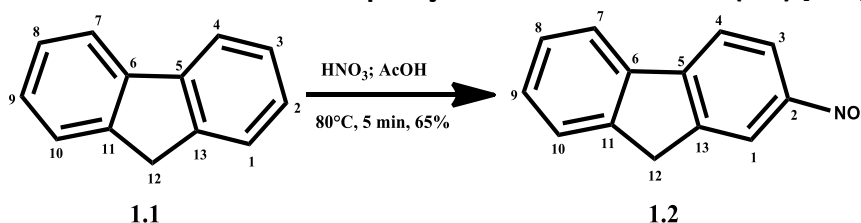
Soller (2,94 °), divergência fixa fenda (0,3 °) e fenda de recepção 7,68 mm. O gerador foi configurado em 40 kV e 40 mA. Os parâmetros de células unitárias aproximados foram determinados utilizando cerca de 21 picos de baixo ângulo, seguidos por indexação através da abordagem de decomposição de valor único implementada no TOPAS [54]. Para cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas placas de alumínio com sílica gel (0,25 mm) Whatman e com indicador fluorescente e visualizado com luz Ultra-Violeta (UV) (254 e 365 nm) Marconi, MA 544 em cabine de análise de fluorescência Spectroline CM-10.

#### 4.2. Obtenção dos precursores amino derivados fluorescentes elétron-doadores (D) 2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2)



2-aminofluoreno (1) e 2-aminodibenzofurano (2) foram obtidos seguindo procedimentos clássicos, efetivos e regioseletivos de nitração a partir dos hidrocarbonetos aromáticos correspondentes (1.1 e 2.1) seguido da redução eficiente com zinco em condições neutras [181,187], os derivados 2-aminonaftil (3a) e 1-aminonaftil (3b) foram obtidos comercialmente da Combi-Blocks e Merk respectivamente.

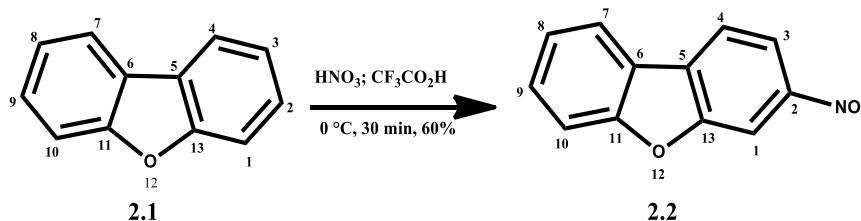
##### 4.2.1. Preparação de 2-nitrofluoreno (1.2) [181]



Em um balão tritubulado de 100 mL - adaptado com um condensador de refluxo, funil de adição e agitador magnético - adicionaram-se 3,0 g (19,5 mmol) de fluoreno (1.1) que foram dissolvidos em 50 mL de ácido acético previamente aquecido (50°C). A solução contida no balão foi aquecida a 50°C e em seguida, com auxílio do funil de adição, 4 mL de ácido nítrico 65% (57 mmol) foram vertidos gota a gota (tempo de adição de aproximadamente 20 minutos). A mistura reacional tornou-se

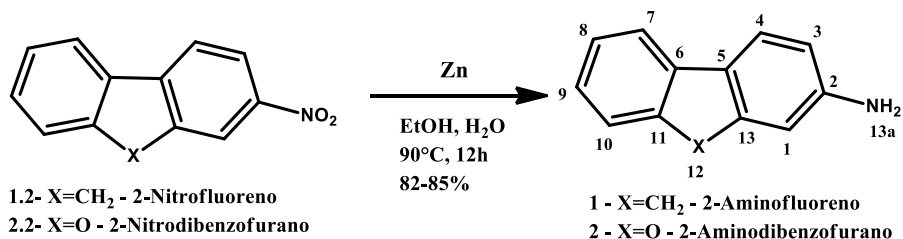
amarela e no local onde o ácido nítrico foi gotejado formou-se uma pequena quantidade de sólido que se dissolveu após elevação da temperatura para 65°C. Em seguida a temperatura foi elevada gradualmente até 80°C e o sistema foi mantido nesta temperatura por 5 minutos. A solução foi deixada a temperatura ambiente por 2 horas enquanto o produto precipitava, o sólido amarelo formado foi filtrado e lavado várias vezes com água até alcançar pH 4. O produto obtido foi deixado em um dessecador sob baixa pressão com NaOH para retirada do excesso de ácido acético. Obtiveram-se 2,5g (65%) do 2-nitrofluoreno (**1.2**). PF = 153 – 156 °C (Lit.: 155 – 156 °C) [181]. IV (ATR,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1517, 1333 ( $\nu_{\text{ass}}$ ,  $\nu_{\text{simNO}_2}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ - $d^1$ )  $\delta$  3,99 (H1, s, 1H); 7,43-7,45 (H9-H8, m, 2H); 7,61 (H10, d,  $J$  = 8, 1H); 7,68-7,86 (H4-H7, m, 2H) 8,28 (H3, d,  $J$  = 9, 1H); 8,39 (H1, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ - $d^1$ )  $\delta$  37,15 (C1); 120,05 (C7); 120,66 (C10); 121,51 (C9) 123,30 (C8); 125,60 (C4); 127,62 (C3); 129,05 (C1); 139,66 (C6); 144,11 (C11); 145,00 (C13); 146,99 (C5); 148,26 (C2). ESI-MS  $m/z$  [ $1.2+\text{Na}$ ] $^+$ : Calculada para  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$ , 234,0530; encontrada: 234,0576.

#### 4.2.2. Preparação de 2-nitrodibenzofurano (**2.2**) [187]



Um balão tritubulado de 100 mL – adaptado com condensador de refluxo com agente dessecante, funil de adição, e agitação magnética – contendo 4,12 g (24,5 mmol) de dibenzofurano (**2.1**) dissolvidos em 50 mL de ácido trifluoroacético foi imerso em banho de gelo à 0°C. Em seguida, uma solução composta por 1,2 mL (25 mmol) de ácido nítrico concentrado dissolvidos em 10 mL de ácido trifluoroacético foi adicionada ao balão lentamente com o auxílio do funil de adição de maneira que a temperatura do banho fosse mantida em 0°C. No início da adição, a solução se tornou verde escura e, aos poucos, formava-se um sólido pastoso amarelo-esverdeado que ficou sob agitação magnética por 30 minutos controlando-se a temperatura do banho a 0°C. Após esse tempo a mistura reacional foi vertida em 150 mL de água gelada dando origem a um sólido amarelo que foi filtrado e lavado várias vezes com água até atingir pH 4, o sólido obtido foi deixado em um dessecador com NaOH. 3,1 g (60%) do 2-nitrodibenzofurano (**2.1**) foram obtidos. PF = 171 – 177 °C (Lit.: 182 °C) [187]. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1521, 1339 ( $\nu_{\text{ass}}$ ,  $\nu_{\text{simNO}_2}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ - $d^1$ )  $\delta$  7,49 (H9, t,  $J$  = 8, 1H); 7,59 (H8, t,  $J$  = 7, 1H); 7,61 (H10, d,  $J$  = 8, 1H); 8,02 (H4, d,  $J$  = 5, 1H) 8,03 (H7, d,  $J$  = 6, 1H); 8,27 (H3, d,  $J$  = 9, 1H); 8,43 (H1, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ - $d^1$ )  $\delta$  108,17 (C10); 112,51 (C7); 118,67 (C9); 120,74 (C8); 121,98 (C4); 122,70 (C6); 124,01 (C1); 129,77 (C3); 130,40 (C11); 146,96 (C13); 155,25 (C5); 158,52 (C2). ESI-MS  $m/z$  [ $2.2+\text{Na}$ ] $^+$ : Calculada para  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_3$ , 236,0323; massa encontrada: 236,0346.

#### 4.2.3. Procedimento Geral de redução de nitro-aromáticos [181]



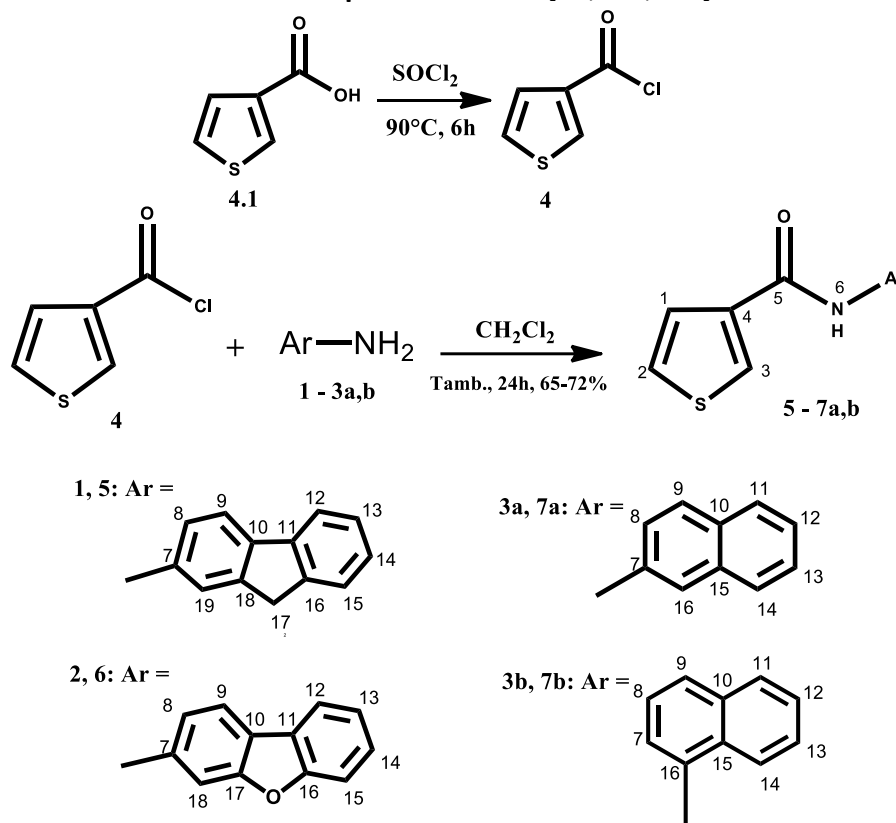
1,5 g do nitro-aromático dissolvido em 50 mL de solução etanol/água 78% foi adicionada a um balão monotubulado de 100 mL contendo agitador magnético e acoplado a um condensador de refluxo, o balão foi imerso em banho de óleo de silicone e com agitação magnética intensa adicionou-se 15 g (230 mmol) de zinco em pó. A mistura reacional, uma suspensão com sólido cinza uniformemente distribuído na fase líquida, ficou em refluxo a 90 °C por 12 horas. A reação foi acompanhada por CCD (eluente: hexano/acetato de etila 8:2 vol/vol) e após finalizada o excesso de zinco e óxido de zinco foi retirado por uma filtração a quente em funil de Buchner. O filtrado, ainda quente, obtido no kitassato foi vertido em 100 mL de água fria e instantaneamente formou-se um precipitado branco. O sólido formado foi filtrado e recristalizado em solução de etanol/água 50 % produzindo os derivados aminoaromáticos **1** e **2**.

**2-aminofluoreno (1):** 85% (1,0 g) PF = 123 – 124 °C (Lit.: 127 °C) [181]. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3443, 3355 (ν<sub>ass</sub>, ν<sub>sim NH2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 3,74 (H12, s, 2H); 5,19 (H13a, s, 2H); 6,60 (H3, d, J=8, 1H); 6,78 (H1, s, 1H); 7,10 (H9, t, J=7, 1H); 7,25 (H8, t, J=7, 1H); 7,42 (H10, d, J=7, 1H); 7,51 (H4, d, J=8, 1H); 7,59 (H7, d, J=7, 1H). RMN <sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 36,17 (C12); 110,36 (C1); 112,81 (C3); 117,89 (C7); 120,46 (C4); 124,22 (C9); 124,52 (C10); 126,45 (C8); 129,59 (C5); 141,52 (C11); 142,24 (C6); 144,54 (C13); 148,36 (C2).

**2-aminodibenzofurano (2):** 82% (1,06 g) PF = 90-94 °C (Lit.: PF = 99 °C) [252]. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3460, 3361 (ν<sub>ass</sub>, ν<sub>sim NH2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 5,56 (H13a, s, 2H); 6,64 (H3, d, J = 8, 1H); 6,77 (H1, s, 1H); 7,22-7,29 (H9-H8, m, 2H); 7,51 (H10, d, J = 7, 1H); 7,70 (H4, d, J = 8, 1H); 7,82 (H7, d, J = 7, 1H). RMN <sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 95,41 (C1); 110,76 (C10); 110,91 (C3); 112,34 (C5); 118,91 (C7); 121,10 (C4); 122,58 (C9); 124,42 (C8); 124,83 (C6); 149,66 (C11); 154,85 (C13); 157,73 (C2).

### 4.3. Obtenção de híbridos moleculares D-A - amidas tiofênicas $\beta$ -substituídas

#### 4.3.1. Procedimento geral de obtenção das amidas tiofênicas $\beta$ -substituídas [56,195,196]



Esquema 8: Rota sintética de obtenção das amidas tiofênicas  $\beta$ -substituídas

Uma solução contendo ácido 3-carboxitiofeno (**4.1**) e cloreto de tionila recém destilado (1:4 mol/mol) reagiu sob refluxo por 3 horas em um balão monotubulado de 10 mL acoplado a um condensador de bolas. Ao fim da reação 2 mL de hexano foram adicionados à mistura reacional que foi transferida para um balão monotubulado de 25 mL. O excesso de solvente foi evaporado à pressão reduzida e o óleo amarelo obtido - produto clorado **4** - foi dissolvido em 5 mL de diclorometano anidro. Uma quantidade equimolar de amino derivado (**1-3a,b**) dissolvida em 10 mL de diclorometano anidro foi adicionada ao composto **4** à 0°C e a mistura reacional ficou em agitação a temperatura ambiente 24 horas. Finalizada a reação, acompanhada por CCD (eluente 8:2 hexano:acetato), esta foi neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio e dissolvida em 100 mL de acetato de etila. O extrato orgânico foi lavado três vezes com 100 mL de solução 5% de ácido clorídrico. O solvente foi evaporado à pressão reduzida e os produtos 5-7 foram recristalizado em etanol.

**N-9H-fluoren-2-il-3-tiofenocarboxamida ou 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5):** 72% (PF: 215 – 216 °C). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1642 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1550 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1522 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1249 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 955 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 730 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  3,92 (H17, s, 2H); 7,27 (H14, t,  $J = 7$ , 1H); 7,36 (H13, t,  $J = 7$ , 1H); 7,55 (H15, d,  $J = 7$ , 1H); 7,66 (H8-H12, m, 2H); 7,73 (H9, d,  $J = 8$ , 1H); 7,82–7,86 (H1-H2, m, 2H); 8,07 (H19, s, 1H); 8,37 (H3, s, 1H); 10,12 (H6, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  36,48 (C17); 117,09 (C19); 119,08 (C8); 119,46 (C12); 119,94 (C9); 124,98 (C14); 126,11 (C15); 126,69 (C13); 126,84 (C2); 127,17 (C1); 129,53 (C3); 136,65 (C10); 137,87 (C16); 137,98 (C11); 140,95 (C18); 142,82 (C7); 143,53 (C4); 160,69 (C5). ESI-MS  $m/z$   $[5+\text{Na}]^+$ : Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}$ : 314,0615, encontrado: 314,0605.

**N-3-dibenzofuranil-3-tiofenocarboxamida ou 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6):** 70% (PF: 211-213 °C). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1638 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1550 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1523 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1241 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 943 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 735 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7,37 (H14, t,  $J = 7$ , 1H); 7,46 (H13, t,  $J = 7$ , 1H); 7,66-7,73 (H15, H8, H12, H9, m, 4H); 8,05-8,09 (H1-H2, m, 2H); 8,27 (H18, s, 1H); 8,40 (H3, s, 1H); 10,33 (H6, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  103,08 (C19); 111,44 (C15); 115,81 (C8); 119,00 (C10); 120,51 (C12); 120,88 (C9); 123,07 (C14); 123,60 (C11); 126,69 (C13); 126,96 (C2); 127,17 (C1); 128,14 (C16); 129,88 (C13); 137,62 (C18); 138,81 (C7); 155,72 (C4); 161,04 (C5). ESI-MS  $m/z$   $[6+\text{Na}]^+$ : Calculado para  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ : 316,0408, encontrado: 316,0403.

**N-2-naftalenil-3-tiofenocarboxamida ou 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7a):** 65% (PF: 184-185°C). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1638 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1550 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1520 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) 1266 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 963 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 735 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ).  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , nm em DMSO: 206,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , nm em DMSO: 433. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  7,41 (H13, t,  $J = 7$ , 1H); 7,48 (H12, t,  $J = 7$ , 1H); 7,66-7,70 (H14-H8, m, 2H); 7,80-7,86 (H11, H1, H2, m, 3H); 7,91 (H9, d,  $J = 8$ , 1H); 8,40 (H16-H3, m, 2H); 10,26 (H6, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  117,30 (C16); 121,46 (C8); 125,37 (C13); 126,94 (C14); 127,45 (C12); 127,62 (C9); 127,79 (C11); 127,93 (C2); 128,69 (C1); 130,28 (C3); 130,48 (C10); 133,74 (C15); 136,83 (C7); 138,00 (C4); 161,67 (C5). ESI-MS  $m/z$   $[7a+\text{Na}]^+$ : Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOS}$ : 276,0459, encontrado: 276,0450.

**N-1-naftalenil-3-tiofenocarboxamida ou 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7b):** 55% (PF: 197-200°C). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3219 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1630 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1528 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1286 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  7,57-7,50 (H8,H7,H9, m, 3H); 7,69-7,61 (H1, H2, m, 2H); 7,84 (H14, d,  $J = 5$ , 1H); 7,89 (H11, d,  $J = 8$ , 1H); 8,00 (H13, t,  $J = 5$ , 1H), 8,10 (H12, t,  $J = 5$ , 1H), 8,56 (H3, s, 1H), 10,40 (H6, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  123,41 (C16); 123,98 (C8); 125,58 (C13); 125,99 (C14); 126,11 (C12); 126,33 (C9); 126,91 (C11); 127,41 (C2); 128,13 (C1); 129,29 (C3); 129,88 (C10); 133,64 (C15); 133,85 (C7); 137,66 (C4); 161,17 (C5)

### 4.3.2. Copolimerização das amidas tiofênicas $\beta$ -substituídas com EDOT[56,214]

A obtenção dos copolímeros foi iniciada pela síntese dos novos monômeros híbridos binários (D-A – 5-7), de acordo com o Esquema 8. Com estes monômeros purificados e totalmente caracterizados em mãos a copolimerização com EDOT foi realizada produzindo os copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** que possuem estruturas químicas representadas na Figura 76.

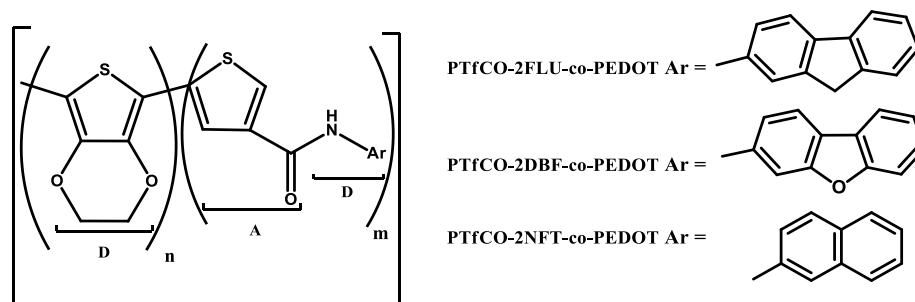


Figura 76: Estruturas químicas propostas para os copolímeros investigados neste trabalho.

### 4.3.3. Medida dos potenciais de oxidação dos monômeros

Os valores dos potenciais de oxidação foram determinados através da técnica de voltametria cíclica (VC) com uma faixa de potencial de 0 a 2 V e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  utilizando-se um potenciostato PalmSens. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos: Eletrodo de Trabalho (ET) = disco de platina ( $a = 0,0113 \text{ cm}^2$ ), Contra Eletrodo (CE) = placa de platina ( $a = 2,31 \text{ cm}^2$ ) e Eletrodo de Referência (ER) = Ag/AgCl. Foram utilizadas soluções de  $5 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$  dos monômeros em nitrobenzeno com  $0,1 \text{ M}$  de tetrabutilamôniotetrafluorborato ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ). Gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) foi borbulhado na solução previamente para remoção de interferentes, como oxigênio ( $\text{O}_2$ ).

### 4.3.4. Obtenção dos Copolímeros via eletroquímica

Os copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO-2NFT-co-PEDOT** foram obtidos a partir de soluções de EDOT-monômeros na proporção molar (mol/mol) 1:2. As polimerizações eletroquímicas para obtenção dos filmes foram realizadas por VC, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  nas seguintes condições: 20 ciclos a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em solução de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M}$ /nitrobenzeno. Os filmes dos copolímeros obtidos foram removidos da superfície do ET com o auxílio de uma espátula, lavados com acetonitrila anidra e acondicionados em dessecador para posteriores caracterizações físico-químicas.

#### 4.3.5. Caracterização eletroquímica dos copolímeros

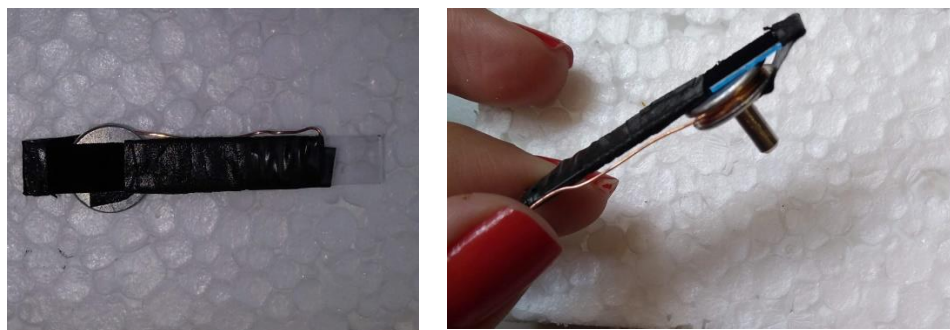
O eletrodo de trabalho contendo o filme do copolímero foi lavado com acetonitrila anidra para remoção de monômero residual e transferido para uma célula contendo  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0,1 M/ACN. Nesta célula o perfil redox dos copolímeros foi determinado por voltametria cíclica, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a partir de diferentes velocidades de varredura ( $10$  a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

#### 4.3.6. Caracterização espectroeletroquímica

Os filmes dos copolímeros foram depositados em vidro revestido com óxido de estanho índio (ITO) (Hoya, MERCK) ( $0,5 \times 7,0 \text{ cm}$ ,  $R \leq 10 \Omega$ ), pela técnica de VC ( $0-2 \text{ V}$ , 7 ciclos a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em uma solução de nitrobenzeno com  $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ ). Após a eletrodeposição, os filmes foram lavados com acetonitrila anidra e inseridos em células eletroquímicas. A célula eletroquímica foi montada em uma cubeta padrão de quartzo ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) contendo uma solução de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ , o ITO foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio platina como contra-eletrodo e um fio prata como quase-referência ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). As células eletroquímicas foram conectadas ao equipamento PalmSens e inseridas no espectrofotômetro em que os perfis de absorção do material para diferentes potenciais de condicionamento foram registrados. Antes de cada medida o filme em estudo foi condicionado no potencial de interesse, levando em consideração a faixa de eletroatividade de cada copolímero, por  $50 \text{ s}$ .

#### 4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

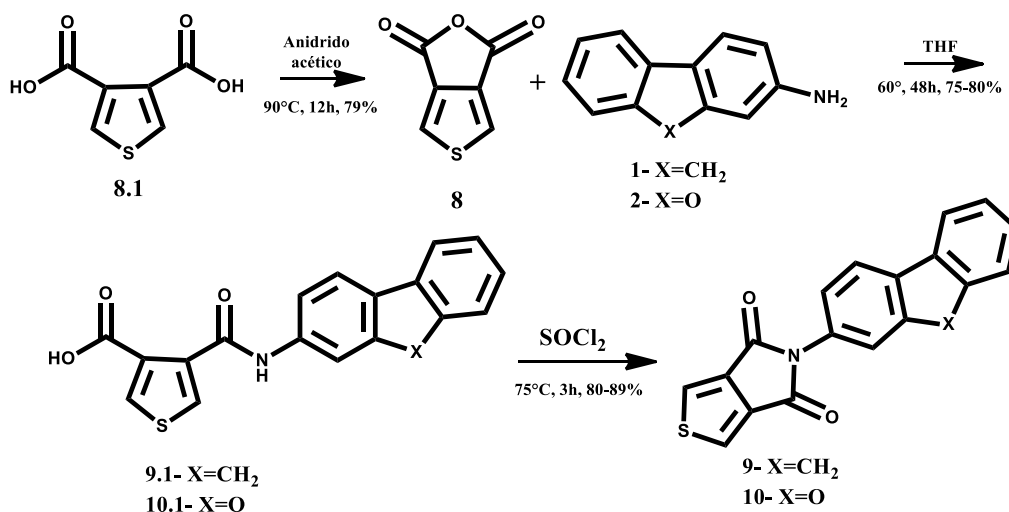
Os filmes poliméricos obtidos conforme descrito em 2.3.5, diretamente sobre o substrato de ITO, também foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) afim de se avaliar a morfologia dos copolímeros. Ressalta-se que as análises foram realizadas sem recobrimento com material condutor.



**Figura 77:** Amostragem de filmes poliméricos utilizados no MEV

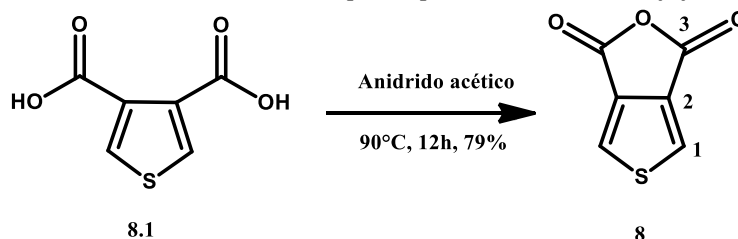


#### 4.4. Rota sintética geral para obtenção dos híbridos moleculares A-D-A carbodiímídicos 9 e 10



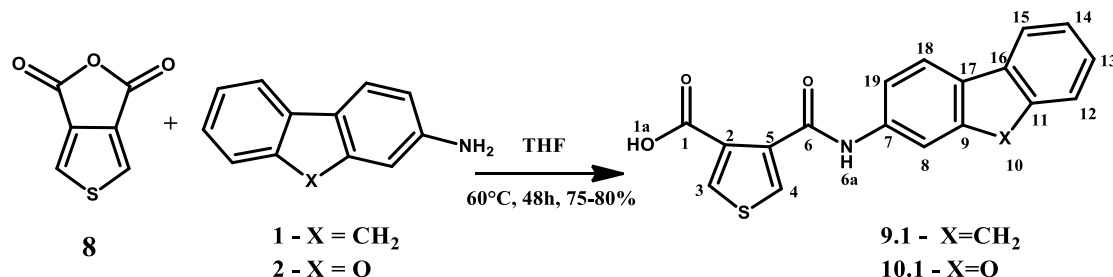
Esquema 9: Rota sintética para obtenção dos derivados N-aryl-imínicos 9 e 10.

##### 4.4.1. Preparação de anidrido 3,4 dicarboxitiofeno ou 1H,3H-tieno-[3,4-c]-furan-1,3-diona (8)[216]



Uma solução de 0,50 g (2,90 mmol) de ácido 3,4-dicarboxitiofeno (8.1) dissolvidos em 15,0 mL (158 mmol) de anidrido acético recém-destilado foi adicionada a um balão monotubulado de 25 mL acoplado a um condensador de refluxo e imerso em banho de óleo de silicone. A mistura reacional de coloração marrom foi submetida a aquecimento a 90°C por 12 horas sendo que a reação foi acompanhada por CCD (eluyente: hexano/acetato de etila 8:2 vol/vol). Após o término da reação, o excesso de anidrido acético foi evaporado à pressão reduzida e o produto **8**, sólido marrom, foi obtido com 79% de rendimento após cristalização em 20 mL de tolueno. PF: 141-145°C (Lit.<sup>ref.</sup>:144-146°C) [216]. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3123 (ν<sub>Csp2</sub>), 1841, 1767 (ν<sub>as</sub>, ν<sub>simC=O</sub>), 1206 (ν<sub>C-O-C</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 8,15 (H1, s). RMN <sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ 133,60 (C1); 133,65 (C2); 164,50 (C3).

4.4.2. Preparação dos precursores monocarboxi-monoamida 9.1 e 10.1 [103,128,253,254]

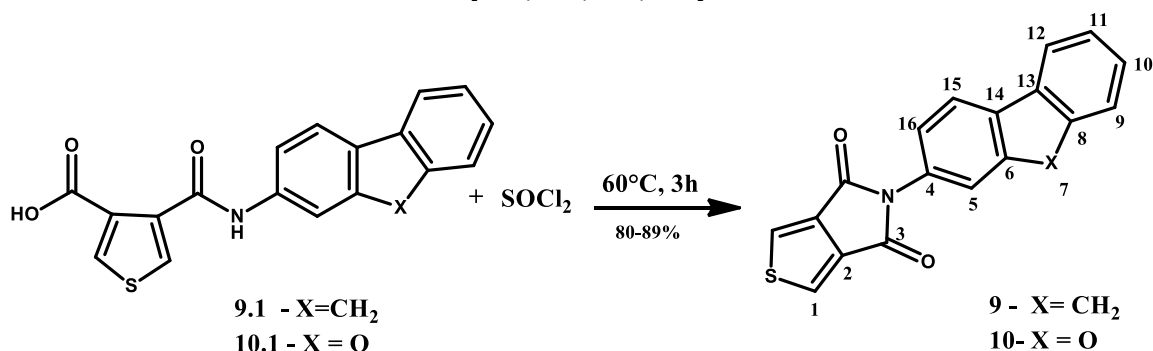


Em um balão monotubulado de 10 mL – conectado a um condensador de refluxo com agente dessecante – adicionou-se 1,56 mmol de anidrido 3,4-dicarboxitieno (8) dissolvidos em 2mL de THF anidro, em seguida, 1,93 mmol do derivado amino-aromático (1-2) dissolvidos em 3,0 mL de THF anidro foram adicionados à solução contida no balão. O balão foi imerso em um banho de óleo de silicone e a temperatura da mistura reacional, inicialmente homogênea, foi elevada para 70° C, após o início do refluxo a solução tornou-se turva com o surgimento de suspensão de sólido de cor amarelo-esverdeada. A reação foi acompanhada por CCD (eluente: tolueno/acetado de etila 1:1 vol/vol) que indicou a sua finalização após de 48 horas. A mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e o sólido amarelo obtido foi filtrado e secado conduzindo aos derivados **9.1** e **10.1**.

**ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1):** 80% PF > 250 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3338-3101 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1674 ( $\nu_{\text{C=O CO}_2\text{H}}$ ) 1511 ( $\nu_{\text{C=O CONH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{Py-d}^5$ )  $\delta$  3,78 (H10, s, 2H); 7,27 (H13, t,  $J=7$ , 1H); 7,37 (H14, t,  $J=7$ , 1H); 7,46 (H12, d,  $J=7$ , 1H); 7,80 (H15, d,  $J=7$ , 1H); 7,86 (H18, d,  $J=8$ , 1H); 8,17 (H19, d,  $J=8$ , 1H), 8,53 (H6a, s, 1H); 8,62 (H3, s, 1H); 8,66 (H4, s, 1H), 13,23 (H1a, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, Piridina- $d^5$ )  $\delta$  36,83 (C10); 117,20 (C8); 119,14 (C19); 119,51 (C15); 120,23 (C18); 125,06 (C14); 126,20 (C13); 126,87 (C12); 132,82 (C17); 134,61 (C4); 137,26 (C16); 137,40 (C3); 138,59 (C5); 139,08 (C2); 141,72 (C11); 143,16 (C9); 144,20 (C7); 160,79 (C6); 160,00 (C1).

**ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1):** 75% PF > 250 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3338-3113 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1629 ( $\nu_{\text{C=O CO}_2\text{H}}$ ), 1561 ( $\nu_{\text{C=O CONH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  7,38 (H13, t,  $J=7$ , 1H); 7,47 (H14, t,  $J=7$ , 1H); 7,61 (H12, d,  $J=8$ , 1H); 7,68 (H15, d,  $J=8$ , 1H); 8,06 (H18, d,  $J=7$ , 1H), 8,08 (H3, s, 1H) 8,09 (H4, s, 1H); 8,25 (H6a, s, 1H); 8,32 (H19, d, 1H); 10,95 (H19a, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  102,88 (C8); 111,95 (C19); 115,65 (C15); 119,44 (C17); 121,00 (C18); 121,52 (C14); 123,58 (C13); 124,12 (C16); 127,17 (C12) 130,44 (C4); 132,91 (C5); 135,22 (C3); 138,84 (C2); 139,51 (C11); 156,24 (C9); 156,32 (C7); 163,06 (C6); 164,23 (C1).

4.4.3. Obtenção dos derivados carbodiímídicos **9** e **10**  
[103,128,253,254]



Uma solução contendo 0,9 mmol dos intermediários **9.1** ou **10.1** e 2,0 mL (28 mmol) de cloreto de tionila recém-destilado foram adicionados a um balão 10 mL, acoplado a um condensador de refluxo e imerso em banho de óleo de silicone. A solução foi aquecida à 75°C e a solução tornou-se esverdeada. Após três horas de reação, acompanhada por CCD (eluente: tolueno 1: 1 acetato de etila), observou-se que já não havia mais presença dos intermediários **9.1** ou **10.1** na solução. A mistura reacional foi vertida lentamente em 10 mL de água gelada e o precipitado branco formado foi filtrado e lavado com água até pH 4. Após três horas de reação, acompanhada por CCD (eluente: tolueno 1: 1 acetato de etila), observou-se que já não havia mais presença dos intermediários **9.1** ou **10.1** na solução. A mistura reacional foi vertida lentamente em 10 mL de água gelada e o precipitado branco formado foi filtrado e lavado com água até pH 4.

**5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9):** 80% IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), 1774, 1698 ( $\nu_{\text{C=O CONH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, Piridina- $d^5$ )  $\delta$  3,84 (H7, s, 2H); 7,35 (H10, t,  $J=7$ , 2H); 7,41 (H11, t,  $J=7$ , 1H), 7,52 (H9, d,  $J=7$ , 1H); 7,68 (H12, d,  $J=8$ , 1H); 7,87 (H15, d,  $J=7$ , 1H); 7,96 (H16, d,  $J=8,1\text{H}$ ); 8,25 (H1, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, Py- $d^5$ )  $\delta$  36,70 (C7); 119,97 (C5); 120,18 (C16); 123,54 (C12); 124,01 (C15); 125,10 (C11); 125,93 (C10); 127,01 (C9); 131,38 (C14); 134,52 (C1); 136,51 (C13); 140,93 (C2); 141,56 (C8); 143,65 (C6); 143,88 (C4); 161,61 (C3). ESI-MS  $m/z$   $[9+9+\text{Na}]^+$ : Calculada para  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ : 657,0918; encontrada: 657,0722

**5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10):** 89% IV (ATR,  $\text{v cm}^{-1}$ ): 3076 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), 1172,1695 ( $\nu_{\text{C=O CONH}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  7,44 (H10, m, 1H); 7,46 (H9, m, 1H); 7,55 (H11, t,  $J=7$ , 1H); 7,75 (H16, d,  $J=8$ , 1H); 7,81 (H5, s, 1H); 8,20 (H12, d,  $J=7,1\text{H}$ ); 8,26 (H15, d,  $J=8$ , 1H); 8,49 (H1, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  111,17 (C5); 111,71 (C16); 120,85 (C15); 121,36 (C12); 122,61 (C11); 122,93 (C13); 123,29 (C14); 123,33 (C9); 127,93 (C10); 128,30 (C1); 131,20 (C2); 135,50 (C8); 154,91 (C6); 156,10 (C4); 161,33 (C3). ESI-MS  $m/z$   $[10 + 10 + \text{Na}]^+$ : Calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ : 661,0503; massa encontrada: 661,0517.

#### 4.4.3.1. Tentativa de polimerização dos derivados carbodiimídicos [57,255]

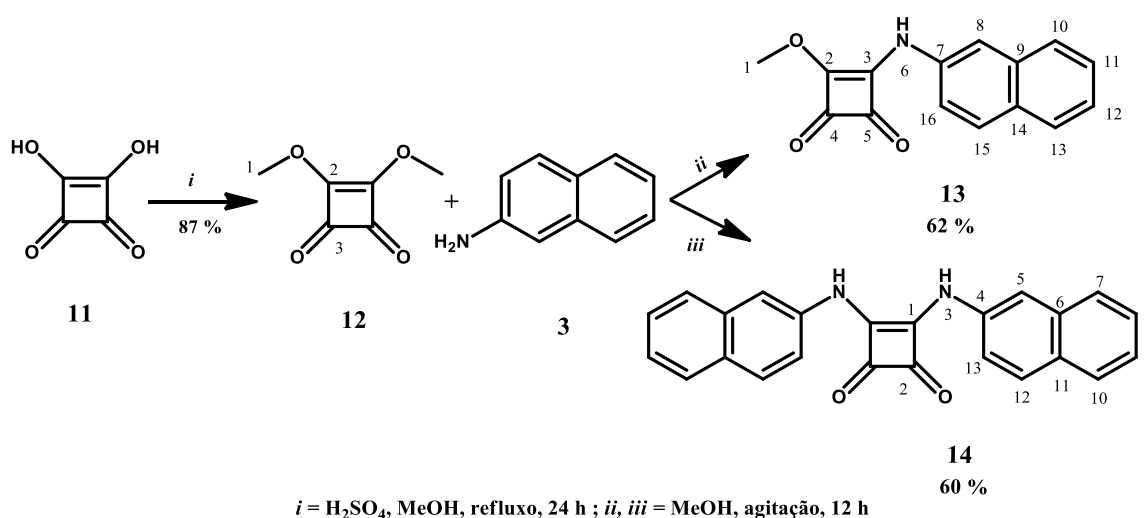
- **Via eletroquímica**

Os potenciais de oxidação dos monômeros foram medidos conforme descrito no item 4.3.3. As tentativas de polimerizações eletroquímicas para obtenção dos filmes homopoliméricos e copoliméricos foram realizadas por VC, sob atmosfera de N<sub>2</sub> nas seguintes condições: 20 ciclos a uma velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup> em solução de Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M/nitrobenzeno. As tentativas de copolimerizações foram realizadas com soluções de EDOT-monômeros nas proporções molares (mol/mol) 1:2, 1:1 e 3:1.

- **Via química**

Em balão de 100 mL tritubulado (acoplado com funil de adição e condensador de bolas) adicionou-se uma suspensão de cloreto férrico anidro (FeCl<sub>3</sub>, 99%, Merck) em clorofórmio anidro. Ao balão foi adicionado gota-a-gota uma suspensão contendo os monômeros **9** ou **10** e clorofórmio anidro (a suspensão continha sólido suspenso em excesso visto que ambos os monômeros são insolúveis em clorofórmio (proporção de monômero e cloreto férrico foi de 1:4 (mol/mol)). O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) durante 20 h. Em seguida, adicionaram-se 200 mL de metanol ao meio reacional, que permaneceu em repouso durante 2 h para promover a precipitação do polímero. A mistura reacional foi filtrada e o precipitado lavado com metanol e levado ao extrator Soxhlet durante 24 h para remoção de impurezas pela ação do metanol.

#### 4.5. Rota sintética utilizada para síntese dos derivados mono – (D-A,13) e bis-esquaramídicos (D-A-D, 14)



**Esquema 10:** Rota sintética utilizada para obtenção dos derivados esquaramídicos

#### 4.5.1. Preparação do 3,4-Dimetoxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (12)

Em um balão monotubulado de 50 mL adicionaram-se 0,30 g (2,63 mmol) de ácido esquárico (11) em 25 mL de metanol anidro e 0,80 g (4,08 mmol) de ácido sulfúrico concentrado. O balão foi equipado com um condensador de bolas e imerso em um banho de óleo de silicone e a mistura reacional foi aquecida até refluxo permanecendo nesta temperatura durante 24 horas. Finalizada a reação, a solução foi resfriada, neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio e extraída com 3 x 50 mL de diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e o diclorometano foi evaporado à baixa pressão resultando em 0,32 g (87%) de dimetil-esquato 12, um óleo amarelo, que foi utilizado na próxima etapa sem purificação. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3-d^4$ )  $\delta$  4,37 (H1, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3-d^4$ )  $\delta$  61,22 (C1); 184,67 (C2); 189,39 (C3).

#### 4.5.2. Obtenção de 3-Metoxi-4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (13)

Uma solução homogênea constituída de dimetil-esquato 12 (0,7 mmol) e metanol foi adicionada a um balão de 25 mL contendo agitador magnético. Em seguida, 0,70 mmol de 2-aminonaftil (3) dissolvidos em 15 mL de metanol foram adicionados ao balão. A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 12 horas à temperatura ambiente e após finalizada a reação, o sólido amarelado obtido foi filtrado e purificado através da recristalização com tetrahydrofurano. O produto 13 foi obtido com 65% de rendimento. PF: 219,5 - 220,0 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3261 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1802 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1709 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1639 ( $\delta_{\text{C-N-H}}$ ), 1595 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1398 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1260 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ )  $\delta$  4,40 (H1, s, 3H,); 7,42 (H11, t,  $J=7$ , 1H); 7,49 (H12, t,  $J=7$ , 1H); 7,55 (H10, d,  $J=8$ , 1H); 7,79-7,81 (H16-H13, m, 2H); 7,86 (H15, d,  $J=8$ , 1H); 7,90 (H8, d,  $J=8$ , 1H); 10,95 (H6, s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ )  $\delta$  60,59 (C1); 115,84 (C8); 119,95 (C16); 126,08 (C11); 126,81 (C10); 127,25 (C12); 127,60 (C15); 128,88 (C13); 129,97 (C14); 133,19 (C9); 135,60 (C7); 169,25 (C3); 178,92 (C2); 184,02 (C5); 188,07 (C4).

#### 4.5.3. Obtenção de bis-3,4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (14)

0,20 g (1,4 mmol) de 2-aminonaftil (3) dissolvidos em 25 mL de metanol foram adicionados a um balão monotubulado de 50 mL contendo uma solução de dimetil-esquato 12 (0,1 g, 0,7 mmol) e metanol, agitada mecanicamente. A mistura reacional ficou em agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado e purificado por recristalização com dimetilsulfóxido para dar um produto cristalino amarelo. A esquaramida 14 foi obtida com 56% de rendimento. PF > 300 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1785 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1667 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1632 ( $\delta_{\text{C-N-H}}$ ), 1587 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1381 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1270 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ). RMN,  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7,42 (H8, t,  $J=7$ , 2H); 7,50 (H9, t,  $J=7$ , 2H); 7,69 (H7, d,  $J=8$ , 2H); 7,82-7,88 (H13-H10, m, 4H); 7,94-7,96 (H12-H5, m, 4H); 10,14 (H3, s, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ )  $\delta$  114,54 (C5); 119,24 (C13); 124,85 (C8); 126,90 (C7); 127,17 (C9); 127,67 (C12); 129,29 (C10); 129,66 (C11); 133,52 (C6); 136,25 (4); 165,87 (C2); 181,94 (C1).

## 5. Conclusões

O planejamento racional proposto neste trabalho para obtenção de novos fluoróforos emissores no infravermelho (*NIRF*) abrangeu a estratégia sintética de formação dos híbridos moleculares Doador-Aceptor (**D-A**) muito difundida na literatura, porém com a inédita junção **D-A** efetuada com grupo carboxamida composto por um grupo carbonílico acceptor (**A**,  $\text{Ar}_1\text{C=O}$ ) e um grupo amino-aromático doador (**D**,  $\text{NAr}_2$  -  $\text{Ar}_2$ = 2-fluorenil, 2-dibenzofuranil, 2-naftil, 1-naftil). A partir desta metodologia **D-A**, variando-se a unidade elétron-acceptora (**A**), investigaram-se novos materiais poliméricos conjugados e não-poliméricos (*“small molecules”*) fluorescentes. Desta forma, seis derivados carboxitiofênicos inéditos foram preparados como possíveis monômeros para formação de materiais poliméricos, sendo quatro derivados *beta*-carboxi-tiofenos (**TfCONAr<sub>2</sub>**) e dois derivados N-aril-3,4-imida-tiofeno (**Ar<sub>2</sub>NCOTfOCNAr<sub>2</sub>**); com intuito do estudo de materiais poliméricos ternários **D-AD** investigou-se a copolimerização na presença de EDOT, obtendo-se três copolímeros inéditos. Para o estudo de *“small molecules”* utilizaram-se os esquaratos como unidade elétron-acceptoras (**A**, **SQC=O**) para a formação de duas 1,2-esquaramidas, ainda não investigadas como agentes *NIRF*.

Os copolímeros **PTfCO-2FLU-co-PEDOT**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT** e **PTfCO2NFT-co-PEDOT**, sistemas híbridos **D-AD** foram gerados a partir do EDOT, unidade elétron-doadora (**D**), e do sistema misto **DA**, derivados *beta*-carboxamida tiofeno (**ThCO-NAr<sub>2</sub>**) inéditos obtidos neste trabalho com até 75% de rendimento. Esses sistemas híbridos **D-AD** apresentaram propriedades térmicas, ópticas e eletroquímicas superiores quando comparadas ao filme **PEDOT** e, adicionalmente, mostraram uma aplicabilidade possível ainda desconhecida para os politiofenos: novos fluoróforos para dispositivos usando emissores *deepred* / *NIR*. Esse planejamento ainda contou com a vantagem da eletropolimerização direta ser uma metodologia de síntese de baixo custo, eficiente, fácil e rápida para a preparação de novos copolímeros híbridos moleculares com propriedades fotoeletroquímicas notáveis e incomuns, evitando reações químicas de *acoplamento* caras e complicadas.

Os derivados híbridos moleculares ternários **A-D-A**, **9** e **10**, N-aril-imida-tiofênicos (**Ar<sub>2</sub>NCOTfOCNAr<sub>2</sub>**) obtidos a partir das unidades elétron-acceptoras 3,4-imidatiofeno (**Tf(CO)<sub>2</sub>**), mostraram intensa luminescência mesmo em concentração muito baixas ( $10^{-8}$  M) e emissão na região do espectro visível entre laranja e vermelho. Inicialmente estes derivados foram planejados como monômeros promissores para formação homo-polímeros condutores correspondentes, porém, não foi possível a obtenção dos homo-polímeros, nem mesmo dos copolímeros com o EDOT.

A terceira classe fluoróforos investigados não foram materiais poliméricos, mas *“small molecules”*, os derivados 1,2 esquaramidas. Esses derivados se mostraram agentes promissores com emissões fluorescentes no *NIR*. Estas são as primeiras esquaramidas relatadas com emissões nessa região, a mono-naftilesquaramida **13** apresentou emissão em 780 nm e a bis-naftilesquaramida **14**

apresentou emissão em 790 nm; adicionalmente, ambas apresentaram elevada estabilidade térmica (570 °C) e podem ser usados como material fotoquímico avançado altamente estável. A estrutura obtida por cristalografia de Raios-X mostra alta agregação e presença de fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas das esquaramidas observadas o que pode sugerir a formação de arranjos estruturais de alta ordenação e produzir fenômenos de fluorescência sem decaimentos não-radiativos.

Finalmente, pode-se concluir que o planejamento molecular utilizando a metodologia Doador-Aceptor (**D-A**) para o desenvolvimento de novos fluoróforos emissores no infravermelho próximo realmente provou-se aplicável e tanto os copolímeros tiofênicos quanto as 1,2-esquaramidas investigadas mostraram-se promissoras para desenvolvimento de novos corantes e sensitizadores fluorescentes nesta região.

## 6. Referências

- [1] G.M.S. Gürses A., Açıkıldız M., Güneş K., Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. In: Dyes and Pigments., SpringerBriefs in Molecular Science., 2016. doi:[https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2).
- [2] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006), Pure Appl. Chem. 79 (2007) 293–465.
- [3] T.B. Brill, Why objects appear as they do, J. Chem. Educ. 57 (1980) 259. doi:10.1021/ed057p259.
- [4] M.C. Goldberg, E.R. Weiner, U.S.G. Survey, Chapter 1 The Science of Luminescence, Am. Chem. Society. (1989) p 5.
- [5] J. Perrin, Fluorescence et induction moléculaire par résonance, Comptes Rendus Hebd. Des Séances l'Académie Des Sci. 184 (1927) 1097–1100.
- [6] B. Valeur, J.-C. Brochon, New trends in fluorescence spectroscopy: applications to chemical and life sciences, Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] A. Jablonski, Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes, Nature. 131 (1933) 839. <https://doi.org/10.1038/131839b0>.
- [8] A. Jabłoński, Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren, Zeitschrift Für Phys. 94 (1935) 38–46. doi:10.1007/BF01330795.
- [9] H.H. Jaffe, A.L. Miller, The fates of electronic excitation energy, J. Chem. Educ. 43 (1966) 469. doi:10.1021/ed043p469.
- [10] C.A. Parker, Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Company, 1968.
- [11] A. Visser, O.J. Rolinski, Basic photophysics, Am. Soc. Photobiol. (2010).
- [12] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, Molecular fluorescence: principles and applications, John Wiley & Sons, 2012.
- [13] I. Berlman, Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, Elsevier, 2012.
- [14] Y. Mikheev, L. Guseva, Y. Ershov, The nature of chromaticity of triphenylmethane, xanthene, phthalocyanine, and thiazine dyes, Russ. J. Phys. Chem. 84 (2010) 1778–1791. doi:10.1134/S003602441010016X.
- [15] L.L. Da Silva, C.L. Donnici, J.D. Ayala, C.H. De Freitas, R.M. Moreira, A.M.F. Pinto, Traçadores: O uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos, Quim. Nova. 32 (2009) 1576–1585. doi:10.1590/S0100-40422009000600042.
- [16] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, Fluorescent indicators based on BODIPY, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1130–1172. doi:10.1039/C1CS15132K.
- [17] A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera, Cyanines during the 1990s: a review, Chem. Rev. 100 (2000) 1973–2011. doi:10.1021/cr990402t.
- [18] R. Weissleder, M.J. Pittet, Imaging in the era of molecular oncology, Nature. 452 (2008) 580–589. doi:10.1038/nature06917.
- [19] R. Dyes, T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, Reviews The Rylene Colorant Family — Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications Angewandte, (2010) 9068–9093. doi:10.1002/anie.200902532.
- [20] B.N.G. Giepmans, S.R. Adams, M.H. Ellisman, R.Y. Tsien, The fluorescent toolbox for assessing protein location and function, Science (80-. ). 312 (2006) 217–224. doi:10.1126/science.1124618.
- [21] E. Betzig, G.H. Patterson, R. Sougrat, O.W. Lindwasser, S. Olenych, J.S. Bonifacino, M.W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H.F. Hess, Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution, Science (80-. ). 313 (2006) 1642 LP-1645. doi:10.1126/science.1127344.
- [22] S.W. Hell, Far-Field Optical Nanoscopy, Science (80-. ). 316 (2007) 1153 LP-1158. doi:10.1126/science.1137395.



- [23] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, Near-infrared absorbing dyes, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1197–1226. doi:10.1021/cr00014a003.
- [24] E.-K. Lim, J. Yang, C.P.N. Dinney, J.-S. Suh, Y.-M. Huh, S. Haam, Self-assembled fluorescent magnetic nanoprobe for multimode-biomedical imaging, *Biomaterials*. 31 (2010) 9310–9319. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.07.081.
- [25] Z. Chen, A. Lohr, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, Self-assembled  $\pi$ -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 564–584. doi:10.1039/B809359H.
- [26] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*. 370 (1994) 354–357. doi:10.1038/370354a0.
- [27] K. Binnemans, Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283–4374. doi:10.1021/cr8003983.
- [28] J.R. Albani, Principles and applications of fluorescence spectroscopy, John Wiley & Sons, 2008.
- [29] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7931–7958. doi:10.1002/adma.201402532.
- [30] L. Akcelrud, Electroluminescent polymers, 28 (2003) 875–962.
- [31] W. Helfrich, W.G. Schneider, Recombination radiation in anthracene crystals, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 229.
- [32] W. Helfrich, W.G. Schneider, Transients of volume-controlled current and of recombination radiation in anthracene, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 2902–2909.
- [33] G. Destriau, Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons alpha, *J. Chim. Phys.* 33 (1936) 587–625.
- [34] N. Holonyak Jr, S.F. Bevacqua, Coherent (visible) light emission from Ga (As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions, *Appl. Phys. Lett.* 1 (1962) 82–83.
- [35] M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in organic crystals, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2042–2043.
- [36] S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, Organic electroluminescent devices with improved stability, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2160–2162. doi:10.1063/1.117151.
- [37] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610–3616. doi:10.1063/1.343409.
- [38] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915.
- [39] J. P. Spindler, T. Hatwar, M. Miller, A. D. Arnold, M. Murdoch, P. Kane, J. E. Ludwicki, P. J. Alessi, S. A. Van Slyke, System considerations for RGBW OLED displays, 2005. doi:10.1889/1.2166833.
- [40] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Blue light-emitting organic electroluminescent devices, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 799–801.
- [41] K. Shizu, J. Lee, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, Highly efficient electroluminescence from purely organic donor-acceptor systems, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 627–638. doi:10.1515/pac-2015-0301.
- [42] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 (1990) 539. https://doi.org/10.1038/347539a0.
- [43] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature*. 459 (2009) 234. https://doi.org/10.1038/nature08003.
- [44] S.C. Rasmussen, S.J. Evenson, C.B. McCausland, Fluorescent thiophene-based materials and their outlook for emissive applications, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4528–4543. doi:10.1039/C4CC09206F.
- [45] H. Shirakawa, The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture), *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2574–2580.
- [46] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S.

- Bauer-Gogonea, S. Bauer, T. Someya, An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics, *Nature*. 499 (2013) 458. <https://doi.org/10.1038/nature12314>.
- [47] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4 (2003) 145–153. doi:[https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- [48] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663. doi:10.1021/cr900356p.
- [49] Z. Dechun, 4 - Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs, in: A.B.T.-O.L.-E.D. (OLEDs) Buckley (Ed.), *Woodhead Publ. Ser. Electron. Opt. Mater.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 114–142. doi:<https://doi.org/10.1533/9780857098948.1.114>.
- [50] A.G. MacDiarmid, “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 269–279.
- [51] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture), *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2591–2611.
- [52] H. Shirakawa, Nobel Prize in Chemistry 2000 Electrically Conductive Plastic The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2574 – 2580. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2574::AID-ANIE2574>3.0.CO;2-N.
- [53] S.H. Yu, K.H. Park, Y.-H. Kim, D.S. Chung, S.-K. Kwon, Fine Molecular Tuning of Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Semiconductors for Efficient Charge Transport: Effects of Intramolecular Conjugation Structure, *Macromolecules*. 50 (2017) 4227–4234. doi:10.1021/acs.macromol.7b00624.
- [54] A. Köhler, H. Bässler, Triplet states in organic semiconductors, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 66 (2009) 71–109. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.001>.
- [55] Y. Chen, X. Wan, G. Long, High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2645–2655. doi:10.1021/ar400088c.
- [56] M.H. de Araujo, T. Matencio, C.L. Donnici, H.D.R. Calado, Synthesis and electrochemical investigation of beta-substituted thiophene-based donor–acceptor copolymers with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2541–2550. doi:10.1007/s10008-016-3297-1.
- [57] M.R. de Abreu Alves, H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações, *Quim. Nov.* 33 (2010) 2165–2175.
- [58] M.B. Smith, J. March, *March’s advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, John Wiley & Sons, 2007.
- [59] A. Banerji, M.W. Tausch, U. Scherf, Classroom Experiments and Teaching Materials on OLEDs with Semiconducting Polymers, *Educ. Química*. 24 (2013) 17–22. doi:[https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)73190-2](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)73190-2).
- [60] A.L.B. Baccaro, I.G.R. Gutz, Photoelectrocatalysis on semiconductors: from the fundamentals to its conformation at the nanoscale level, *Quim. Nova*. 41 (2018) 326–339.
- [61] V.D. Mitchell, D.J. Jones, Advances toward the effective use of block copolymers as organic photovoltaic active layers, *Polym. Chem.* 9 (2018) 795–814. doi:10.1039/c7py01878a.
- [62] I.A. Hümmelgen, L.S. Roman, Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores ., (n.d.) 55–63.
- [63] J. Roncali, Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems, *Chem. Rev.* 97 (1997) 173–206. doi:10.1021/cr950257t.
- [64] V.D. Mitchell, D.J. Jones, Advances toward the effective use of block copolymers as organic photovoltaic active layers, *Polym. Chem.* 9 (2018) 795–814. doi:10.1039/C7PY01878A.
- [65] A.M. Breul, M.D. Hager, U.S. Schubert, Fluorescent monomers as building blocks for dye labeled polymers: synthesis

- and application in energy conversion, biolabeling and sensors, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5366–5407. doi:10.1039/C3CS35478D.
- [66] D. Fichou, *Handbook of oligo-and polythiophenes*, John Wiley & Sons, 2008.
- [67] I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, 2 Volume Set, John Wiley & Sons, 2009.
- [68] A.W. Grice, D.D.C. Bradley, M.T. Bernius, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.P. Woo, High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 629–631.
- [69] A.B. Holmes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, P.L. Burn, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, R.W. Gymer, D.A. Halliday, R.W. Jackson, A. Kraft, J.H.F. Martens, K. Pichler, I.D.W. Samuel, Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric systems, *Synth. Met.* 57 (1993) 4031–4040. doi:https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90553-9.
- [70] D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, A.J. Heeger, Electroluminescence and electrical transport in poly (3-octylthiophene) diodes, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 564–568.
- [71] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*, CRC Press, 2010.
- [72] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3597–3602.
- [73] M. Theander, O. Inganäs, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M.R. Andersson, Photophysics of Substituted Polythiophenes, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7771–7780. doi:10.1021/jp983684u.
- [74] M. R. Andersson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1933–1940. doi:10.1039/A902859E.
- [75] S. Kobayashi, K. Müllen, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials-With 2021 Figures and 146 Tables.*, Springer, 2015.
- [76] T.A. Skotheim, *Handbook of conducting polymers*, CRC press, 1997.
- [77] P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, (2009) 268–320. doi:10.1021/cr900129a.
- [78] A.L. Dyer, M.R. Craig, J.E. Babiarz, K. Kiyak, J.R. Reynolds, Orange and Red to Transmissive Electrochromic Polymers Based on Electron-Rich Dioxathiophenes, *Macromolecules.* 43 (2010) 4460–4467. doi:10.1021/ma100366y.
- [79] A.C. Grimsdale, K. Leok Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes, Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices, *Chem. Rev.* 109 (2009) 897–1091. doi:10.1021/cr000013v.
- [80] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, *Nature.* 357 (1992) 477. http://dx.doi.org/10.1038/357477a0.
- [81] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* (80-. ). 270 (1995) 1789 LP-1791. http://science.sciencemag.org/content/270/5243/1789.abstract.
- [82] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A.J. Heeger, Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, *Science* (80-. ). 269 (1995) 1086 LP-1088. http://science.sciencemag.org/content/269/5227/1086.abstract.
- [83] H.J. Song, S.M. Lee, J.Y. Lee, B.H. Choi, D.K. Moon, The synthesis and electroluminescent properties of dithienylquinacridone-based copolymers for white light-emitting diodes, *Synth. Met.* 161 (2011) 2451–2459. doi:https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.09.026.
- [84] Top 25: Innovations, (n.d.). http://edition.cnn.com/2005/TECH/01/03/cnn25.top25.innovations/ (accessed February 6, 2019).
- [85] J.K. Borchart, Developments in organic displays, *Mater. Today.* 7 (2004) 42–46. doi:10.1016/S1369-7021(04)00401-

- 8.
- [86] Market Research, OLED Market by Display Application (Smartphone, TV, Automotive, NTE), Panel Type (Rigid, Flexible), Technology, Size, Material (FMM RGB, WOLED), Lighting Application (General, Automotive), Panel Type, & Vertical, and Geography - Global Fo, November, 2017. (n.d.). <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/oled-market-200.html> (accessed November 24, 2018).
- [87] L. Bergmann, D.M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016). doi:10.1007/s41061-016-0022-6.
- [88] Y. Pan, W. Li, S. Zhang, L. Yao, C. Gu, H. Xu, B. Yang, Y. Ma, High Yields of Singlet Excitons in Organic Electroluminescence through Two Paths of Cold and Hot Excitons, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014) 510–515. doi:10.1002/adom.201300467.
- [89] X. Cheng, M. Liang, S. Sun, Y. Shi, Z. Ma, Z. Sun, S. Xue, Synthesis and photovoltaic properties of organic sensitizers containing electron-deficient and electron-rich fused thiophene for dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron.* 68 (2012) 5375–5385. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.04.113>.
- [90] W. Li, D. Liu, F. Shen, D. Ma, Z. Wang, T. Feng, Y. Xu, B. Yang, Y. Ma, A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2797–2803. doi:10.1002/adfm.201200116.
- [91] E. Varathan, D. Vijay, V. Subramanian, Rational Design of Carbazole- and Carboline-Based Ambipolar Host Materials for Blue Electrophosphorescence: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 21741–21754. doi:10.1021/jp500665k.
- [92] K.S. Yook, J.Y. Lee, Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4218–4233.
- [93] W. Li, J. Li, M. Wang, Organic host materials for solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes, *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 867–884. doi:10.1002/ijch.201400049.
- [94] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices, *Adv. Mater.* 23 (2011) 926–952. doi:10.1002/adma.201003128.
- [95] W. Li, Y. Pan, L. Yao, H. Liu, S. Zhang, C. Wang, F. Shen, P. Lu, B. Yang, Y. Ma, A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014) 892–901. doi:10.1002/adom.201400154.
- [96] Q. Zhang, H. Kuwabara, W.J. Potscavage, S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, Anthraquinone-Based Intramolecular Charge-Transfer Compounds: Computational Molecular Design, Thermally Activated Delayed Fluorescence, and Highly Efficient Red Electroluminescence, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 18070–18081. doi:10.1021/ja510144h.
- [97] G. Balaji, M.S. Esfahani, P. Joshi, J. Bhattacharaya, M. Jeffries-El, V. Dalal, Synthesis and photovoltaic properties of a furan-diketopyrrolopyrrole- fluorene terpolymer, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 3921–3928. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.08.021.
- [98] J. Pina, J.S. Seixas De Melo, A. Eckert, U. Scherf, Unusual photophysical properties of conjugated, alternating indigo-fluorene copolymers, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 6373–6382. doi:10.1039/c4ta06272h.
- [99] K. Rundel, S. Maniam, K. Deshmukh, E. Gann, S.K.K. Prasad, J.M. Hodgkiss, S.J. Langford, C.R. McNeill, Naphthalene diimide-based small molecule acceptors for organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 12266–12277. doi:10.1039/c7ta02749d.
- [100] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors, *Nature.* 457 (2009) 679–686. doi:10.1038/nature07727.

- [101] Y. Wang, T. Kadoya, L. Wang, T. Hayakawa, M. Tokita, T. Mori, T. Michinobu, Benzobisthiadiazole-based conjugated donor–acceptor polymers for organic thin film transistors: effects of  $\pi$ -conjugated bridges on ambipolar transport, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 1196–1207. doi:10.1039/C4TC02273D.
- [102] M.P. Aplan, J.M. Munro, Y. Lee, A.N. Brigeman, C. Grieco, Q. Wang, N.C. Giebink, I. Dabo, J.B. Asbury, E.D. Gomez, Revealing the Importance of Energetic and Entropic Contributions to the Driving Force for Charge Photogeneration, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2018). doi:10.1021/acsami.8b12077.
- [103] G. Zhang, R. Peng, P. Li, X. Wang, H. Lu, J. Yu, L. Qiu, Organic thin-film transistors based on thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione conjugated polymer via oxidative polymerization, *Synth. Met.* 180 (2013) 73–78. doi:10.1016/j.synthmet.2013.07.019.
- [104] Y. Liu, C. Yang, Y. Li, Y. Li, S. Wang, J. Zhuang, H. Liu, N. Wang, X. He, Y. Li, D. Zhu, Synthesis and Photovoltaic Characteristics of Novel Copolymers Containing Poly(phenylenevinylene) and Triphenylamine Moieties Connected at 1,7 Bay Positions of Perylene Bisimide, *Macromolecules*. 38 (2005) 716–721. doi:10.1021/ma048491l.
- [105] G. Beggiato, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin, G. Pagani, Electrochemical preparation and electrochromic characteristics of dithienopyrrole-dithienothiophene, dithienopyrrole-thionaphtheneindole and dithienothiophene-thionaphtheneindole copolymers, *Synth. Met.* 82 (1996) 11–15. doi:10.1016/S0379-6779(97)80002-1.
- [106] J. Xu, G. Nie, S. Zhang, X. Han, J. Hou, S. Pu, Electrochemical copolymerization of indole and 3,4-ethylenedioxythiophene, 2005. doi:10.1007/s10853-005-2421-x.
- [107] S.C. Rasmussen, S.J. Evenson, C.B. McCausland, Fluorescent thiophene-based materials and their outlook for emissive applications, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4528–4543. doi:10.1039/c4cc09206f.
- [108] S.M. Cassemiro, I.R. Grova, C. Zanlorenzi, D.A. Turchetti, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, L.S. Roman, L. Akcelrud, Interplay among electronic characteristics, morphology and device efficiency in three fluorene alternated copolymers, *Synth. Met.* 219 (2016) 60–66. doi:10.1016/j.synthmet.2016.05.009.
- [109] N.S. Cho, D.H. Hwang, J.I. Lee, B.J. Jung, H.K. Shim, Synthesis and color tuning of new fluorene-based copolymers, *Macromolecules*. 35 (2002) 1224–1228. doi:10.1021/ma011155+.
- [110] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, L. Alcácer, S.F. Lim, R.H. Friend, F. Cacialli, Synthesis and luminescence properties of three novel polyfluorene copolymers, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 1843–1850. doi:10.1016/S0032-3861(03)00028-4.
- [111] S.-K. Kim, J.-H. Eom, M. Dongbo, C.-H. Jung, J.-H. Lee, I.-N. Kang, J.-H. Kim, D.-H. Hwang, Synthesis and light-emitting properties of copolymers composed of fluorene and N-alkoxyphenylphenothiazine, 2009. doi:10.1016/j.synthmet.2009.05.005.
- [112] N.S. Cho, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, E. Lim, J. Lee, H.-K. Shim, Synthesis, Characterization, and Electroluminescence of New Conjugated Polyfluorene Derivatives Containing Various Dyes as Comonomers, *Macromolecules*. 37 (2004) 5265–5273. doi:10.1021/ma049728g.
- [113] B. Bezgin, A. Cihaner, A.M. Önal, Electrochemical polymerization of 9-fluorenicarboxylic acid and its electrochromic device application, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 7329–7334. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.02.003.
- [114] M.R.A. Alves, H.D.R. Calado, C.L. Donnici, T. Matencio, Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes, *Synth. Met.* 160 (2010) 22–27. doi:https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.09.024.
- [115] T.E. Kang, H.H. Cho, C.H. Cho, K.H. Kim, H. Kang, M. Lee, S. Lee, B. Kim, C. Im, B.J. Kim, Photoinduced charge transfer in donor-acceptor (DA) copolymer: Fullerene bis-adduct polymer solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 861–868. doi:10.1021/am302479u.
- [116] X. Guo, R.P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T.J. Marks, Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-

- Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13685–13697. doi:10.1021/ja205398u.
- [117] N.G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, Pentarylene- and hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-infrared-absorbing polyaromatic dyes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 1401–1404. doi:10.1002/anie.200502998.
- [118] S. Yagi, T. Ohta, N. Akagi, H. Nakazumi, The synthesis and optical properties of bis-squarylium dyes bearing arene and thiophene spacers, *Dye. Pigment.* 77 (2008) 525–536. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.08.002.
- [119] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels, *Nat. Methods.* 5 (2008) 763. https://doi.org/10.1038/nmeth.1248.
- [120] C. Huang, S. Barlow, S.R. Marder, Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 2386–2407. doi:10.1021/jo2001963.
- [121] A.C. Grimsdale, K. Müllen, *The Chemistry of Organic Nanomaterials*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 5592–5629. doi:10.1002/anie.200500805.
- [122] H. Uji-i, S.M. Melnikov, A. Deres, G. Bergamini, F. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, J. Enderlein, J. Hofkens, Visualizing spatial and temporal heterogeneity of single molecule rotational diffusion in a glassy polymer by defocused wide-field imaging, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 2511–2518. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.094.
- [123] C. Li, J. Schöneboom, Z. Liu, N.G. Pschirer, P. Erk, A. Herrmann, K. Müllen, Rainbow Perylene Monoimides: Easy Control of Optical Properties, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 878–884. doi:10.1002/chem.200802126.
- [124] P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, *Chem. Rev.* 110 (2010) 268–320. doi:10.1021/cr900129a.
- [125] G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, The Versatile Thiophene: An Overview of Recent Research on Thiophene-Based Materials, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1581–1593. doi:10.1002/adma.200402020.
- [126] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, V. Fattori, A.M. Fichera, M.C. Gallazzi, A. Geri, E. Giroto, G. Giro, Dependence of the morphology and photoelectronic properties of some polyterthiophenes on the electropolymerisation conditions, *Synth. Met.* 121 (2001) 1575–1576. doi:https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01300-X.
- [127] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, Novel red-emitting fluorene-based copolymers, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2887–2892. doi:10.1039/B203862E.
- [128] N. Zhou, X. Guo, R.P. Ortiz, T. Harschneck, E.F. Manley, S.J. Lou, P.E. Hartnett, X. Yu, N.E. Horwitz, P.M. Burrezo, T.J. Aldrich, J.T. López Navarrete, M.R. Wasielewski, L.X. Chen, R.P.H. Chang, A. Facchetti, T.J. Marks, Marked Consequences of Systematic Oligothiophene Catenation in Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Bithiopheneimide Photovoltaic Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12565–12579. doi:10.1021/jacs.5b06462.
- [129] J. Fabian, R. Zahradník, The Search for Highly Colored Organic Compounds, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 28 (1989) 677–694. doi:10.1002/anie.198906773.
- [130] N. Sekar, R.K. Raut, P.G. Umape, Near Infrared absorbing iron-complexed colorants for photovoltaic applications, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 168 (2010) 259–262. doi:10.1016/j.mseb.2010.01.018.
- [131] D.D. Nolting, J.C. Gore, W. Pham, NEAR-INFRARED DYES: Probe Development and Applications in Optical Molecular Imaging, *Curr Org Synth.* 8 (2011) 521–534. doi:10.2174/157017911796117223.
- [132] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy, *Analyst.* 135 (2010) 1839–1854. doi:10.1039/c0an00144a.
- [133] J. V. Frangioni, In vivo near-infrared fluorescence imaging, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 7 (2003) 626–634. doi:10.1016/j.cbpa.2003.08.007.
- [134] B.N.G. Giepmans, S.R. Adams, M.H. Ellisman, R.Y. Tsien, The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and

- Function, *Science* (80-. ). 312 (2006) 217 LP-224. doi:10.1126/science.1124618.
- [135] S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana, R. Sarkar, *Fluorescent Carbon Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Bioimaging Application*, (2009) 18546–18551.
- [136] C. Liu, P. Zhang, F. Tian, W. Li, F. Li, W. Liu, One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13163–13167. doi:10.1039/c1jm12744f.
- [137] Y.-P. Sun, S.-T. Yang, L. Cao, P.G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M.J. Meziani, Y. Liu, G. Qi, Carbon dots for optical imaging in vivo., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11308–9. doi:10.1021/ja904843x.
- [138] G. Qian, Z.Y. Wang, Near-infrared organic compounds and emerging applications, *Chem. - An Asian J.* 5 (2010) 1006–1029. doi:10.1002/asia.200900596.
- [139] Z. Chen, A. Lohr, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, Self-assembled  $\pi$ -stacks of functional dyes in solution: Structural and thermodynamic features, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 564–584. doi:10.1039/b809359h.
- [140] Y. Zhang, Y. Wang, J. Song, J. Qu, B. Li, W. Zhu, W.Y. Wong, Near-Infrared Emitting Materials via Harvesting Triplet Excitons: Molecular Design, Properties, and Application in Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1–19. doi:10.1002/adom.201800466.
- [141] Y. Ni, J. Wu, Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging, *Org. Biomol. Chem.* 12 (2014) 3774–3791. doi:10.1039/C3OB42554A.
- [142] G. Qian, Z. Zhong, M. Luo, D. Yu, Z. Zhang, Z.Y. Wang, D. Ma, Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000 nm, *Adv. Mater.* 21 (2009) 111–116. doi:10.1002/adma.200801918.
- [143] U. Resch-genger, O.S. Wolfbeis, *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, (1998). doi:10.1007/978-94-011-5102-3.
- [144] A. Barbieri, E. Bandini, F. Monti, V.K. Praveen, N. Armaroli, The Rise of Near-Infrared Emitters: Organic Dyes, Porphyrinoids, and Transition Metal Complexes, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016). doi:10.1007/s41061-016-0048-9.
- [145] R.B. Mujumdar, L.A. Ernst, S.R. Mujumdar, C.J. Lewis, Cyanine Dye Labeling Reagents: Sulfoindocyanine Succinimidyl Esters, *Bioconjug. Chem.* 4 (1993) 105–111. doi:10.1021/bc00020a001.
- [146] H.T. Karnes, S. V. Rahavendran, M. Gui, &lt;title&gt;Long-wavelength derivatization reagents for use in diode laser-induced fluorescence detection&lt;/title&gt;, (1995) 21–31. doi:10.1117/12.208489.
- [147] L.G. Lee, G.M. Berry, C. -H Chen, Vita blue: A new 633-nm excitable fluorescent dye for cell analysis, *Cytometry.* 10 (1989) 151–164. doi:10.1002/cyto.990100206.
- [148] D.B. Papkovsky, G. V. Ponomarev, W. Trettnak, P. O’Leary, Phosphorescent Complexes of Porphyrin Ketones: Optical Properties and Application to Oxygen Sensing, *Anal. Chem.* 67 (1995) 4112–4117. doi:10.1021/ac00118a013.
- [149] A.J.G. Mank, H.T.C. van der Lean, H. Lingeman, C. Gooijer, U.A.T. Brinkman, N.H. VeKhorst, Visible Diode Laser-Induced Fluorescence Detection in Liquid Chromatography after Precolumn Derivatization of Amines, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1742–1748. doi:10.1021/ac00106a015.
- [150] R. Ian Storer, C. Aciro, L.H. Jones, Squaramides: Physical properties, synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2330–2346. doi:10.1039/c0cs00200c.
- [151] F.R. Wurm, H.A. Klok, Be squared: Expanding the horizon of squaric acid-mediated conjugations, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8220–8236. doi:10.1039/c3cs60153f.
- [152] L.F. Tietze, M. Arlt, M. Beller, K. -H Gl üsenkamp, E. Jähde, M.F. Rajewsky, Anticancer Agents, 15. Squaric Acid Diethyl Ester: A New Coupling Reagent for the Formation of Drug Biopolymer Conjugates. Synthesis of Squaric Acid Ester Amides and Diamides, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1215–1221. doi:10.1002/cber.19911240539.

- [153] L. Beverina, P. Salice, Squaraine compounds: Tailored design and synthesis towards a variety of material science applications, *European J. Org. Chem.* (2010) 1207–1225. doi:10.1002/ejoc.200901297.
- [154] A.R. Terpetschnig, Ewald, Lackowicz, Synthesis and characterization of unsymmetrical squaraines: a new class of cyanine dyes, *Dye. Pigment.* 21 (1993) 227.
- [155] F. Olmo, C. Rotger, I. Ramírez-Macías, L. Martínez, C. Marín, L. Carreras, K. Urbanová, M. Vega, G. Chaves-Lemauro, A. Sampedro, M.J. Rosales, M. Sánchez-Moreno, A. Costa, Synthesis and biological evaluation of N, N'-squaramides with high in vivo efficacy and low toxicity: Toward a low-cost drug against Chagas disease, *J. Med. Chem.* 57 (2014) 987–999. doi:10.1021/jm4017015.
- [156] B. Wang, J. Fan, S. Sun, L. Wang, B. Song, X. Peng, 1-(Carbamoylmethyl)-3H-indolium squaraine dyes: Synthesis, spectra, photo-stability and association with BSA, *Dye. Pigment.* 85 (2010) 43–50. doi:10.1016/j.dyepig.2009.10.002.
- [157] J.P. Malerich, K. Hagihara, V.H. Rawal, Chiral squaramide derivatives are excellent hydrogen bond donor catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14416–14417. doi:10.1021/ja805693p.
- [158] V. Rapozzi, L. Beverina, P. Salice, G.A. Pagani, M. Camerin, L.E. Xodo, Photooxidation and phototoxicity of  $\pi$ -extended squaraines, *J. Med. Chem.* 53 (2010) 2188–2196. doi:10.1021/jm901727j.
- [159] X. Han, H.B. Zhou, C. Dong, Applications of Chiral Squaramides: From Asymmetric Organocatalysis to Biologically Active Compounds, *Chem. Rec.* 16 (2016) 897–906. doi:10.1002/tcr.201500266.
- [160] N. Nizomov, Z.F. Ismailov, S.N. Nizamov, M.K. Salakhitdinova, A.L. Tatarets, L.D. Patsenker, G. Khodjayev, Spectral-luminescent study of interaction of squaraine dyes with biological substances, *J. Mol. Struct.* 788 (2006) 36–42. doi:10.1016/j.molstruc.2005.11.014.
- [161] C.C. Defilippo, H. Tang, L. Ravotto, G. Bergamini, P. Salice, M. Mba, P. Ceroni, E. Galoppini, M. Maggini, Synthesis and electronic properties of 1,2-hemisquarimines and their encapsulation in a cucurbit[7]uril host, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 6412–6420. doi:10.1002/chem.201400039.
- [162] P. Anees, S. Sreejith, A. Ajayaghosh, Self-assembled near-infrared dye nanoparticles as a selective protein sensor by activation of a dormant fluorophore, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13233–13239. doi:10.1021/ja503850b.
- [163] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, Squaraine dyes: A mine of molecular materials, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 264–274. doi:10.1039/b707734c.
- [164] S. Yagi, T. Ohta, N. Akagi, H. Nakazumi, The synthesis and optical properties of bis-squarylium dyes bearing arene and thiophene spacers, 77 (2008). doi:10.1016/j.dyepig.2007.08.002.
- [165] U. Mayerhöffer, B. Fimmel, F. Würthner, Bright Near-Infrared Fluorophores Based on Squaraines by Unexpected Halogen Effects, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 164–167. doi:10.1002/anie.201107176.
- [166] V. Fernández-Moreira, J. V Alegre-Requena, R.P. Herrera, I. Marzo, M.C. Gimeno, Synthesis of luminescent squaramide monoesters: cytotoxicity and cell imaging studies in HeLa cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 14171–14177. doi:10.1039/C5RA24521D.
- [167] L. Hu, Z. Yan, H. Xu, Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes, *RSC Adv.* 3 (2013) 7667–7676. doi:10.1039/c3ra23048a.
- [168] C. Barolo, D. Saccone, G. Viscardi, P. Quagliotto, N. Barbero, S. Galliano, Polymethine Dyes in Hybrid Photovoltaics: Structure-Properties Relationships, *European J. Org. Chem.* 2016 (2016) 2244–2259. doi:10.1002/ejoc.201501598.
- [169] Z.Y. Wang, *Near-infrared organic materials and emerging applications*, CRC press, 2013.
- [170] S. Tang, P. Murto, X. Xu, C. Larsen, E. Wang, L. Edman, Intense and Stable Near-Infrared Emission from Light-Emitting Electrochemical Cells Comprising a Metal-Free Indacenodithieno[3,2-b]thiophene-Based Copolymer as the Single Emitter, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7750–7759. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02049.
- [171] P. Murto, S. Tang, C. Larsen, X. Xu, A. Sandström, J. Pietarinen, B. Bagemihl, B.A. Abdulahi, W. Mammo, M.R.



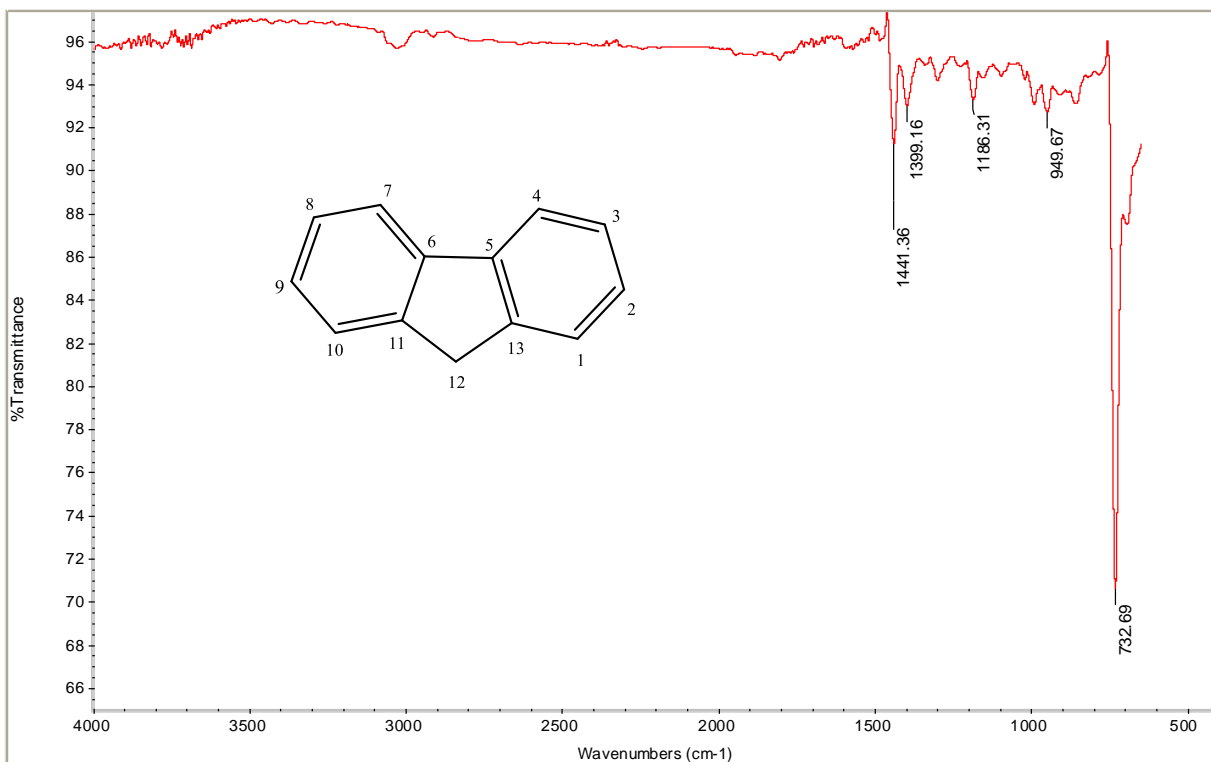
- Andersson, E. Wang, L. Edman, Incorporation of Designed Donor–Acceptor–Donor Segments in a Host Polymer for Strong Near-Infrared Emission from a Large-Area Light-Emitting Electrochemical Cell, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1753–1761. doi:10.1021/acsaem.8b00283.
- [172] M. Koppe, H.J. Egelhaaf, G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, P. Schilinsky, C.N. Hoth, Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: Towards optimization of the spectral response of organic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 338–346. doi:10.1002/adfm.200901473.
- [173] H. Chen, B. Dong, Y. Tang, W. Lin, A Unique “integration” Strategy for the Rational Design of Optically Tunable Near-Infrared Fluorophores, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 1410–1422. doi:10.1021/acs.accounts.7b00087.
- [174] L. Yuan, W. Lin, S. Zhao, W. Gao, B. Chen, L. He, S. Zhu, A Unique Approach to Development of Near-Infrared Fluorescent Sensors for in Vivo Imaging, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13510–13523. doi:10.1021/ja305802v.
- [175] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J.J. Chruma, Near-infrared phosphorescence: Materials and applications, 2013. doi:10.1039/c3cs60029g.
- [176] K.S. Schanze, J.R. Reynolds, J.M. Boncella, B.S. Harrison, T.J. Foley, M. Bouguettaya, T.-S. Kang, Near-infrared organic light emitting diodes, *Synth. Met.* 137 (2003) 1013–1014. doi:https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00862-7.
- [177] E.L. Williams, J. Li, G.E. Jabbour, Organic light-emitting diodes having exclusive near-infrared electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 83506. doi:10.1063/1.2335275.
- [178] A. Haque, M.S.H. Faizi, J.A. Rather, M.S. Khan, Next generation NIR fluorophores for tumor imaging and fluorescence-guided surgery: A review, *Bioorganic Med. Chem.* 25 (2017) 2017–2034. doi:10.1016/j.bmc.2017.02.061.
- [179] A.L. Vahrmeijer, M. Hutteman, J.R. van der Vorst, C.J.H. van de Velde, J. V Frangioni, Image-guided cancer surgery using near-infrared fluorescence, *Nat. Rev. Clin. Oncol.* 10 (2013) 507–518. doi:10.1038/nrclinonc.2013.123.
- [180] M. Chen, E. Perzon, M.R. Andersson, S. Marcinkevicius, S.K.M. Jönsson, M. Fahlman, M. Berggren, 1 micron wavelength photo- and electroluminescence from a conjugated polymer, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3570–3572. doi:10.1063/1.1737064.
- [181] W.E. Kuhn, 2-Nitrofluorene and 2-Aminofluorene, *Org. Synth.* 13 (1933) 74. doi:10.15227/orgsyn.013.0074.
- [182] N. Ono, *The nitro group in organic synthesis*, John Wiley & Sons, 2003.
- [183] P.B.D. de la Mare, E.A. Johnson, J.S. Lomas, 1017. The kinetics and mechanisms of aromatic halogen substitution. Part XIX. Products and rates of chlorination of bridged biphenyls, *J. Chem. Soc.* (1964) 5317–5326. doi:10.1039/JR9640005317.
- [184] J.G. Hoggett, R.B. Moodie, J.R. Penton, K. Schofield, *Nitration and aromatic reactivity*, Cambridge University Press, 1971.
- [185] E.H. Rodd, *Rodd’s Chemistry of Carbon Compounds: A Modern Comprehensive Treatise*, 3rd ed., Elsevier Publishing Company, n.d.
- [186] M.J.S. Dewar, D.S. Urch, 61. Electrophilic substitution. Part VIII. The nitration of dibenzofuran and a new method of ultraviolet spectrophotometric analysis of mixtures, *J. Chem. Soc.* (1957) 345–347. doi:10.1039/JR9570000345.
- [187] T. Keumi, H. Yamada, H. Takahashi, H. Kitajima, Regioselective preparation of 2- and 3-nitrodibenzofurans by the direct nitration of dibenzofuran., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 629–630. doi:10.1246/bcsj.55.629.
- [188] T. Keumi, N. Tomioka, K. Hamanaka, H. Kakahara, M. Fukushima, Positional Reactivity of Dibenzofuran in Electrophilic Substitutions Isomer Distributions for Friedel-Crafts Alkylation, (1991) 4671–4677.
- [189] L.C. de Almeida Barbosa, *Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*, Ed. UFV, 2007.
- [190] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, Springer Science & Business Media, 2013.

- [191] S.H. Pine, 1,2-Anionic rearrangements. An example of mechanistic evolution, *J. Chem. Educ.* 48 (1971) 99. doi:10.1021/ed048p99.
- [192] G.L. Heard, B.F. Yates, Steric and Electronic Effects on the Mechanism of the Stevens Rearrangement; Large Organic Ylides of Unusually High Symmetry, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 1685–1694. <https://doi.org/10.1071/CH9941685>.
- [193] G.F. Hennion, M.J. Shoemaker, Stevens rearrangement of 3-dimethylamino-3-methyl-1-butyne methiodide. Product evidence for a radical mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1769–1770. doi:10.1021/ja00709a064.
- [194] A.I. Vogel, *Practical organic chemistry*, Longmans. 2 (1956) 676–681.
- [195] Z. Wei, G. Koßmehl, H.-P. Welzel, W. Plieth, H. Zhu, Synthesis and electropolymerization of new p-nitrophenyl-functionalized thiophene derivatives, 1998. doi:10.1002/macp.1998.021991217.
- [196] W. Ren, A. Emi, M. Yamane, Molybdenum Hexacarbonyl Mediated Alkoxy carbonylation of Aryl Halides, *Synthesis (Stuttg.)* 2011 (2011) 2303–2309. doi:10.1055/s-0030-1260060.
- [197] M. Zagórska, B. Krische, Chemical synthesis and characterization of soluble poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophenes), *Polymer (Guildf)*. 31 (1990) 1379–1383. doi:[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90234-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90234-P).
- [198] A. Cihaner, A.M. Önal, Electrochemical synthesis of poly(3-bromo-4-methoxythiophene) and its device application, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 68–76. doi:10.1016/j.jelechem.2006.10.034.
- [199] S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama, Electrochemical preparation and properties of poly(3-methoxy-2,5-thiophenediyl) and poly(3-methylthio-2,5-thiophenediyl), *Synth. Met.* 25 (1988) 277–288. doi:[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90252-4](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90252-4).
- [200] J. Heinze, B.A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts*, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724–4771. doi:10.1021/cr900226k.
- [201] G. Inzelt, *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [202] D. Sun, Y. Li, Z. Ren, M.R. Bryce, H. Li, S. Yan, Anisotropic highly-conductive films of poly(3-methylthiophene) from epitaxial electropolymerization on oriented poly(vinylidene fluoride), *Chem. Sci.* 5 (2014) 3240–3245.
- [203] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, F. Estrany, Electrochemical characteristics of copolymers electrochemically synthesized from N-methylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on steel electrodes: Comparison with homopolymers, *Chem. Phys.* 328 (2006) 299–306. doi:10.1016/j.chemphys.2006.07.013.
- [204] C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, Electrochemical properties of poly-ortho-aminophenol modified electrodes in aqueous acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 291 (1990) 81–101. doi:10.1016/0022-0728(90)87179-N.
- [205] L. Roullier, E. Waldner, E. Laviron, Electrodes Modified by a Thick Deposit of an Organic-Compound - Mechanism of Electron-Transfer - Reply, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1520–1521. doi:10.1149/1.2114025.
- [206] K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, (2017). doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [207] K. Xu, G. Chen, D. Qiu, Convenient construction of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene pie-like structure with enhanced thermoelectric performance, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 12395–12399. doi:10.1039/c3ta12691a.
- [208] L. Xu, Y. Zhao, G. Long, Y. Wang, J. Zhao, D. Li, J. Li, R. Ganguly, Y. Li, H. Sun, X.W. Sun, Q. Zhang, Synthesis, structure, physical properties and OLED application of pyrazine-triphenylamine fused conjugated compounds, *RSC Adv.* 5 (2015) 63080–63086. doi:10.1039/c5ra12654a.
- [209] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives: Conditions for the formation of a new conducting polymer, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 182 (1985) 187–192. doi:[https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85452-6](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85452-6).
- [210] B. Dong, D. Song, L. Zheng, J. Xu, N. Li, Electrosynthesis of polyfluorene in an ionic liquid and characterization of its

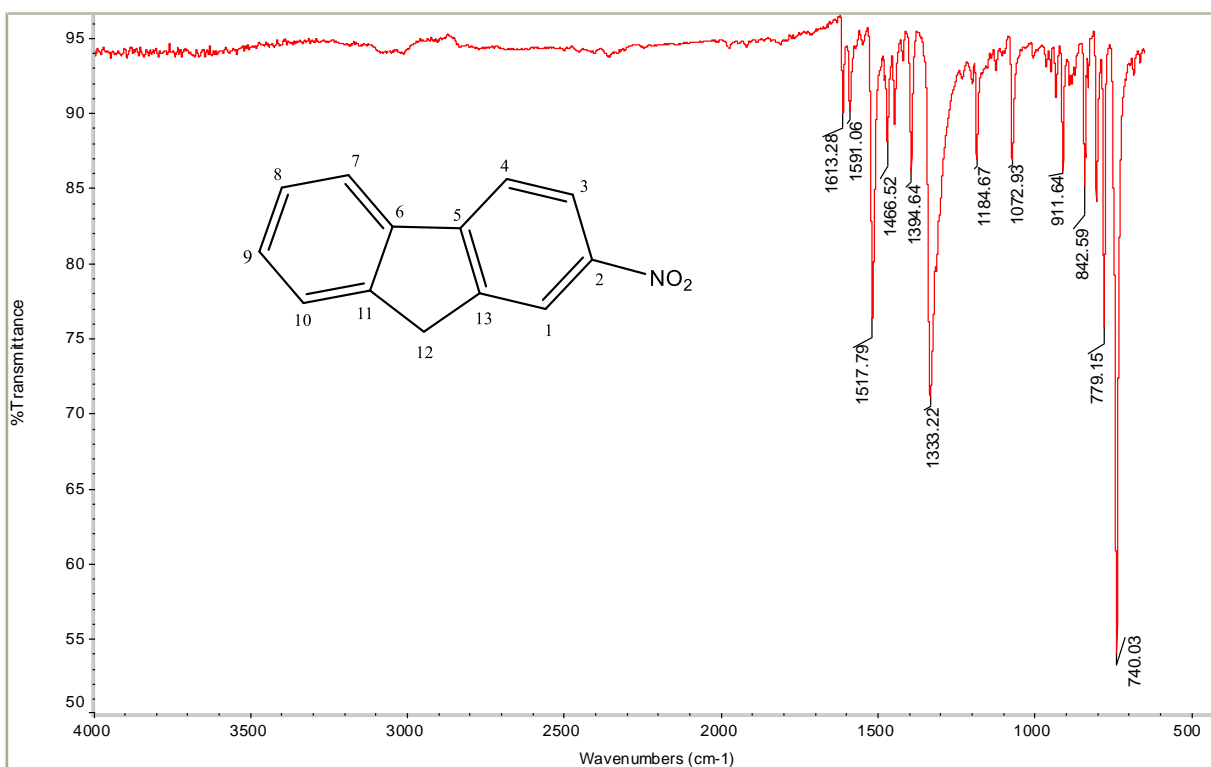
- stable electrocatalytic activity for formic acid oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 63–70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.04.032>.
- [211] S. Patra, K. Barai, N. Munichandraiah, Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes, *Synth. Met.* 158 (2008) 430–435. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.03.002>.
- [212] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*. 397 (1999) 121. <https://doi.org/10.1038/16393>.
- [213] M.D. Ward, Transition-metal sensitised near-infrared luminescence from lanthanides in d–f heteronuclear arrays, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1663–1677. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.10.005>.
- [214] M.R.A. Alves, H.D.R. Calado, C.L. Donnici, T. Matencio, Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes, *Synth. Met.* (2010). doi:[10.1016/j.synthmet.2009.09.024](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.09.024).
- [215] H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, L.A. Cury, J. Rieumont, J.-M. Pernaut, Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene), *Synth. Met.* 158 (2008) 1037–1042. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.07.003>.
- [216] M.G. Reinecke, J.G. Newsom, L.J. Chen, Thermolysis of Thiophenedicarboxylic Acid Anhydrides as a Route to Five-Membered Heterocycles, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2760–2769. doi:[10.1021/ja00400a046](https://doi.org/10.1021/ja00400a046).
- [217] K. Shizu, J. Lee, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, Highly efficient electroluminescence from purely organic donor-acceptor systems, 2015. doi:[10.1515/pac-2015-0301](https://doi.org/10.1515/pac-2015-0301).
- [218] F. Liu, P. Paul Ruden, I. H. Campbell, D. L. Smith, Exciplex current mechanism for ambipolar bilayer organic light emitting diodes, 2011. doi:[10.1063/1.3640232](https://doi.org/10.1063/1.3640232).
- [219] W. Li, Y. Pan, R. Xiao, Q. Peng, S. Zhang, D. Ma, F. Li, F. Shen, Y. Wang, B. Yang, Y. Ma, Employing ~100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 1609–1614. doi:[10.1002/adfm.201301750](https://doi.org/10.1002/adfm.201301750).
- [220] J. Xie, A.B. Comeau, C.T. Seto, Squaric Acids: A New Motif for Designing Inhibitors of Protein Tyrosine Phosphatases, *Org. Lett.* 6 (2004) 83–86. doi:[10.1021/ol036121w](https://doi.org/10.1021/ol036121w).
- [221] J. V Alegre-Requena, E. Marqués-López, R.P. Herrera, One-pot synthesis of unsymmetrical squaramides, *RSC Adv.* 5 (2015) 33450–33462. doi:[10.1039/C5RA05383H](https://doi.org/10.1039/C5RA05383H).
- [222] V. Ramalingam, M.E. Domaradzki, S. Jang, R.S. Muthyala, Carbonyl Groups as Molecular Valves to Regulate Chloride Binding to Squaramides, (n.d.) 1–12.
- [223] S.A. Ivanovsky, M. V. Dorogov, D. V. Kravchenko, A. V. Ivachtchenko, Synthesis of the substituted 3-cyclobutene-1,2-diones, *Synth. Commun.* 37 (2007) 2527–2542. doi:[10.1080/00397910701462716](https://doi.org/10.1080/00397910701462716).
- [224] C. López, M. Vega, E. Sanna, C. Rotger, A. Costa, Efficient microwave-assisted preparation of squaric acid monoamides in water, *RSC Adv.* 3 (2013) 7249–7253. doi:[10.1039/c3ra41369a](https://doi.org/10.1039/c3ra41369a).
- [225] K.C. Deing, U. Mayerhöffer, F. Würthner, K. Meerholz, Aggregation-dependent photovoltaic properties of squaraine/PC61BM bulk heterojunctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8328–8334. doi:[10.1039/C2CP40789B](https://doi.org/10.1039/C2CP40789B).
- [226] S. Sopena, E. Martin, E.C. Escudero-Adán, A.W. Kleij, Pushing the Limits with Squaramide-Based Organocatalysts in Cyclic Carbonate Synthesis, *ACS Catal.* 7 (2017) 3532–3539. doi:[10.1021/acscatal.7b00475](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00475).
- [227] H. Liu, C.S. Tomooka, H.W. Moore, An efficient general synthesis of squarate esters, *Synth. Commun.* 27 (1997) 2177–2180. doi:[10.1080/00397919708006826](https://doi.org/10.1080/00397919708006826).
- [228] C. Prabhakar, K. Bhanuprakash, V.J. Rao, M. Balamuralikrishna, D.N. Rao, Third order nonlinear optical properties of squaraine dyes having absorption below 500 nm: A combined experimental and theoretical investigation of closed shell oxyallyl derivatives, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6077–6089. doi:[10.1021/jp908475n](https://doi.org/10.1021/jp908475n).

- [229] C.E. Silva, H.F. Dos Santos, N.L. Speziali, R. Diniz, L.F.C. de Oliveira, Role of the Substituent Effect over the Squarate Oxocarbonic Ring: Spectroscopy, Crystal Structure, and Density Functional Theory Calculations of 1,2-Dianilinosquairane, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 10097–10109. doi:10.1021/jp105346h.
- [230] F.D. Reis, I.C. Gatti, H.C. Garcia, V.E. De Oliveira, L.F.C. De Oliveira, Squaraines: Crystal Structures and Spectroscopic Analysis of Hydrated and Anhydrous Forms of Squaric Acid-Isoniazid Species, (2014).
- [231] L.F.C. De Oliveira, S.R. Mutareuj, N.S. Gonçalves, Estrutura E Espectroscopia Vibracional De Oxocarbonos E De Suas Espécies De Coordenação, *Quim. Nova*. 15 (1992).
- [232] M.C. Rotger, M.N. Piña, A. Frontera, G. Martorell, P. Ballester, P.M. Deyà, A. Costa, Conformational Preferences and Self-Template Macrocyclization of Squaramide-Based Foldable Modules, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 2302–2308. doi:10.1021/jo035546t.
- [233] A. Ranganathan, G.U. Kulkarni, An Experimental Electron Density Investigation of Squarate and Croconate Dianions, *J. Phys. Chem. A*. 106 (2002) 7813–7819. doi:10.1021/jp013902a.
- [234] C. Rotger, B. Soberats, D. Quiñonero, A. Frontera, P. Ballester, J. Benet-Buchholz, P.M. Deyà, A. Costa, Crystallographic and Theoretical Evidence of Anion– $\pi$  and Hydrogen-Bonding Interactions in a Squaramide–Nitrate Salt, *European J. Org. Chem.* 2008 (2008) 1864–1868. doi:10.1002/ejoc.200701209.
- [235] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, Croconic Acid and Alkali Metal Croconate Salts: Some New Insights into an Old Story, *Chem. – A Eur. J.* 8 (2002) 1804–1812. doi:10.1002/1521-3765(20020415)8:8<1804::AID-CHEM1804>3.0.CO;2-C.
- [236] E. Keller, Neues von SCHAKAL, *Chemie Unserer Zeit*. 20 (1986) 178–181. doi:10.1002/ciuz.19860200603.
- [237] A. Portell, R. Barbas, D. Braga, M. Polito, C. Puigjaner, R. Prohens, New polymorphic hydrogen bonding donor–acceptor system with two temperature coincident solid–solid transitions, *CrystEngComm*. 11 (2009) 52–54. doi:10.1039/B813086H.
- [238] A. Ajayaghosh, Donor-acceptor type low band gap polymers: Polysquaraines and related systems, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 181–191. doi:10.1039/b204251g.
- [239] J. Chen, R.F. Winter, Studies on a vinyl ruthenium-modified squaraine dye: Multiple visible/near-infrared absorbance switching through dye- and substituent-based redox processes, *Chem. – A Eur. J.* 18 (2012) 10733–10741. doi:10.1002/chem.201200800.
- [240] F.P. Gao, Y.X. Lin, L.L. Li, Y. Liu, U. Mayerhöffer, P. Spent, J.G. Su, J.Y. Li, F. Würthner, H. Wang, Supramolecular adducts of squaraine and protein for noninvasive tumor imaging and photothermal therapy *in vivo*, *Biomaterials*. 35 (2014) 1004–1014. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.10.039.
- [241] P. Salice, E. Ronchi, A. Iacchetti, M. Binda, D. Natali, W. Gomulya, M. Manca, M.A. Loi, M. Iurlo, F. Paolucci, M. Maggini, G.A. Pagani, L. Beverina, E. Menna, A fulleropyrrolidine-squaraine blue dyad: Synthesis and application as an organic light detector, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 1396–1399. doi:10.1039/c3tc32205j.
- [242] X.M. Yi, F.L. Wang, W.J. Qin, X.J. Yang, J.L. Yuan, Near-infrared fluorescent probes in cancer imaging and therapy: An emerging field, *Int. J. Nanomedicine*. 9 (2014) 1347–1365. doi:10.2147/IJN.S60206.
- [243] G. Tregnago, T.T. Steckler, O. Fenwick, M.R. Andersson, F. Cacialli, Thia- and seleno-diazole containing polymers for near-infrared light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015) 2792–2797. doi:10.1039/c5tc00118h.
- [244] X. Du, J. Qi, Z. Zhang, D. Ma, Z.Y. Wang, Efficient Non-doped Near Infrared Organic Light-Emitting Devices Based on Fluorophores with Aggregation-Induced Emission Enhancement, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2178–2185. doi:10.1021/cm3008733.
- [245] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 13068–13072. doi:10.1002/anie.201506687.

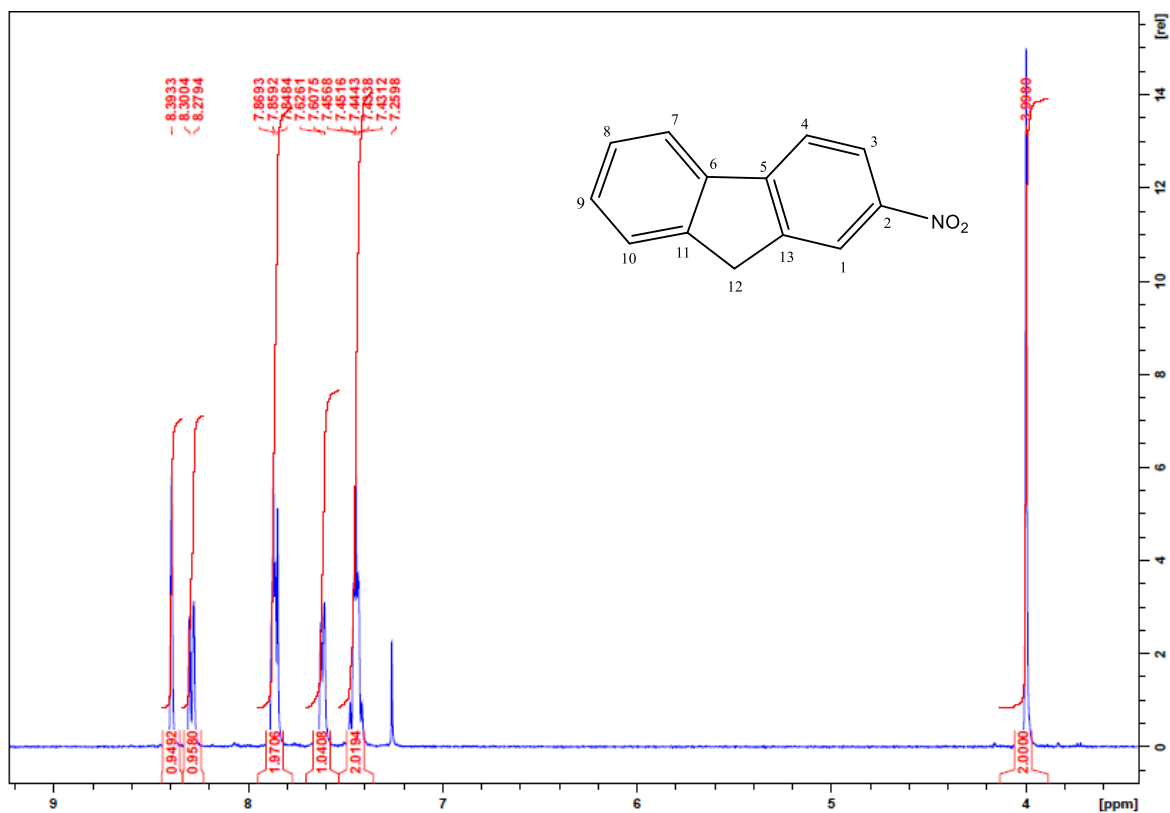
- [246] W. Li, R. Wang, B. Yang, S. Zhang, L. Yao, F. Shen, Y. Ma, Highly Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Diode Based on a Butterfly-Shaped Donor-Acceptor Chromophore with Strong Solid-State Fluorescence and a Large Proportion of Radiative Excitons, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 2119–2123. doi:10.1002/anie.201308486.
- [247] G. Qian, B. Dai, M. Luo, D. Yu, J. Zhan, Z. Zhang, D. Ma, Z.Y. Wang, Band Gap Tunable, Donor–Acceptor–Donor Charge-Transfer Heteroquinoid-Based Chromophores: Near Infrared Photoluminescence and Electroluminescence, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6208–6216. doi:10.1021/cm801911n.
- [248] N.F. Buccheri, Design and Synthesis of Small-Molecules for Nir- Operating Light Sensing and Emitting Devices, 2016.
- [249] Rigaku Corporation, (2015).
- [250] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. doi:10.1107/S2053229614024218.
- [251] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0—new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470.
- [252] S. Mitsumori, T. Tsuru, T. Honma, Y. Hiramatsu, T. Okada, H. Hashizume, S. Kida, M. Inagaki, A. Arimura, K. Yasui, F. Asanuma, J. Kishino, M. Ohtani, Synthesis and Biological Activity of Various Derivatives of a Novel Class of Potent, Selective, and Orally Active Prostaglandin D2 Receptor Antagonists. 2. 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptane Derivatives, *J. Med. Chem.* 46 (2003) 2446–2455. doi:10.1021/jm0205189.
- [253] X. Guo, R.P. Ortiz, Y. Zheng, M. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T.J. Marks, Toward High-Performance , Air-Stable Organic Thin-Film Transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13685–13697. doi:10.1021/ja205398u.
- [254] Y.T. Song, P.H. Lin, C.Y. Liu, Copper-catalyzed direct C-H arylation of thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD): Toward efficient and low-cost synthesis of  $\pi$ -functional small molecules, *Adv. Synth. Catal.* 356 (2014) 3761–3768. doi:10.1002/adsc.201400524.
- [255] M.R.A. Alves, H.D.R. Calado, C.L. Donnici, T. Matencio, Synthesis and characterization of new 3-substituted thiophene copolymers, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 248–256. doi:10.1590/S0103-50532011000200009.



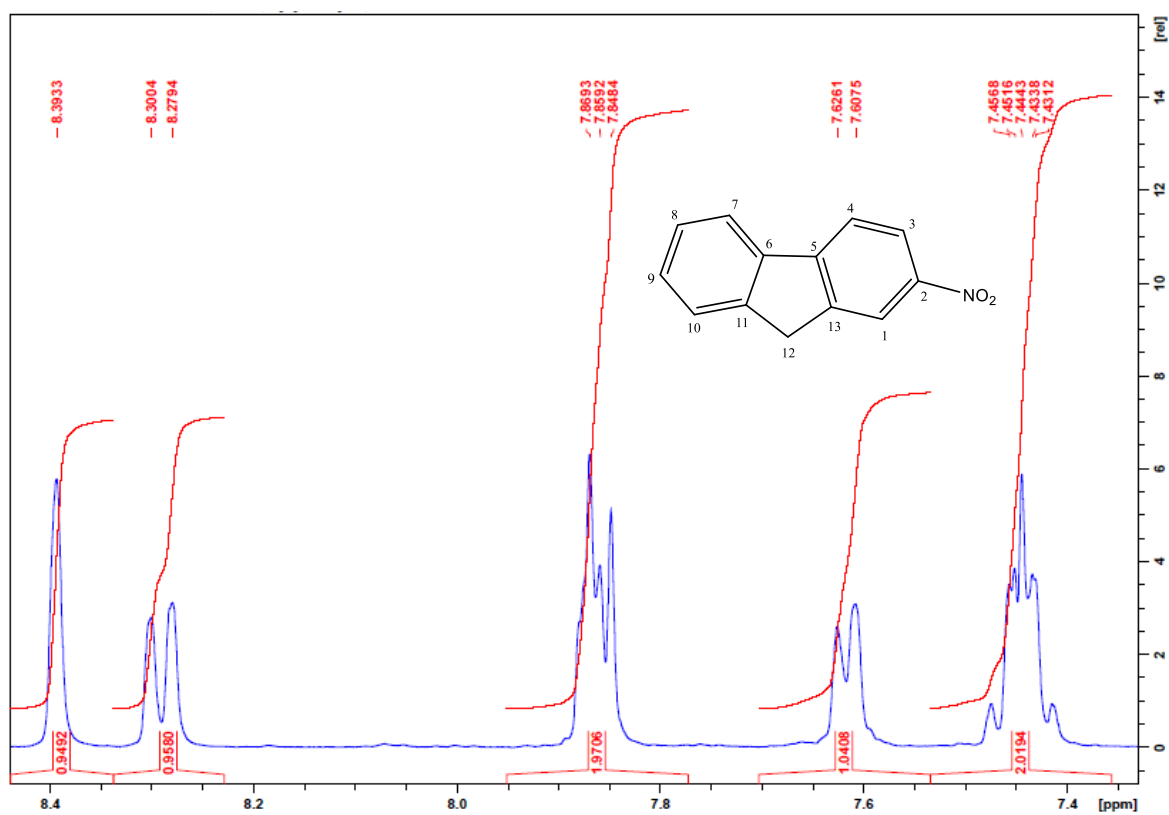
**Espectro 1:** Espectro na obtido na região do Infravermelho em ATR para Fluoreno (**1.1**).



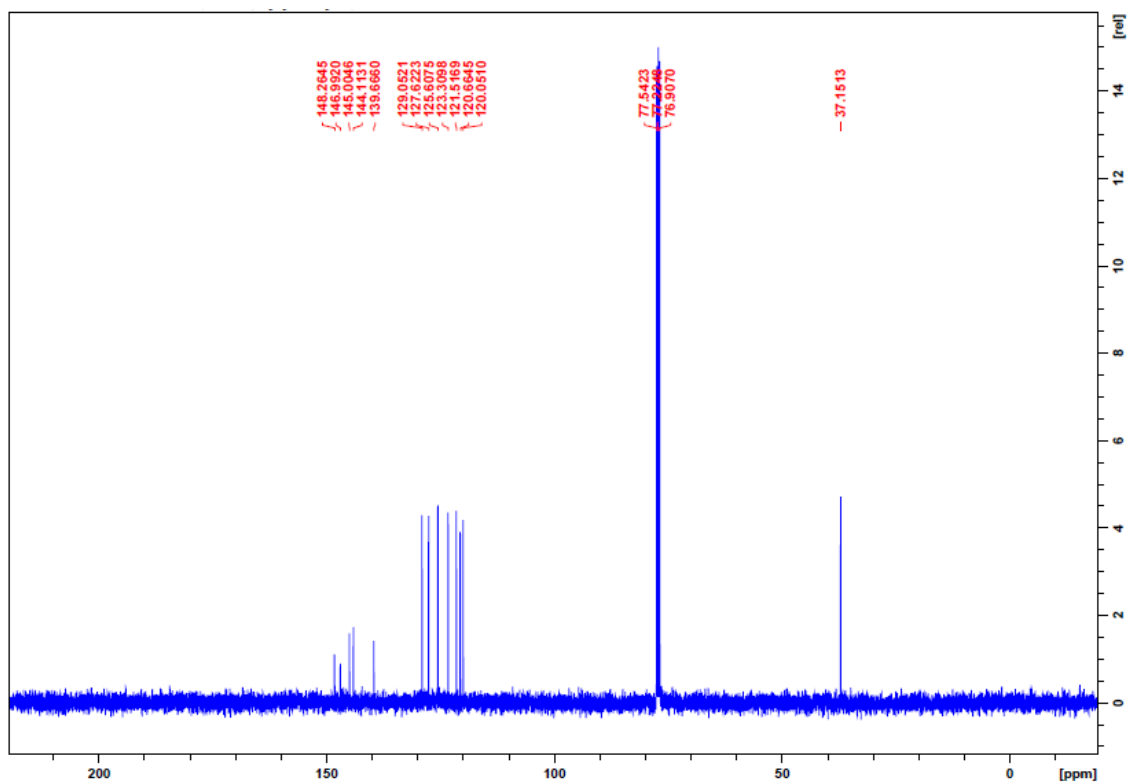
**Espectro 2:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-nitrofluoreno (**1.2**).



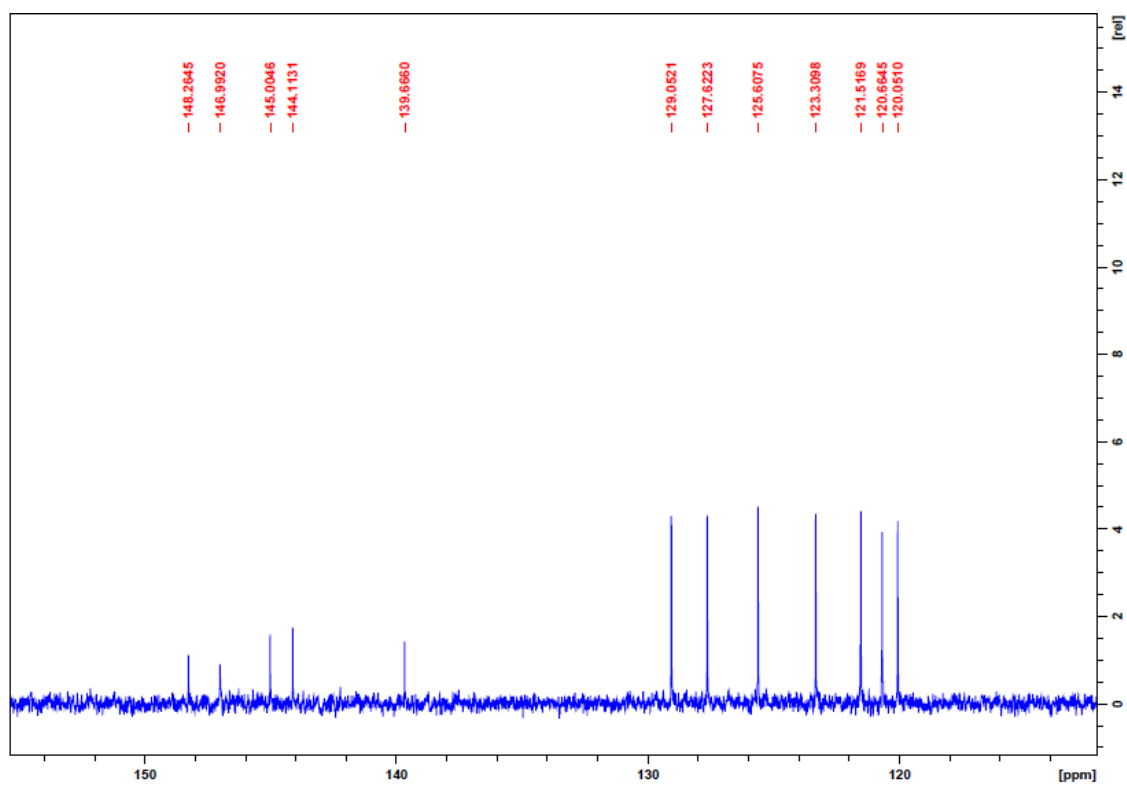
**Espectro 3:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de 2-nitrofluoreno (1.2)



**Espectro 4:** Expansão do espectro de <sup>1</sup>H de 2-nitrofluoreno (1.2).

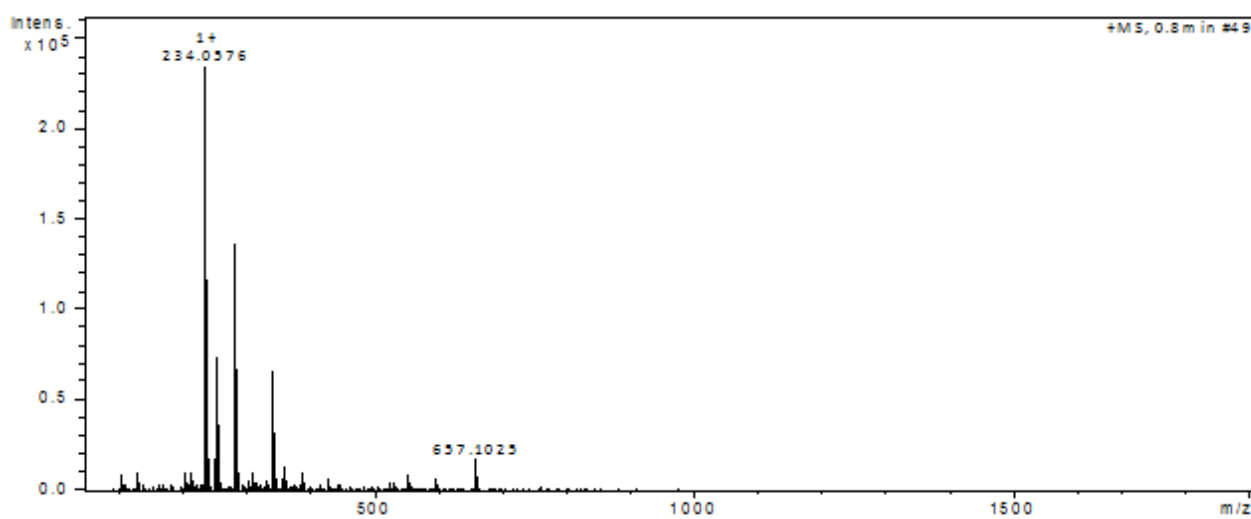


**Espectro 5:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 2-nitrofluoreno (1.2)

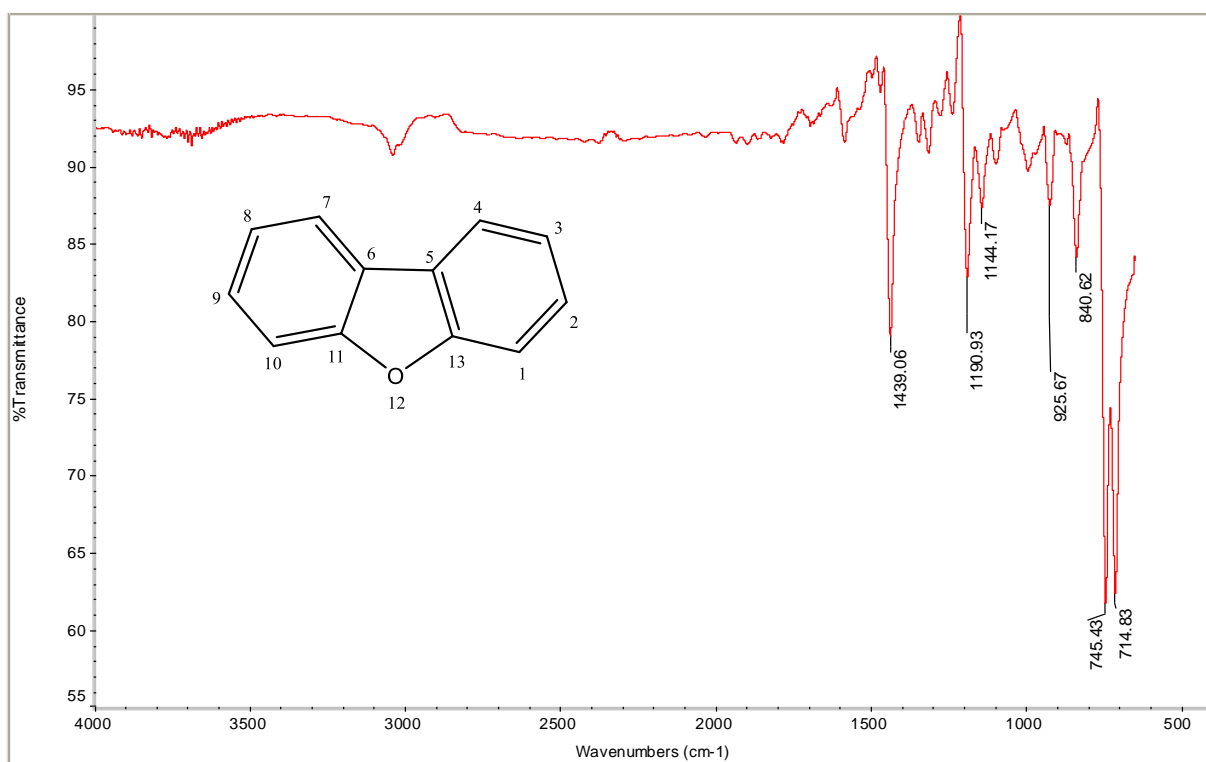


**Espectro 6:** Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 2-nitrofluoreno (1.2)

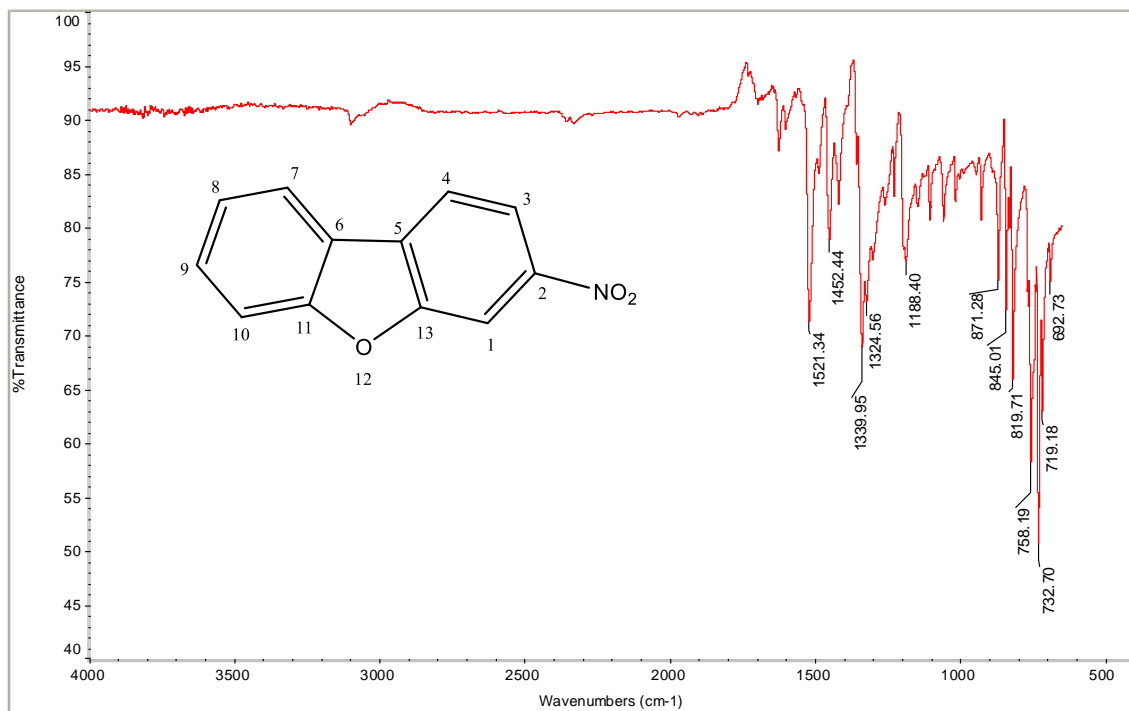




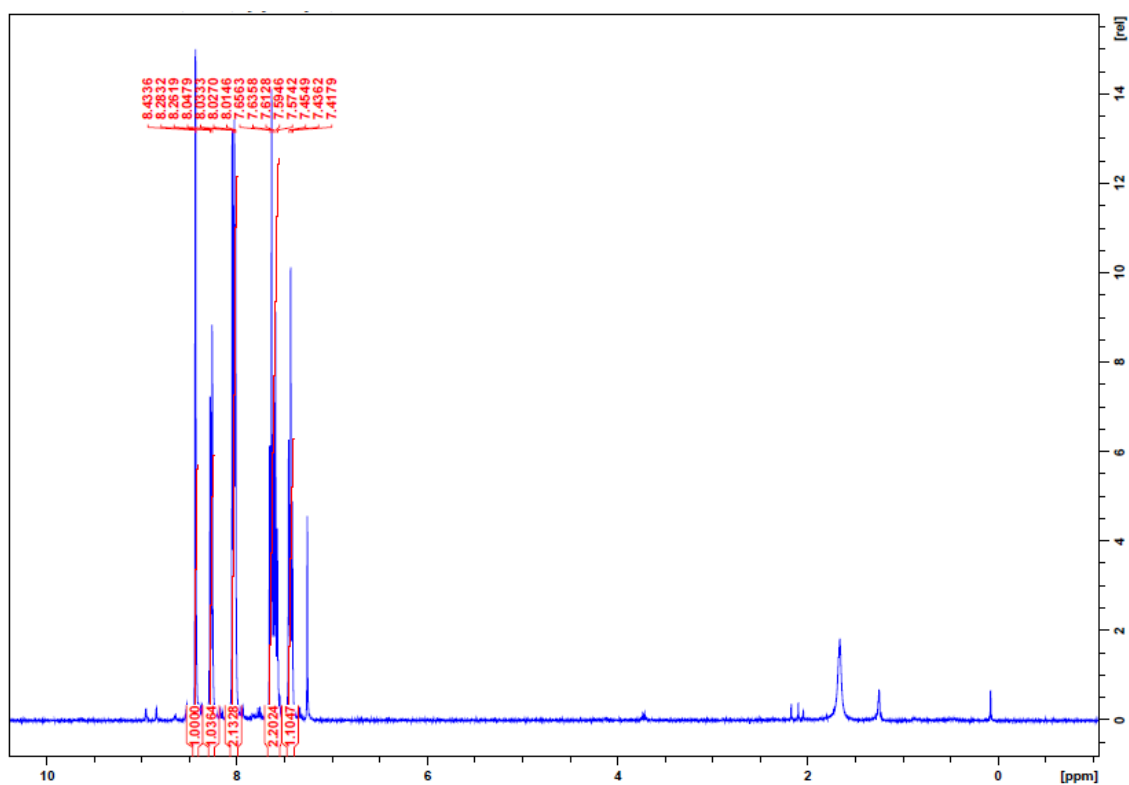
**Espectro 7:** Espectro de ESI-MS de alta resolução de 2-nitrofluoreno (1.2).



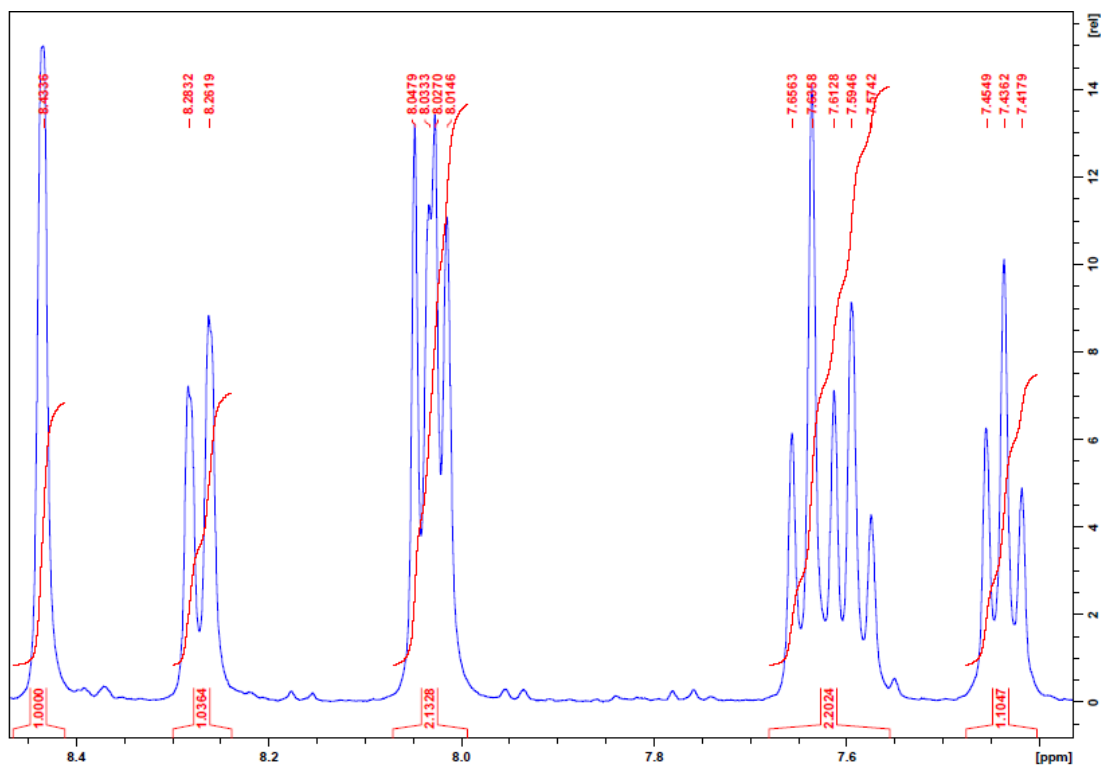
**Espectro 8:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para Dibenzofurano (2.1).



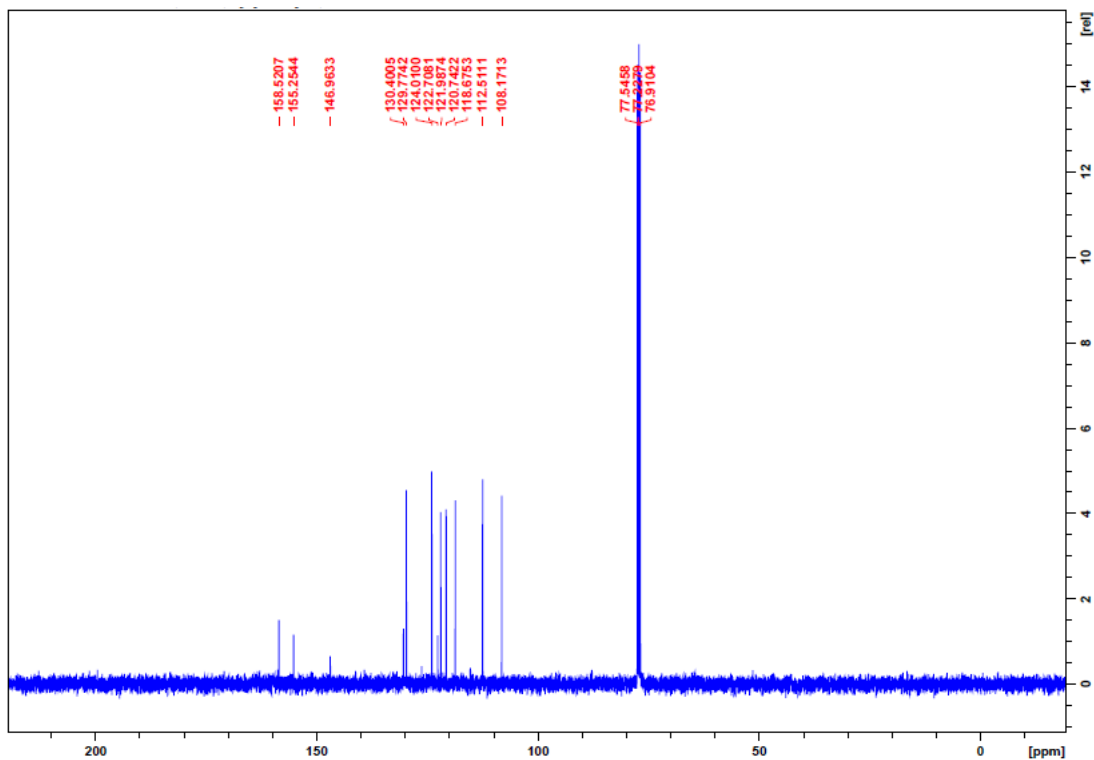
**Espectro 9:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-nitrodibenzofurano (2.2).



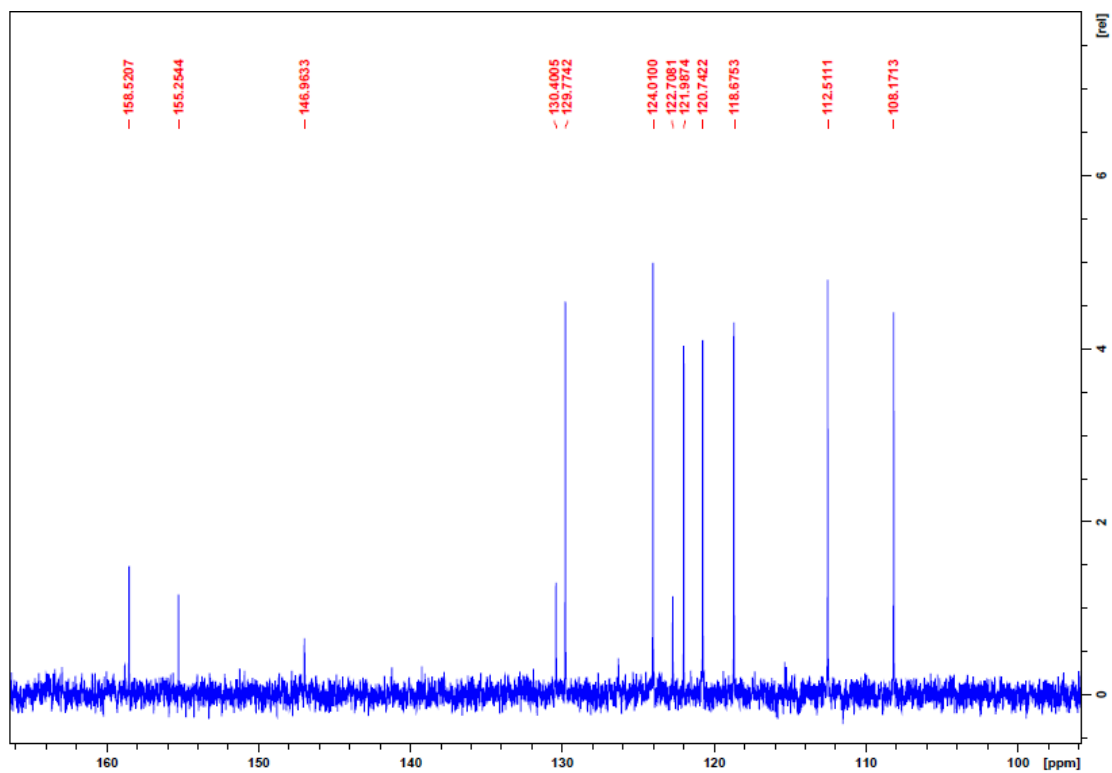
**Espectro 10:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de 2-nitrodibenzofurano (2.2)



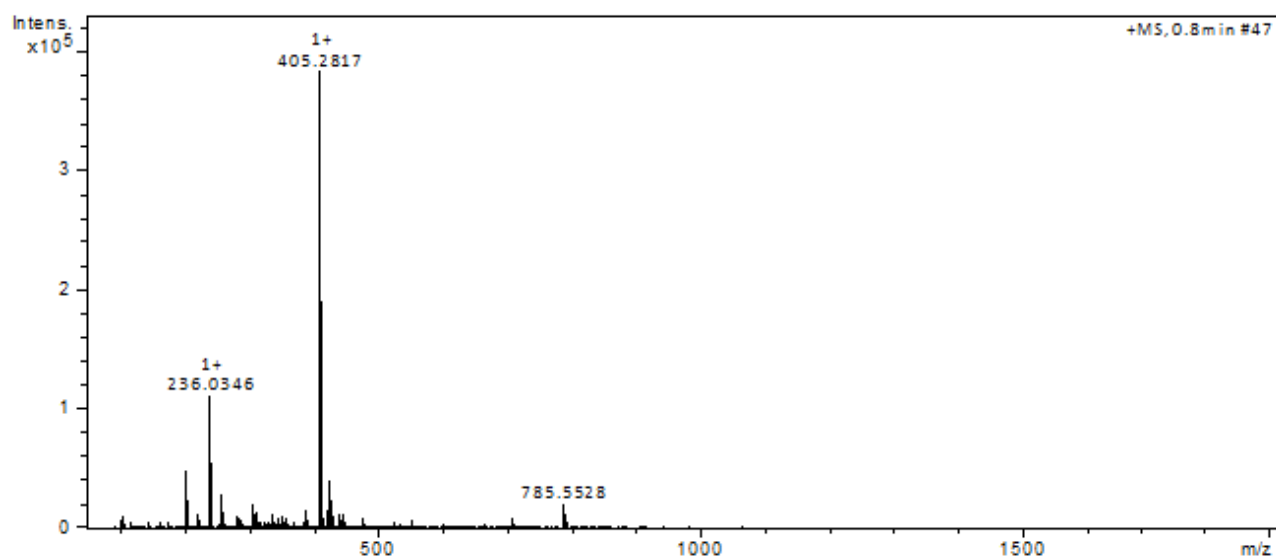
**Espectro 11:** Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 2-nitrodibenzofurano (2.2)



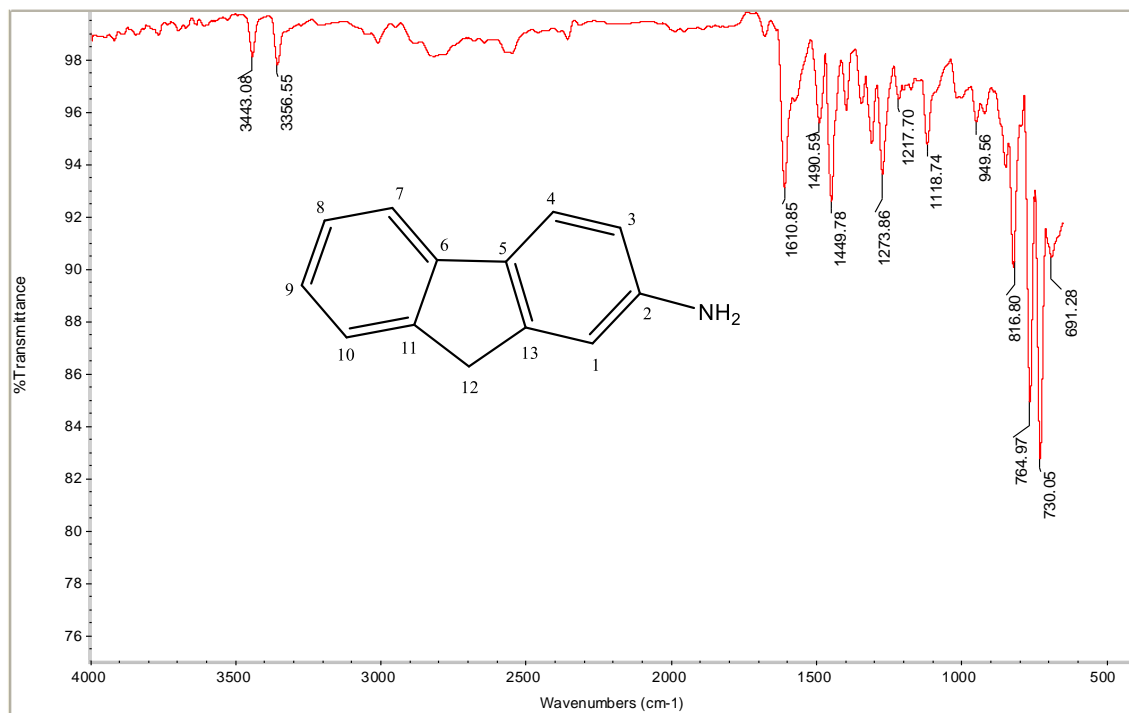
**Espectro 12:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 2-nitrodibenzofurano (2.2)



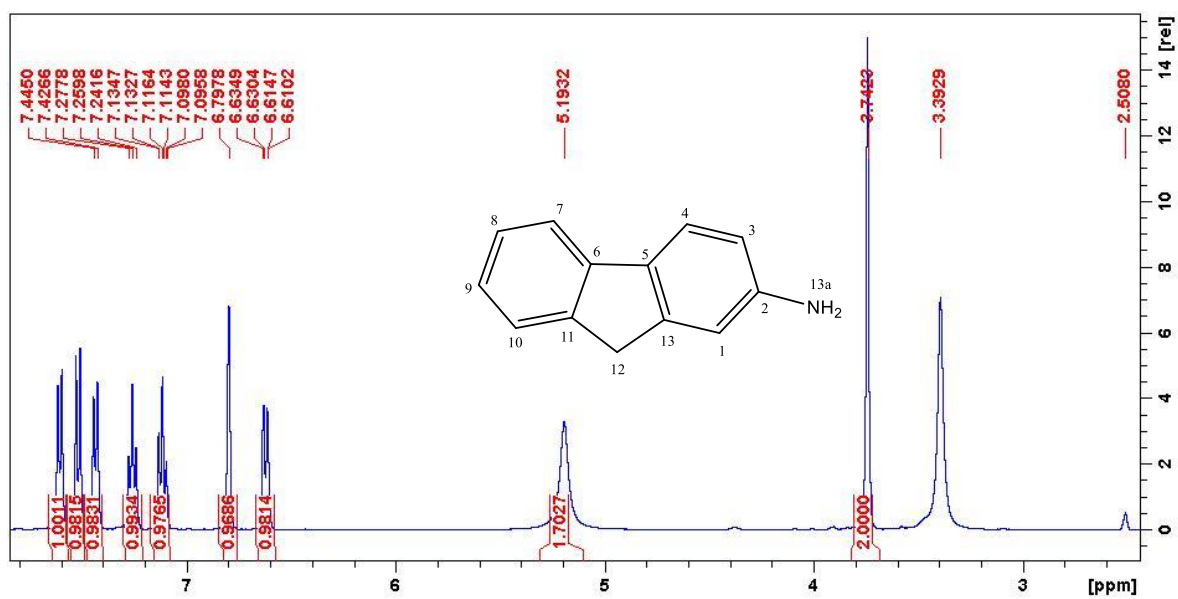
**Espectro 13:** Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 2-nitrodibenzofurano (2.2)



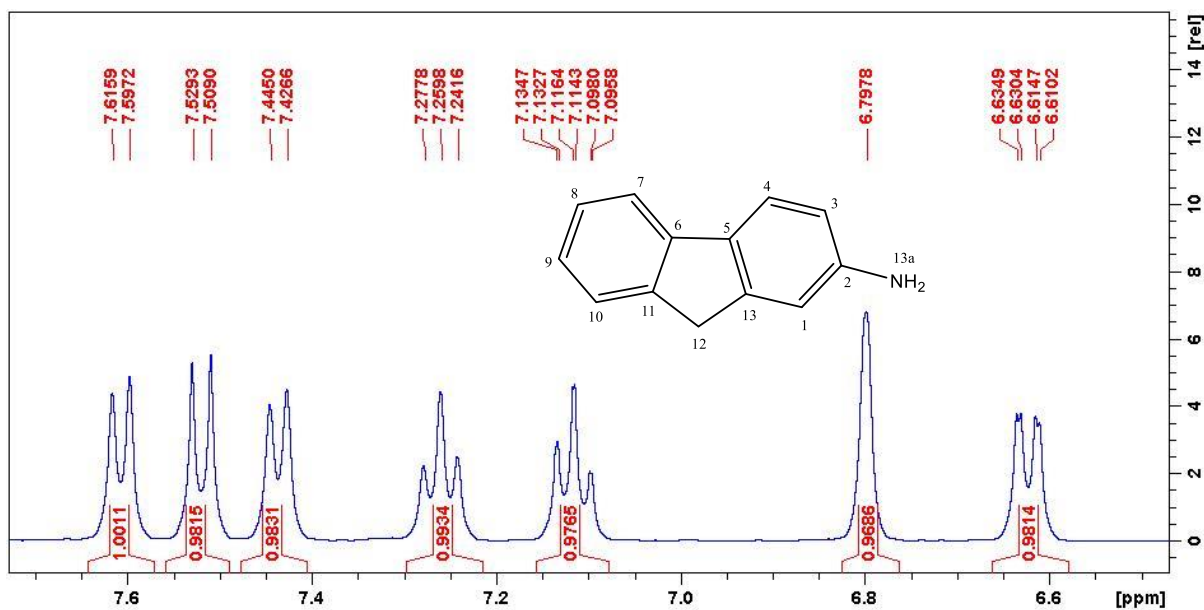
**Espectro 14:** Espectro de ESI-MS de alta resolução de 2-nitrodibenzofurano (2.2).



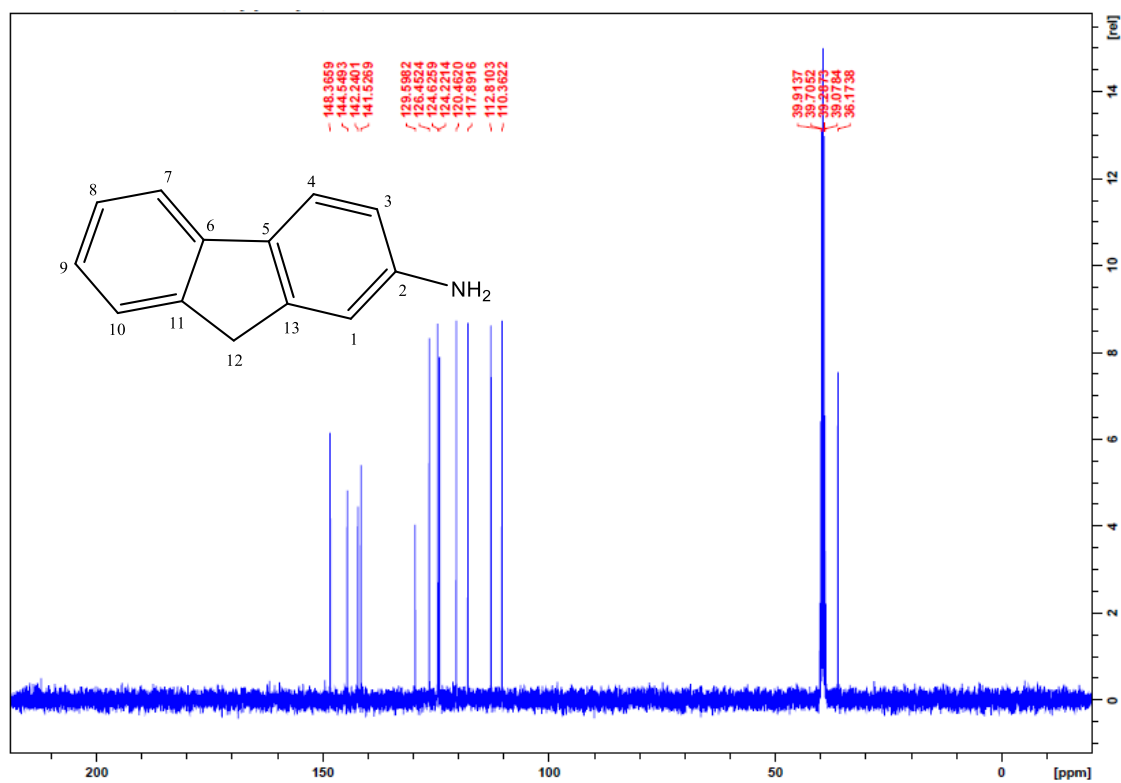
**Espectro 15:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-aminofluoreno (**1**).



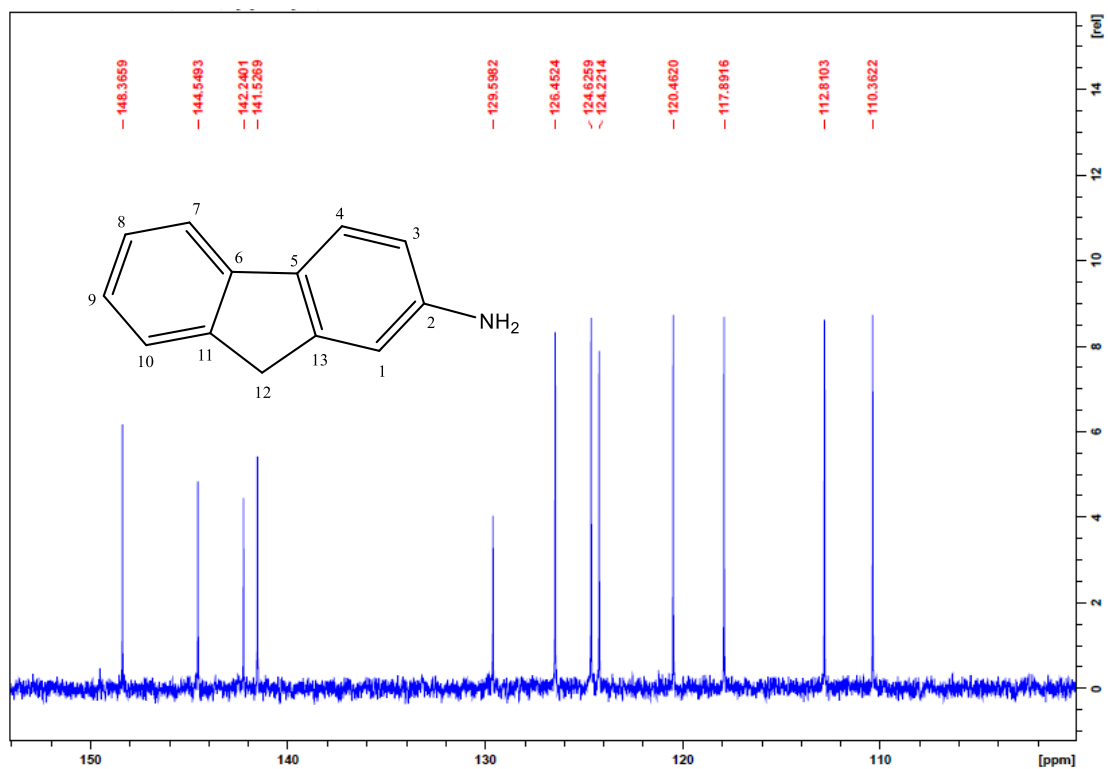
**Espectro 16:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 2-aminofluoreno (**1**)



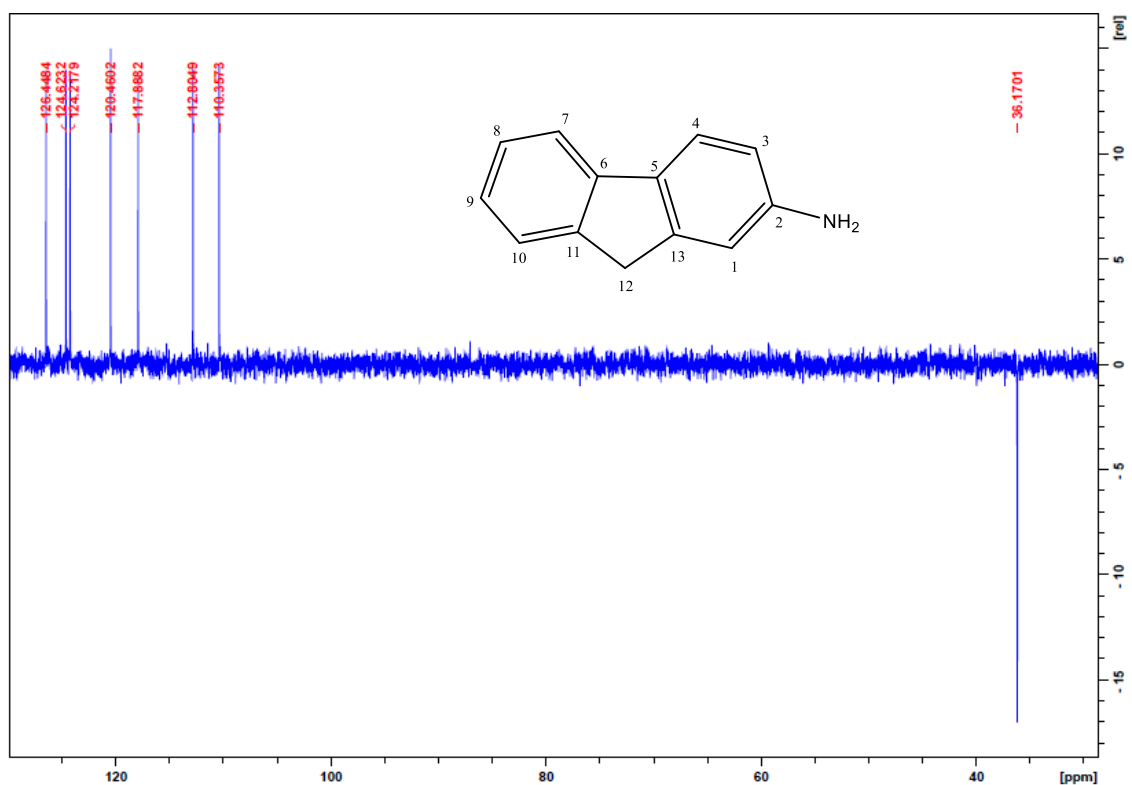
Espectro 17: Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup>H de 2-aminofluoreno (1)



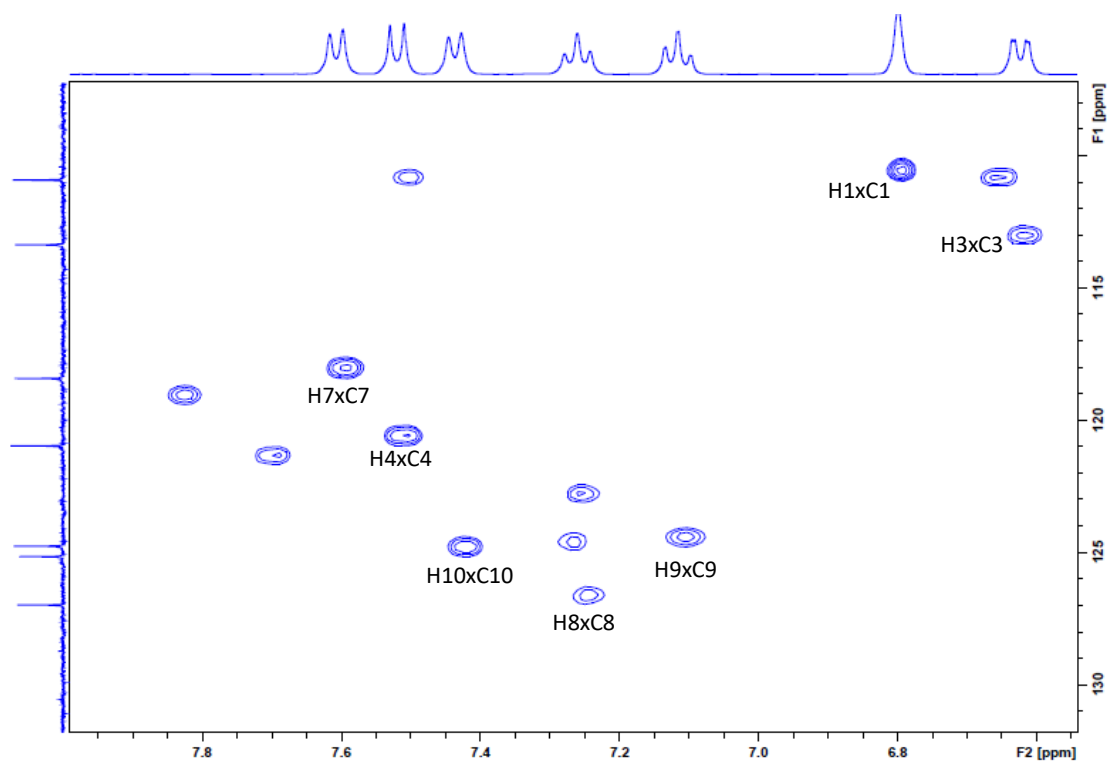
Espectro 18: Espectro de RMN <sup>13</sup>C do 2-aminofluoreno (1).



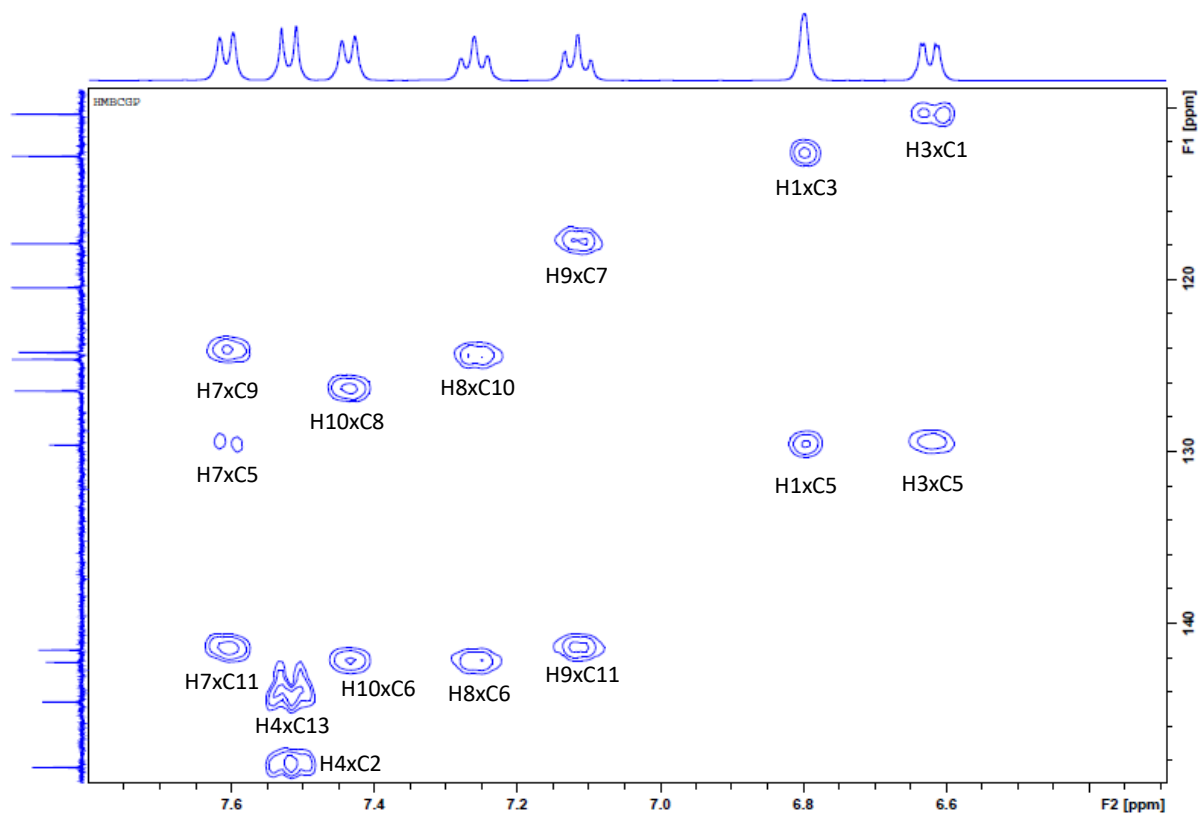
**Espectro 19:** Expansão do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 2-aminofluoreno (1)



**Sub-espectro 1:** Sub-espectro de DEPT de 2-aminofluoreno (1).

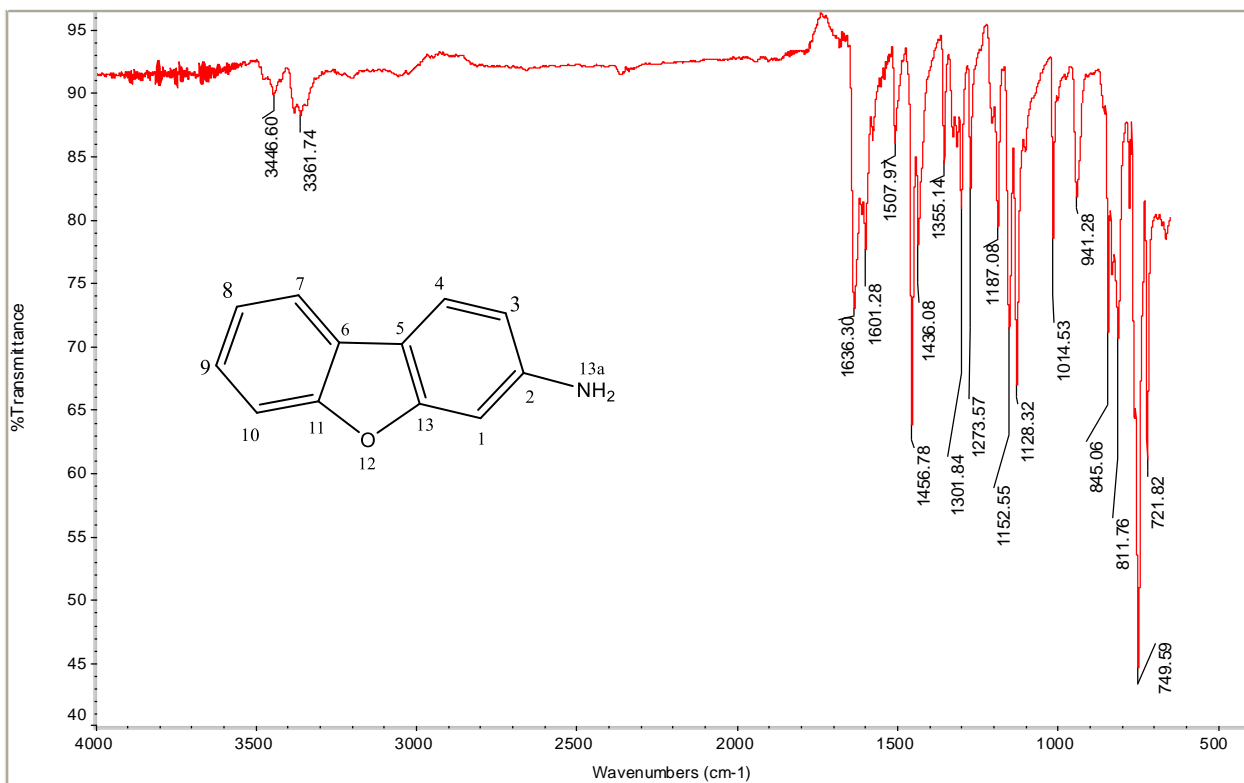


**Espectro 20:** Espectro de HMQC 2-amino fluoreno (1)

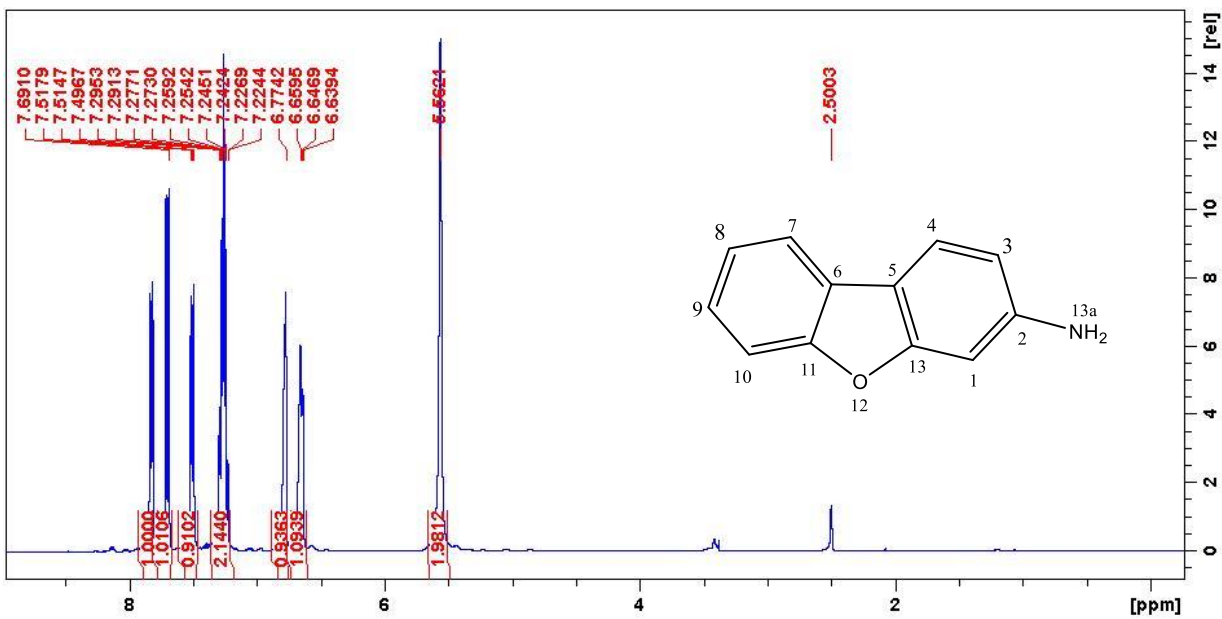


**Espectro 21:** Espectro de HMBC 2-amino fluoreno (1)

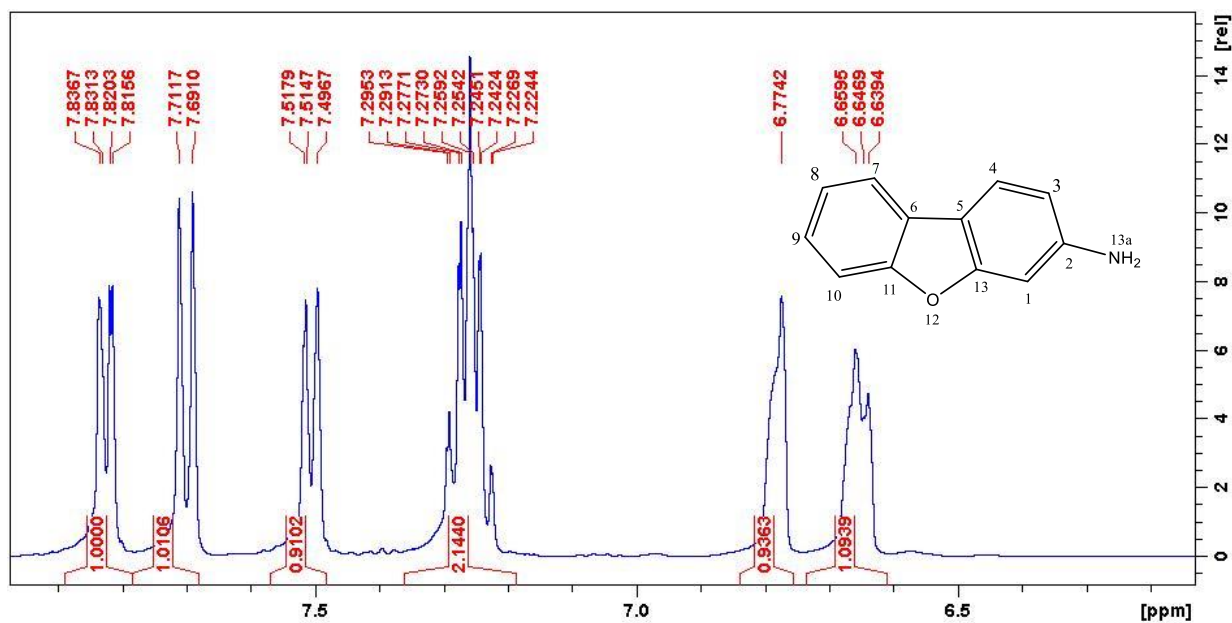




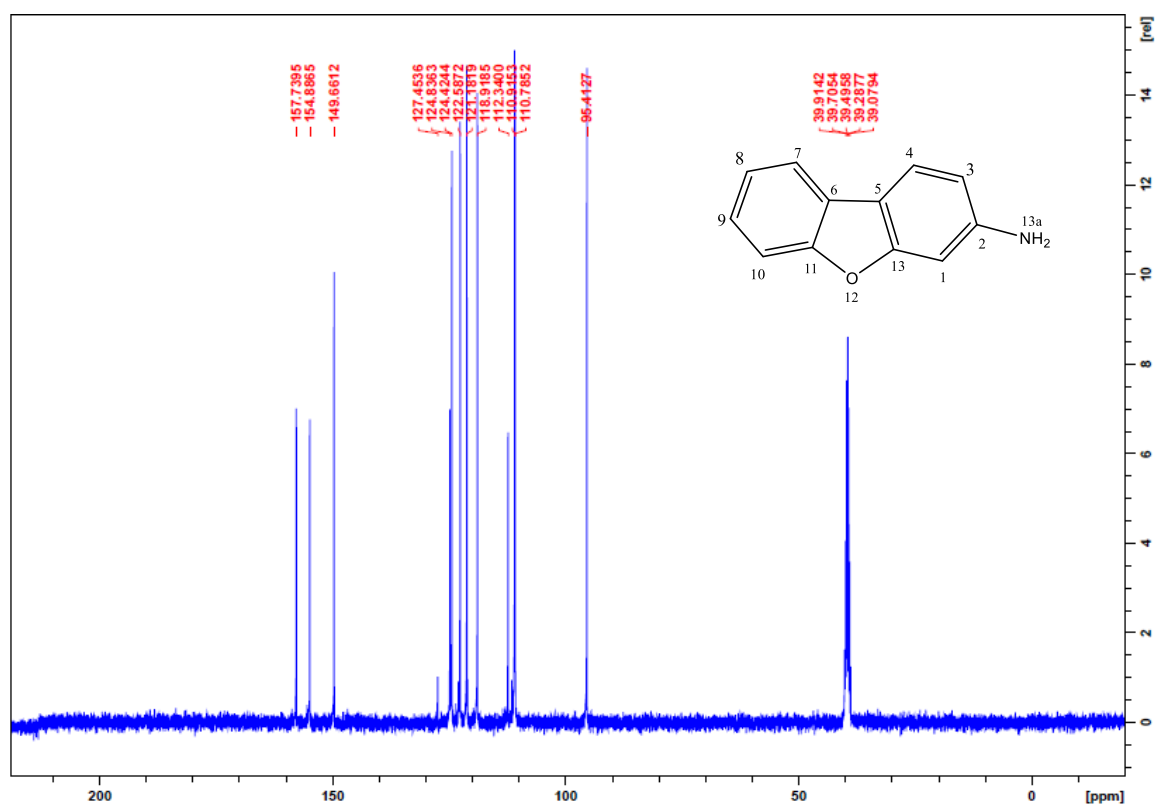
Espectro 22: Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-aminodibenzofurano (2).



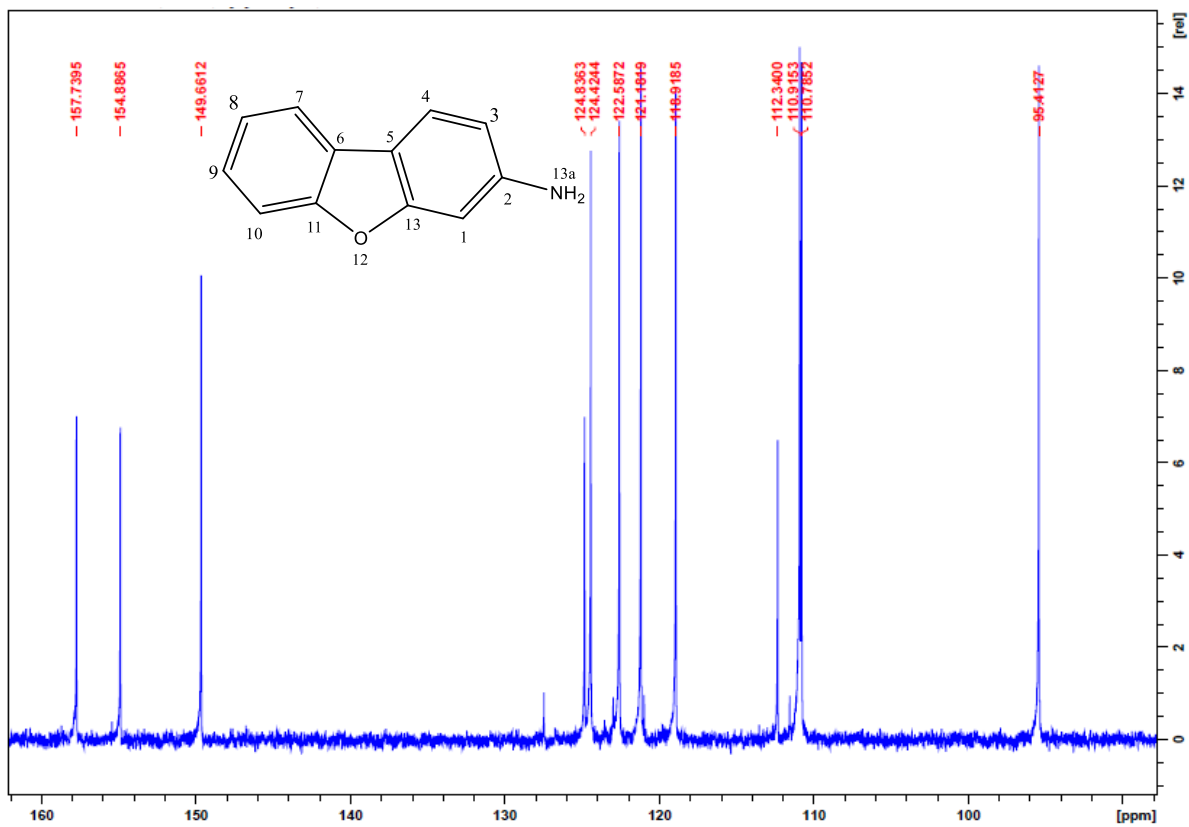
Espectro 23: Espectros de RMN <sup>1</sup>H 2-aminodibenzofurano (2).



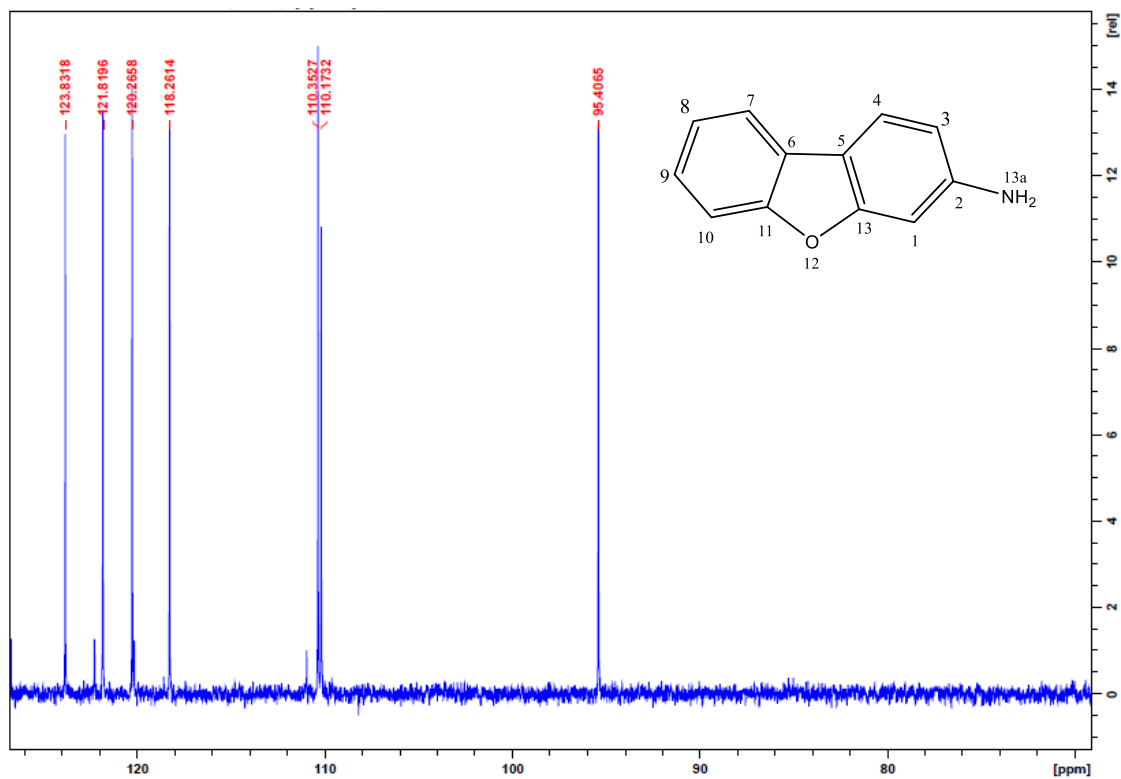
Espectro 24: Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup>H 2-aminodibenzofurano (2)



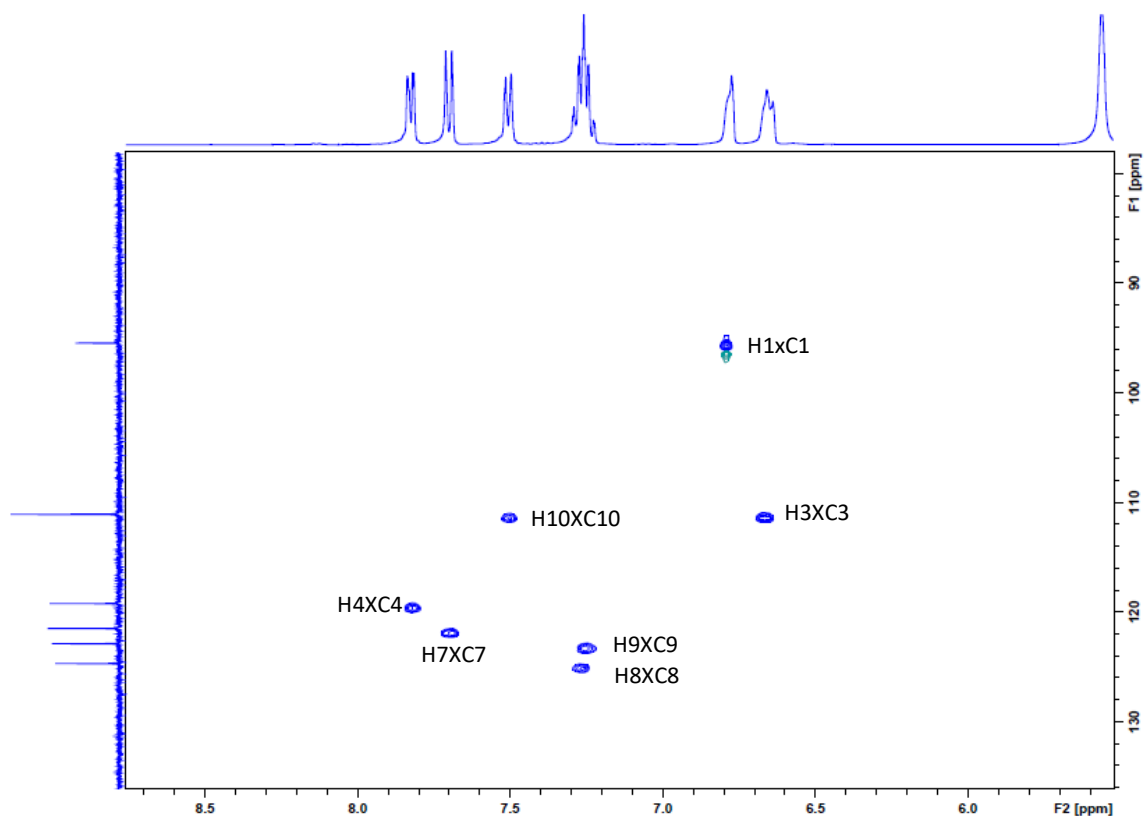
Espectro 25: Espectro de RMN <sup>13</sup>C 2-aminodibenzofurano (2).



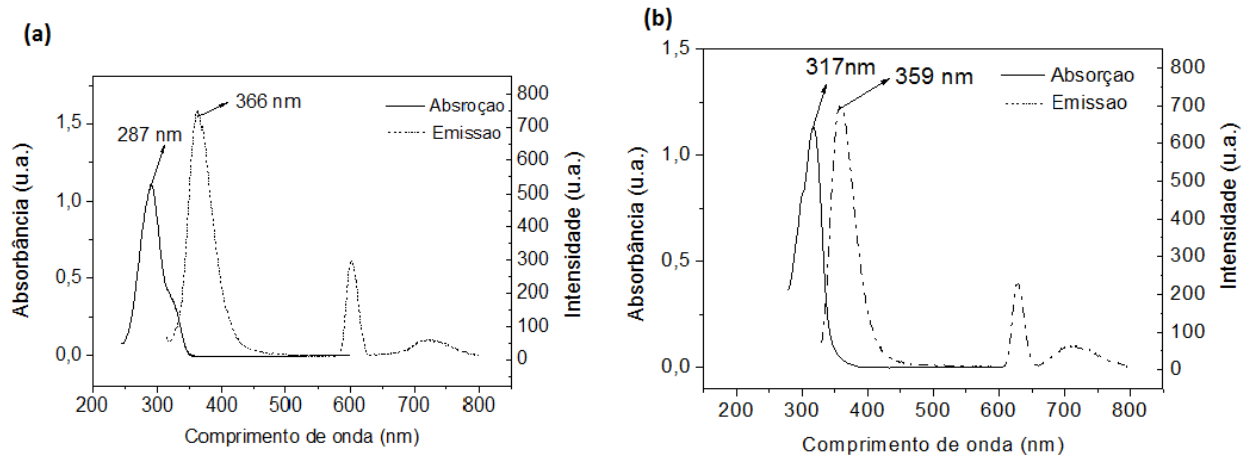
**Espectro 26:** Expansão do espectro de RMN <sup>13</sup>C 2-aminodibenzofurano (2)



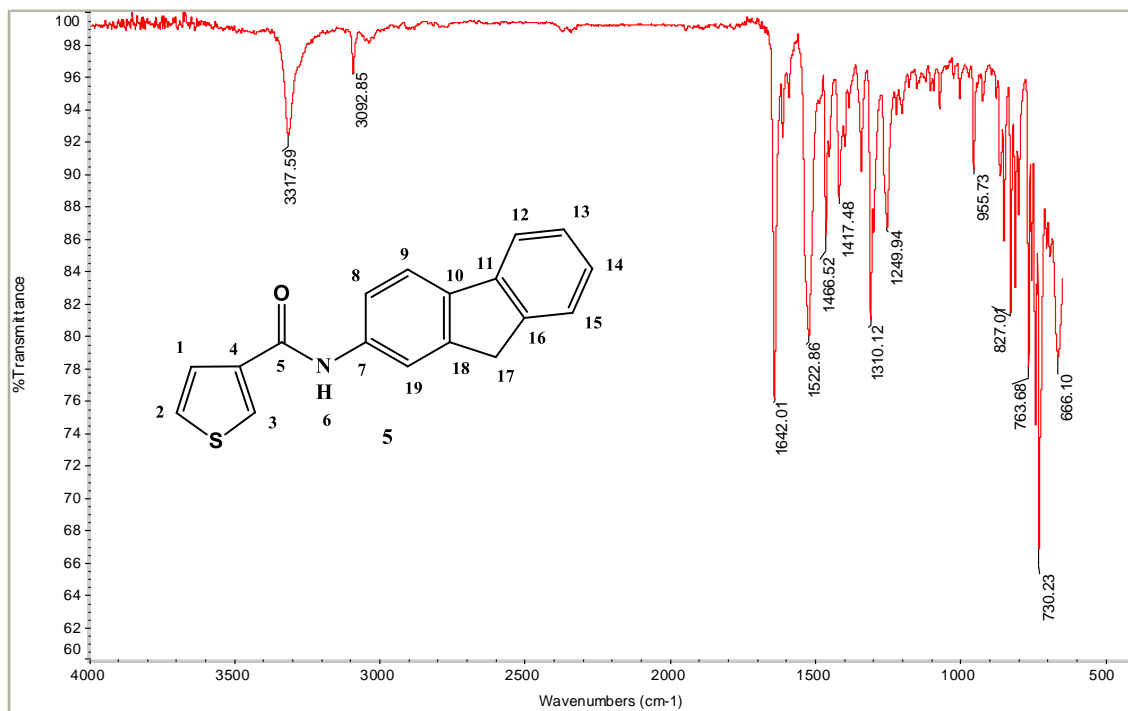
**Sub-espectro 2:** Sub-espectro de DEPT 2-aminodibenzofurano (2).



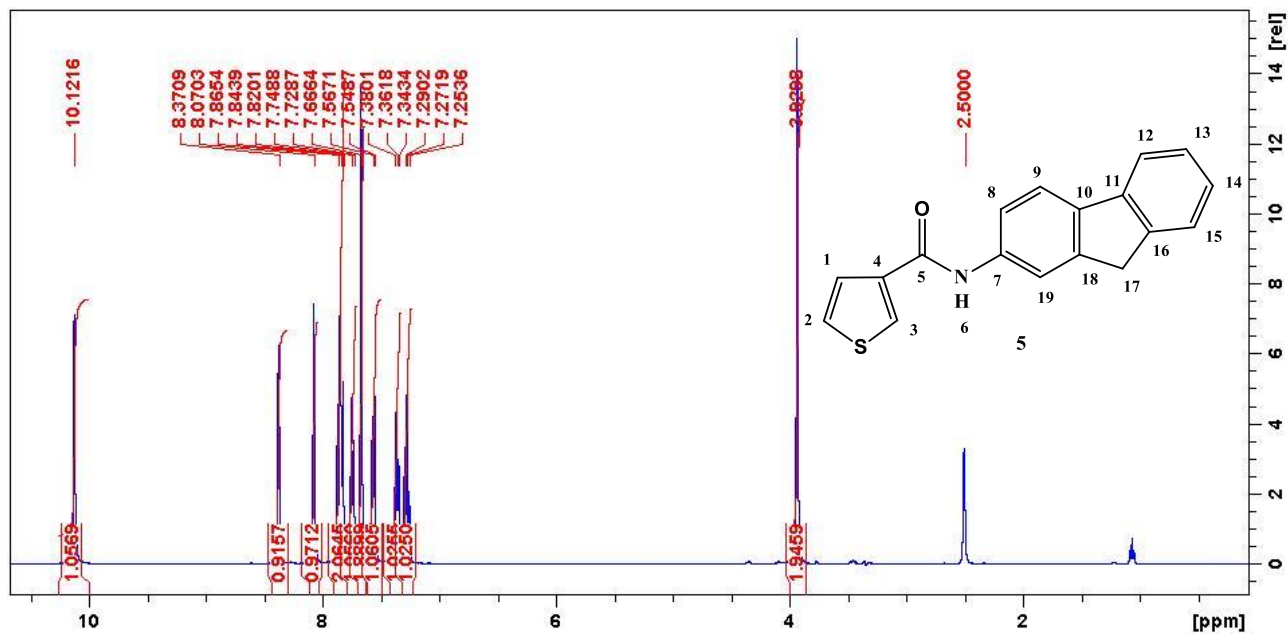
**Espectro 27:** Espectro de HMQC 2-amino dibenzofurano (2)



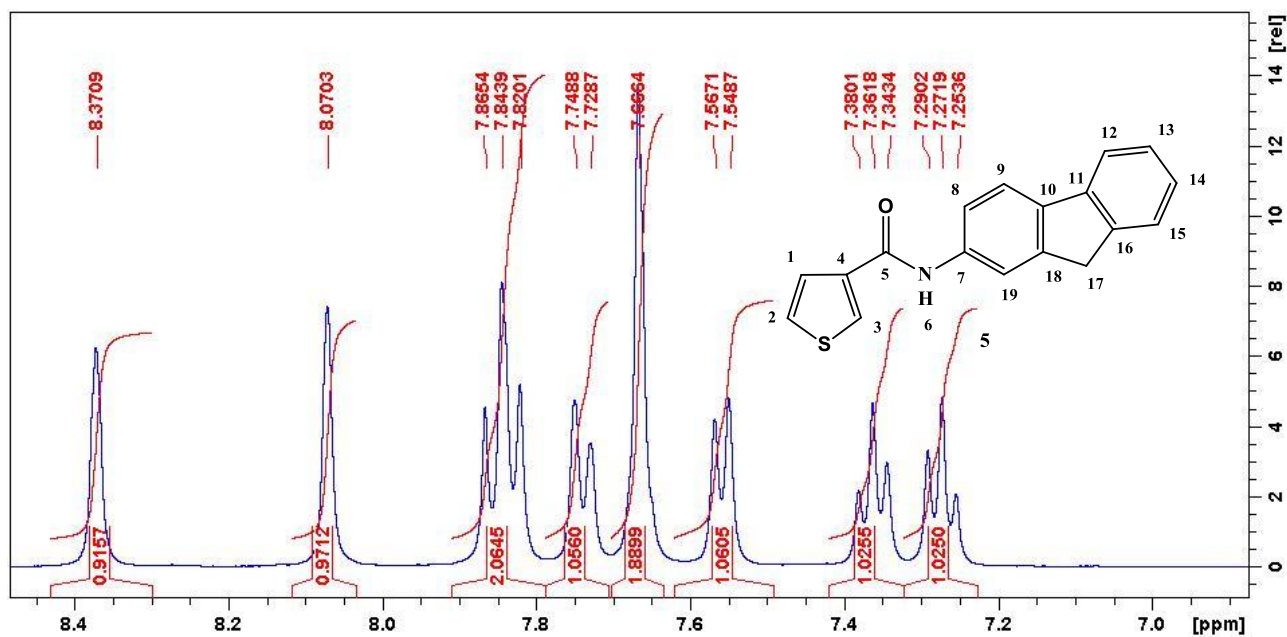
**Espectro 28:** Espectros de UV-VIS e Fluorescência para (a) 2-aminofluoreno (1) (b) 2-aminodibenzofurano (2).



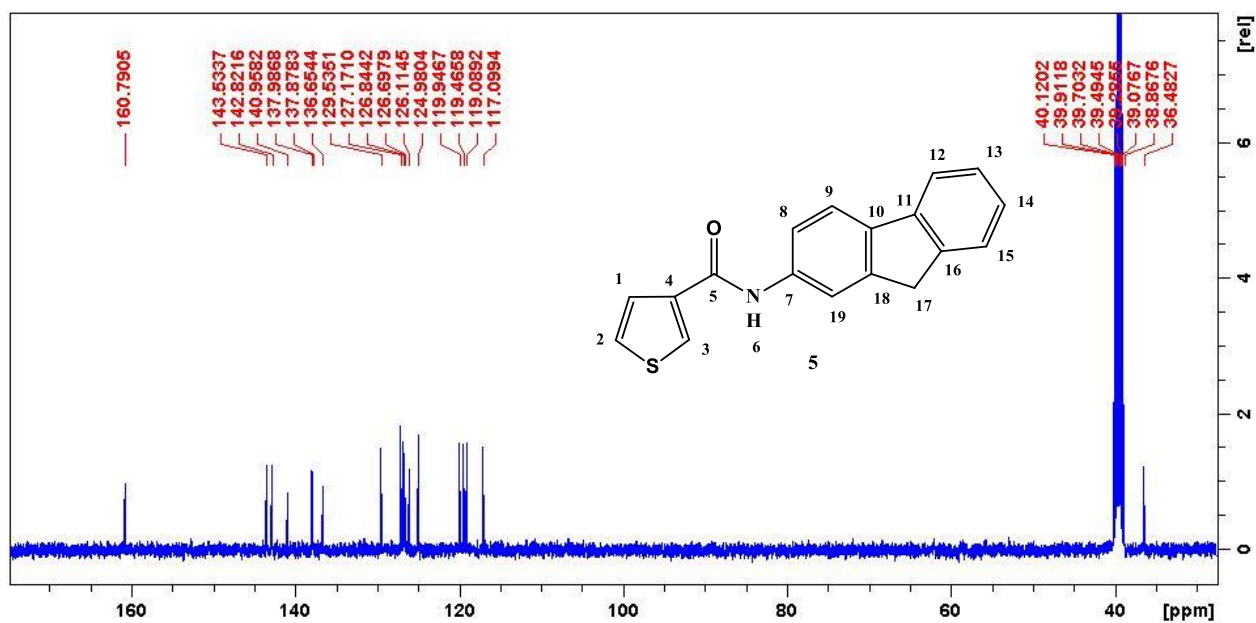
**Espectro 29:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



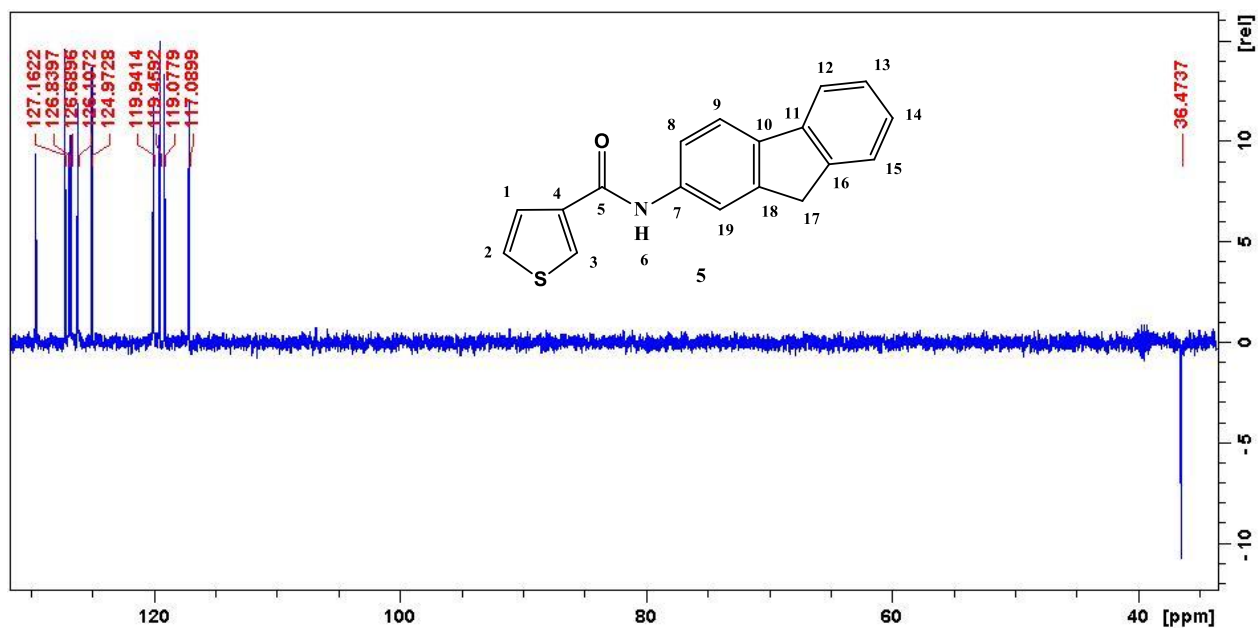
**Espectro 30:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



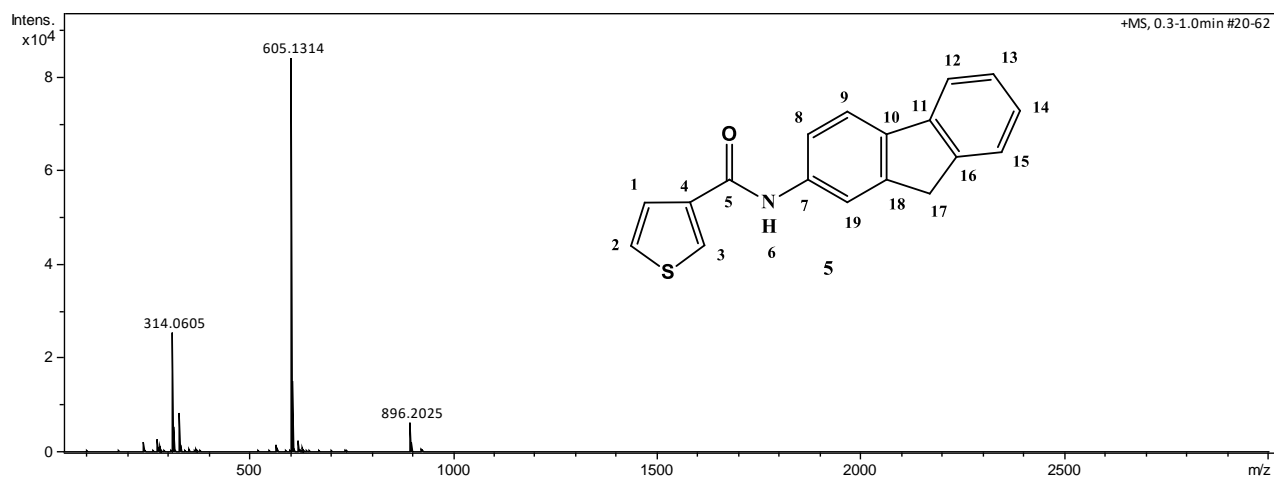
Espectro 31: Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup>H de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



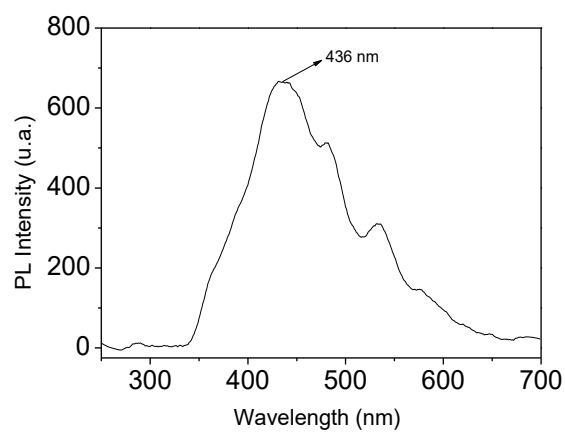
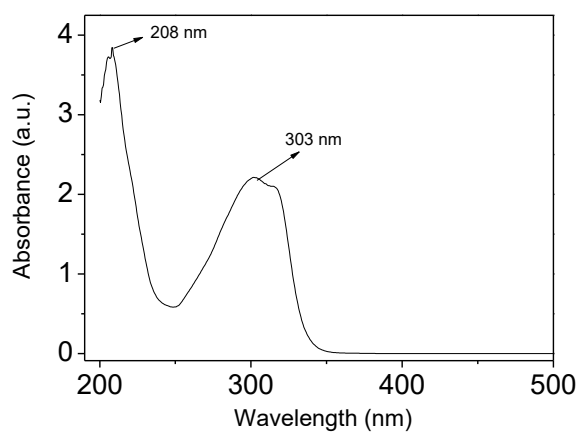
Espectro 32: Espectro de RMN <sup>13</sup>C de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



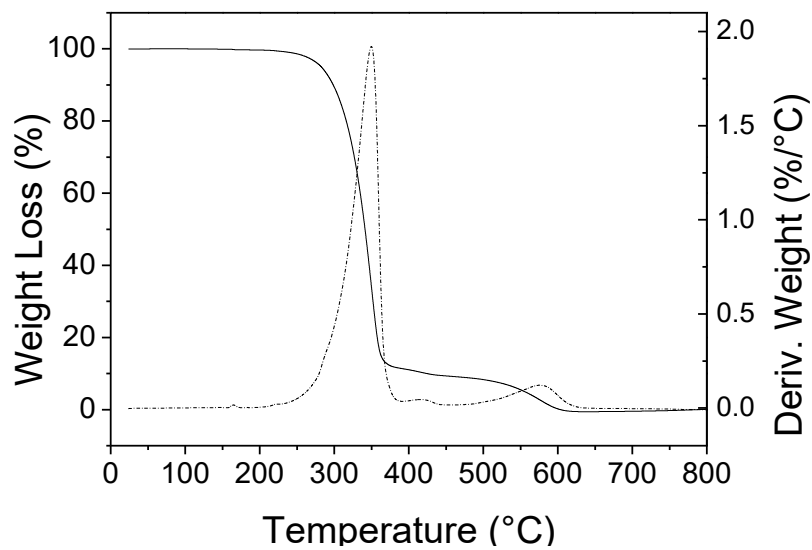
Sub-espectro 3: Sub-espectro de DEPT de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



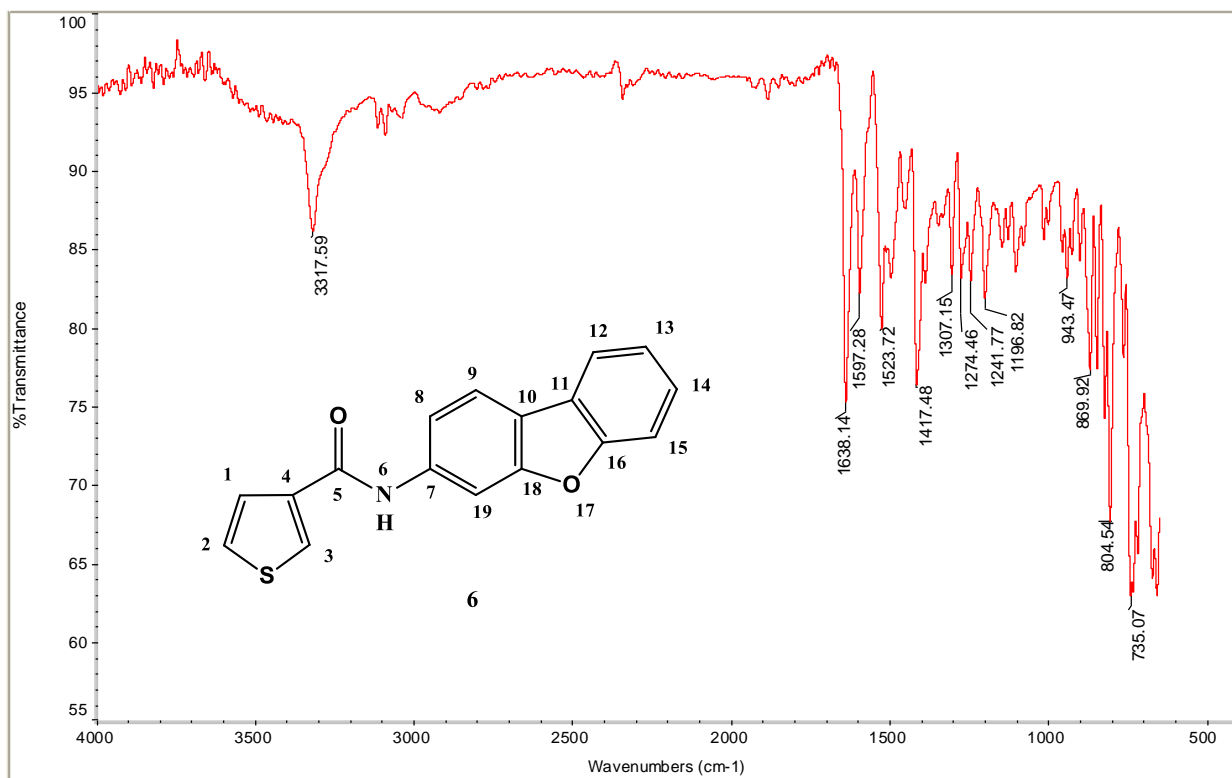
Espectro 33: Espectro de ESI-MS de alta resolução de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)



Espectro 34: Espectros de absorção e emissão de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5) em solução de DMSO ( $C = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$ )

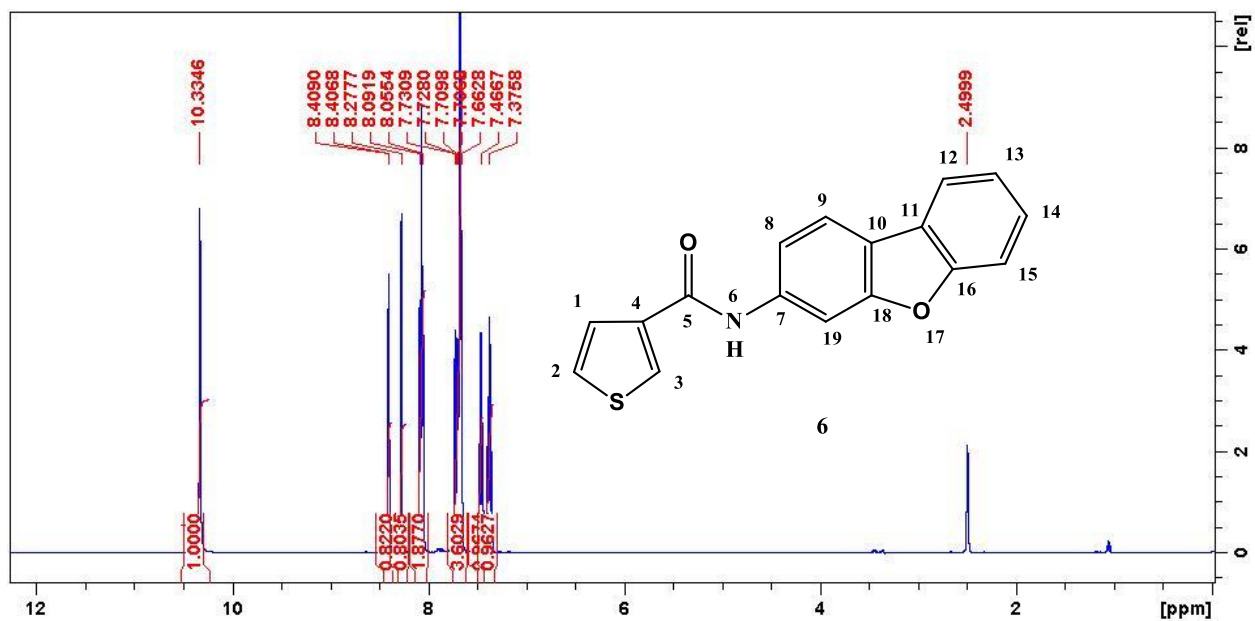


**Espectro 35:** Curvas de TG-DTG de 2-fluoreno-3-tiofenocarboxamida (5)

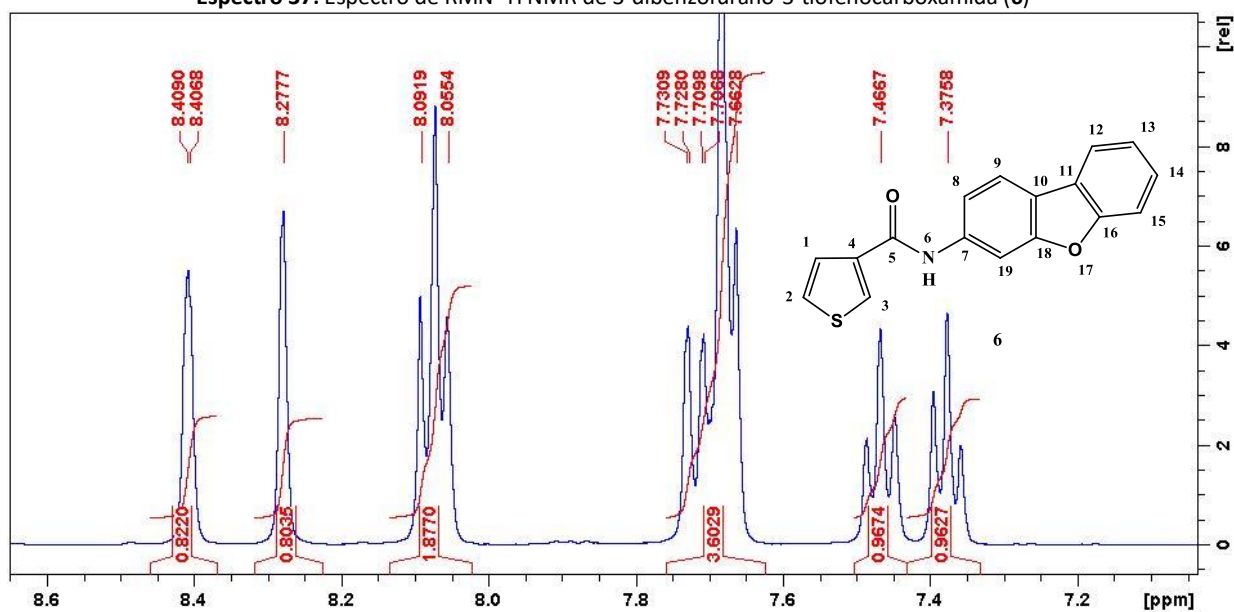


**Espectro 36:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6)

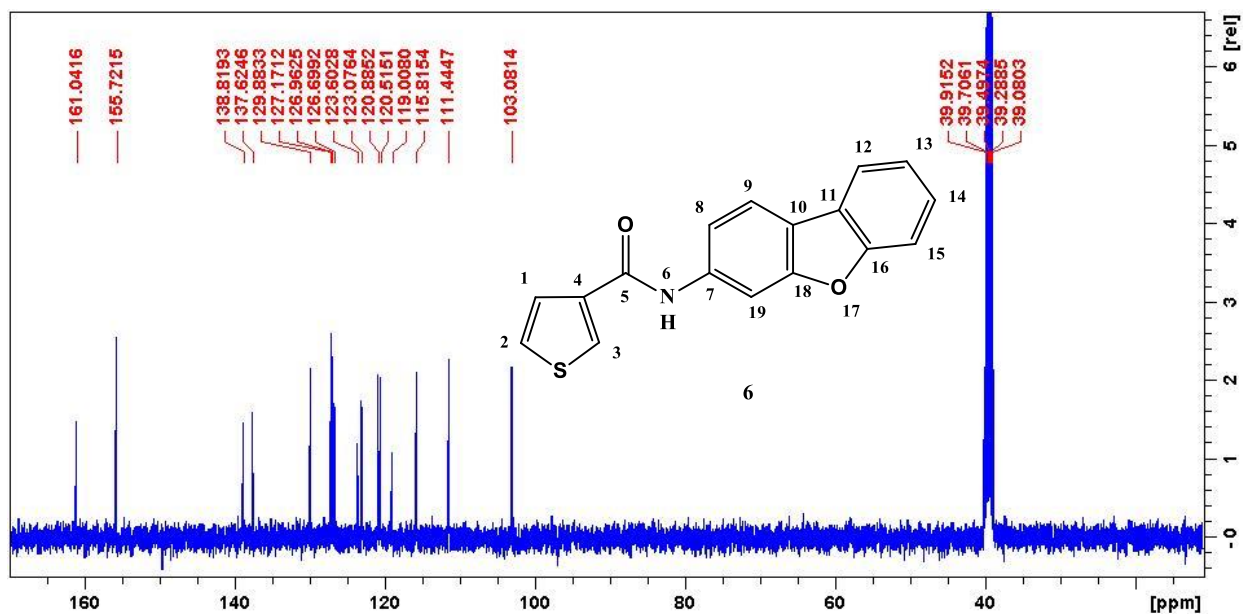




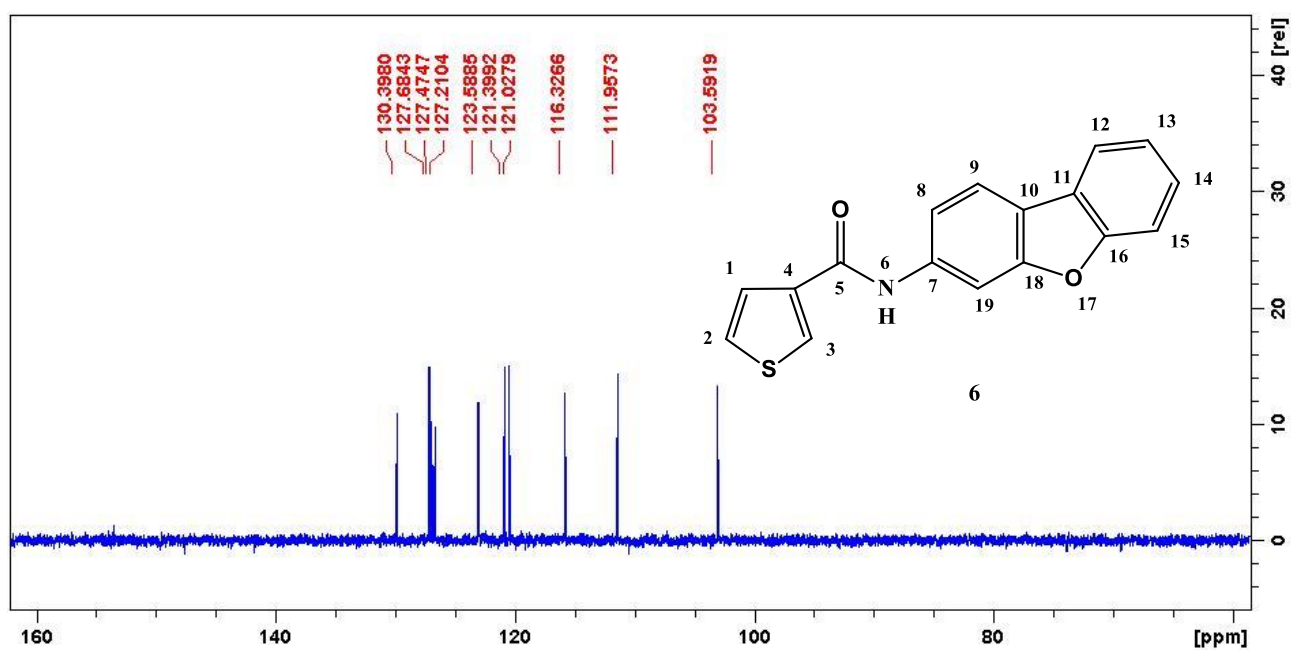
Espectro 37: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  NMR de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6)



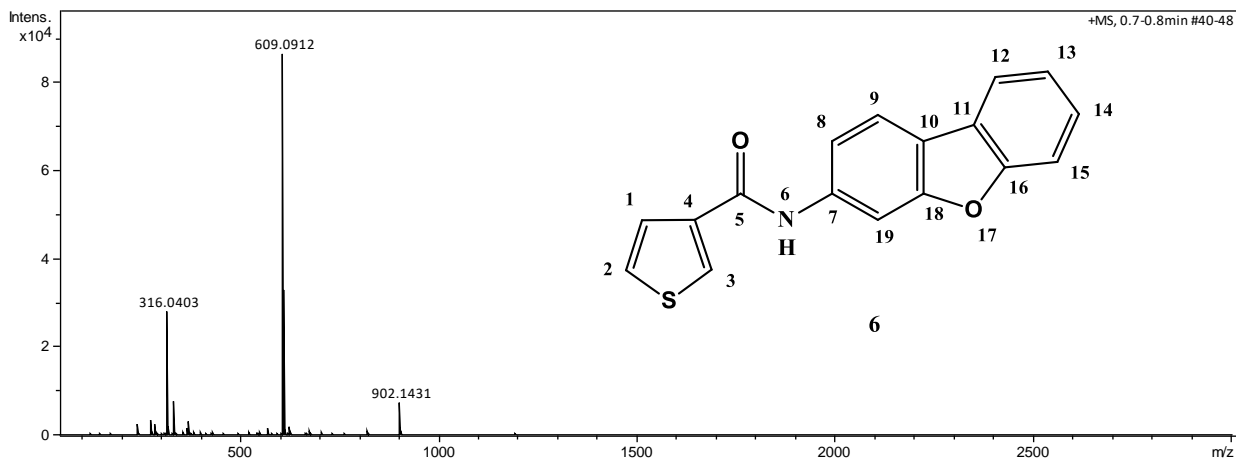
Espectro 38: Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6)



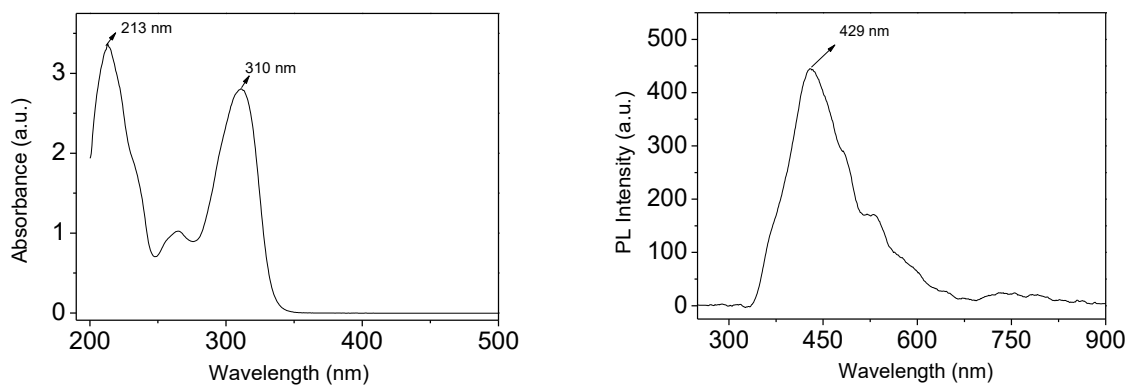
Espectro 39: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6)



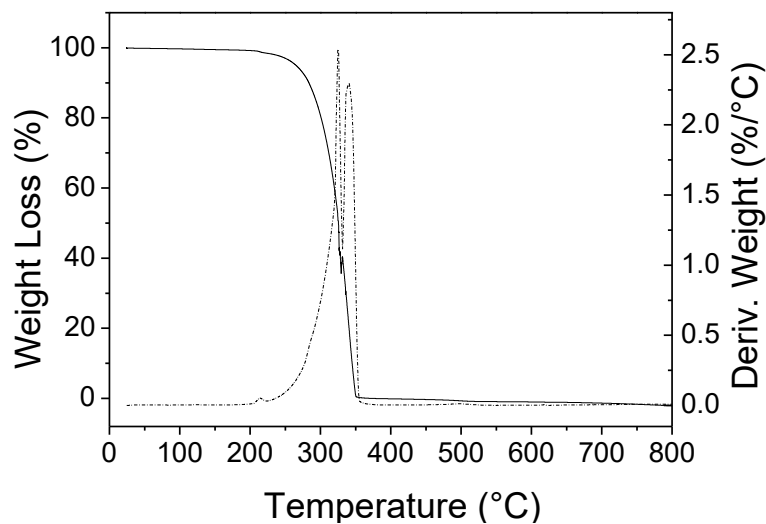
Sub-espectro 4: Sub-espectro de DEPT de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (6)



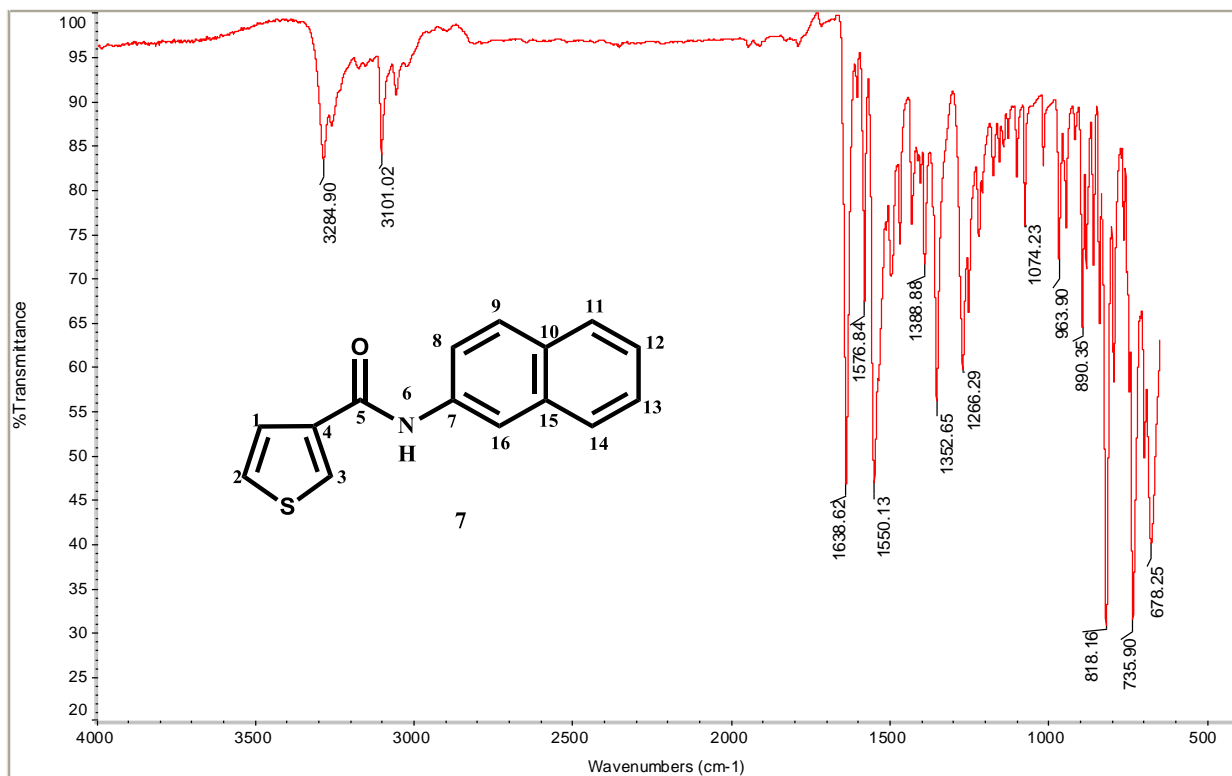
**Espectro 40:** Espectro de ESI-MS de alta resolução de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (**6**)



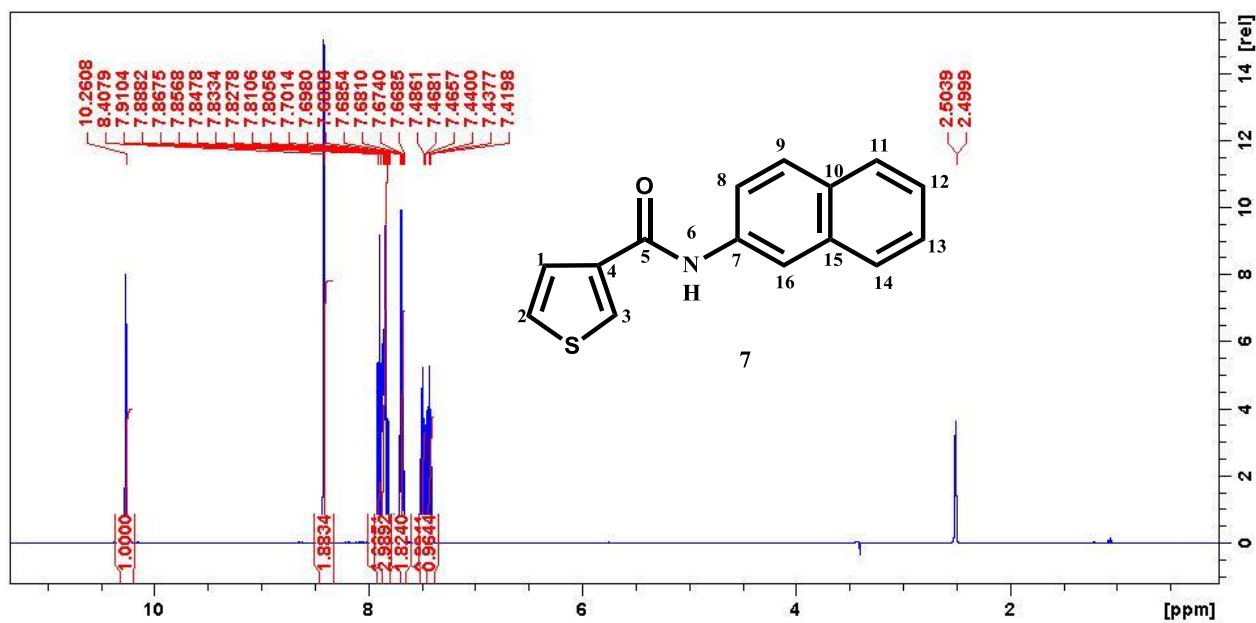
**Espectro 41:** Espectros de absorção e emissão de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (**6**) em solução de DMSO ( $C = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$   $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$ )



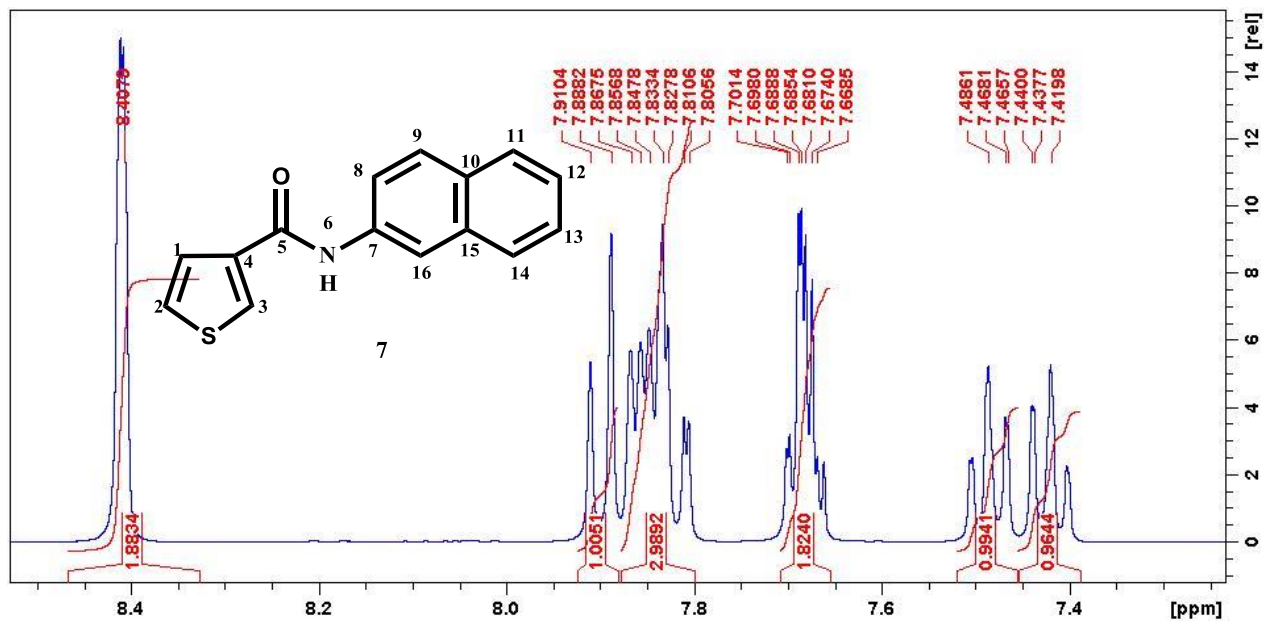
**Espectro 42:** Curvas de TG-DTG de 3-dibenzofurano-3-tiofenocarboxamida (**6**)



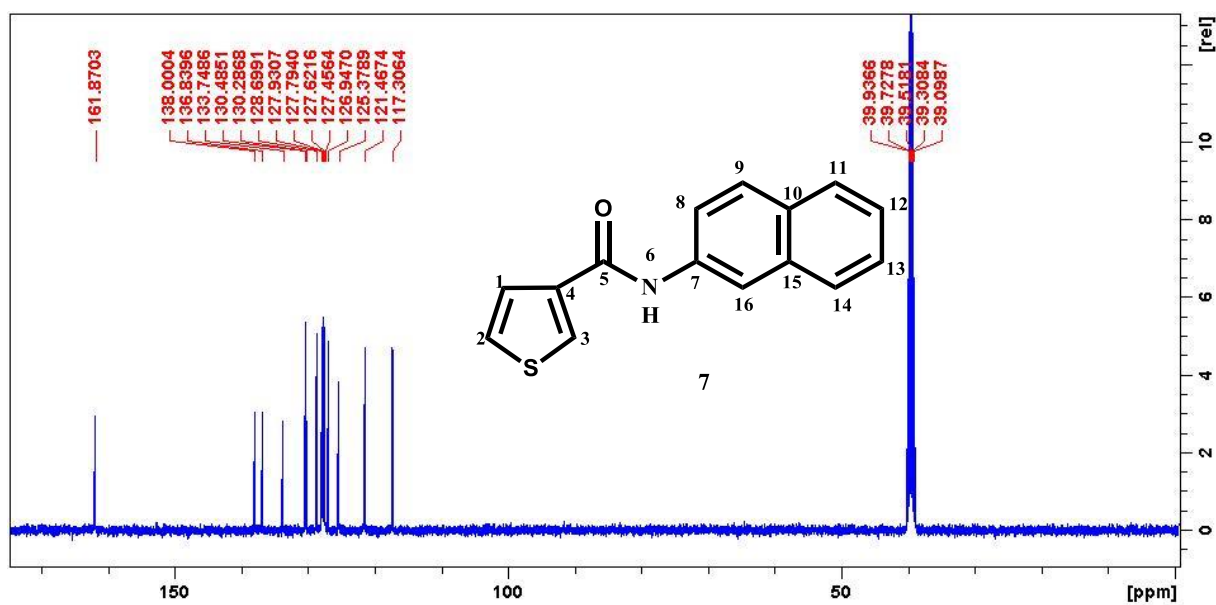
**Espectro 43:** Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



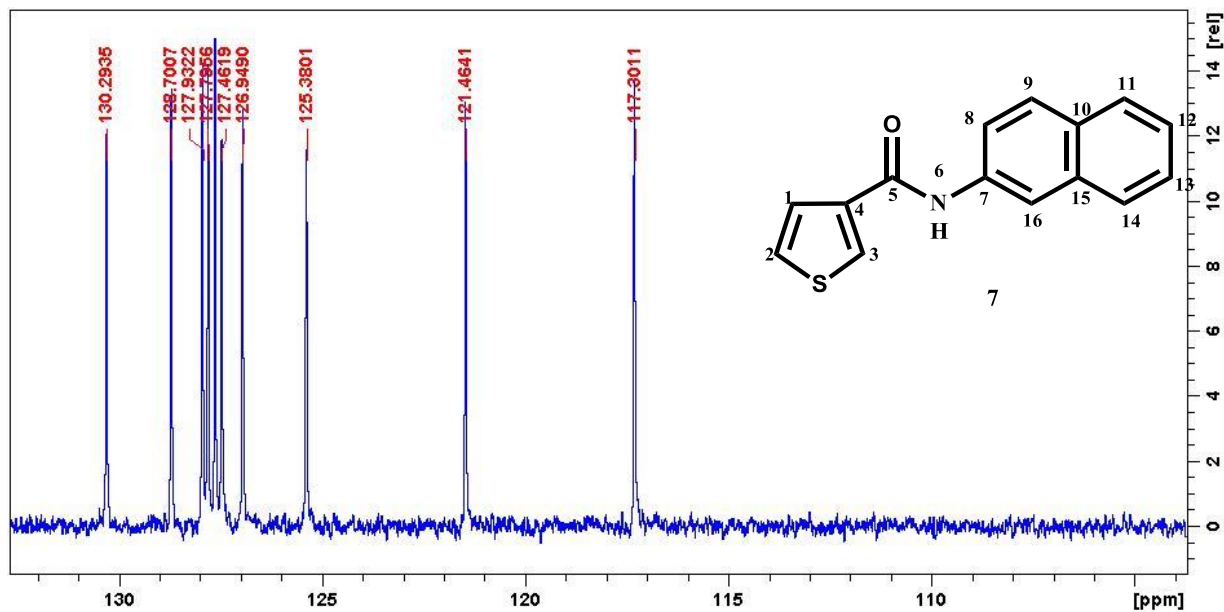
**Espectro 44:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



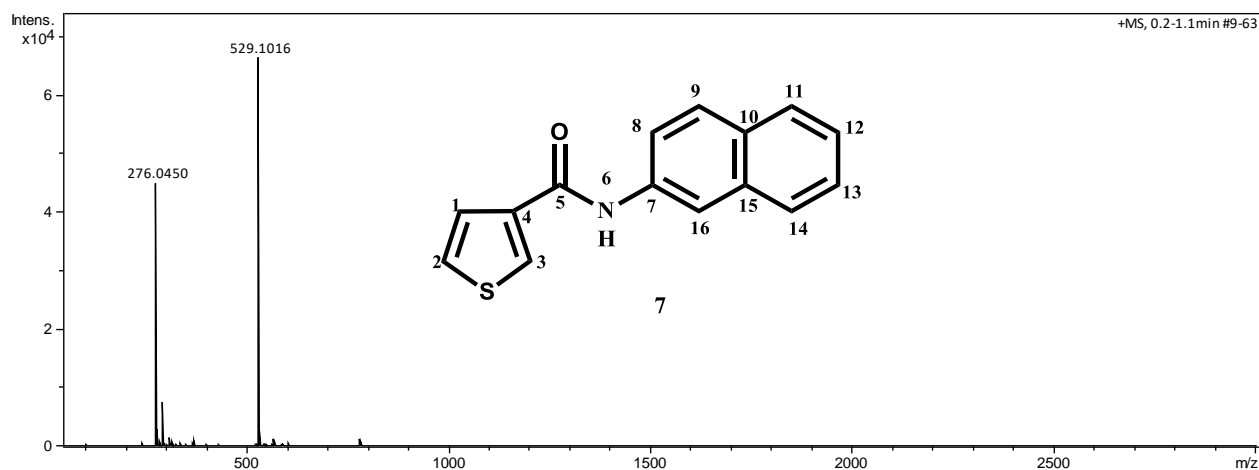
Espectro 45: Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup>H de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



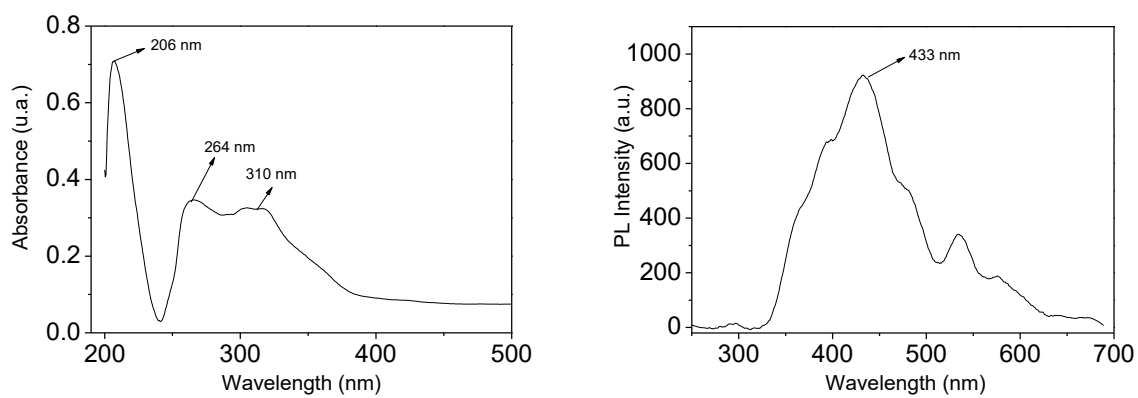
Espectro 46: Espectro de RMN <sup>13</sup>C de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



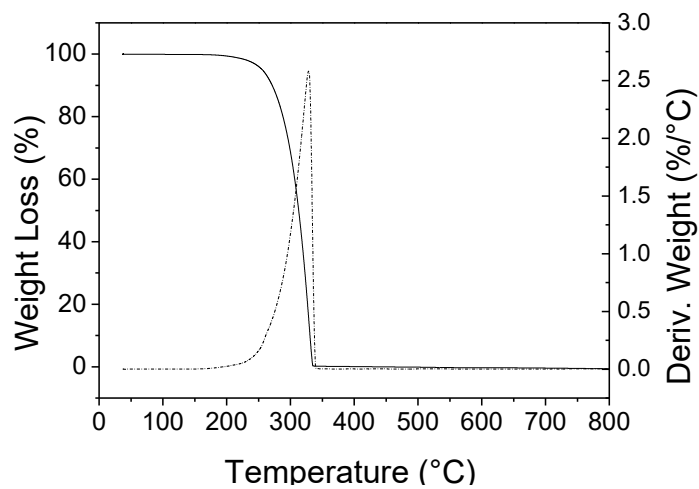
Sub-espectro 5: Sub-espectro de DEPT de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



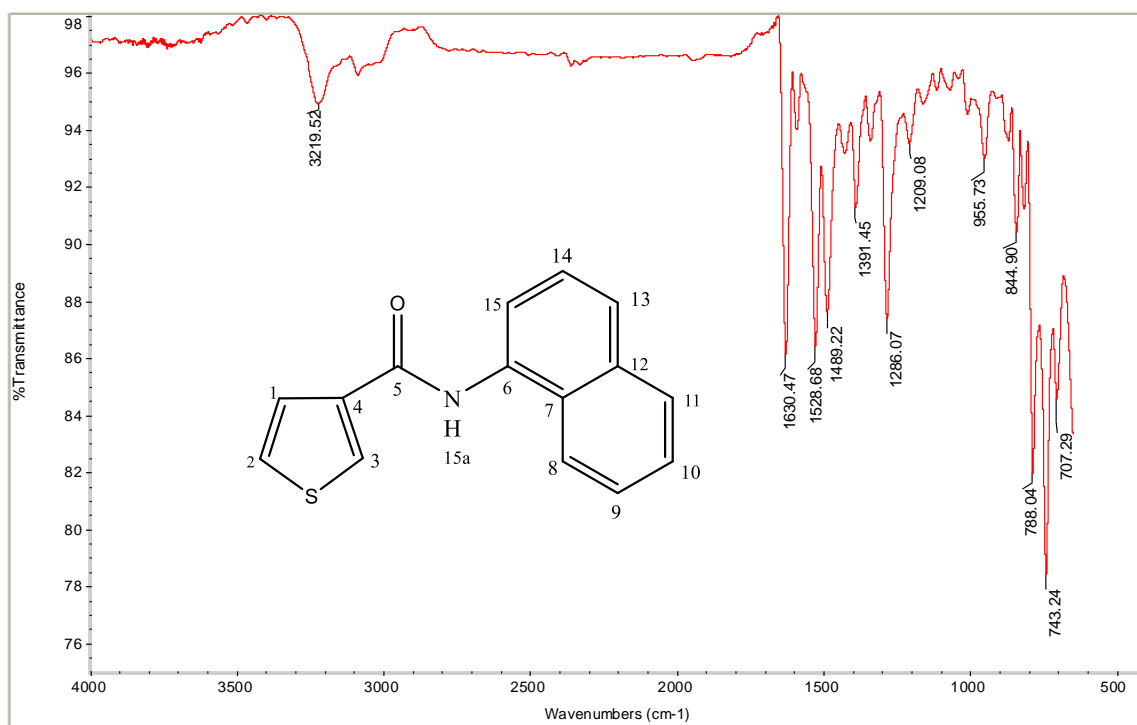
Espectro 47: : Espectro de ESI-MS de alta resolução de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



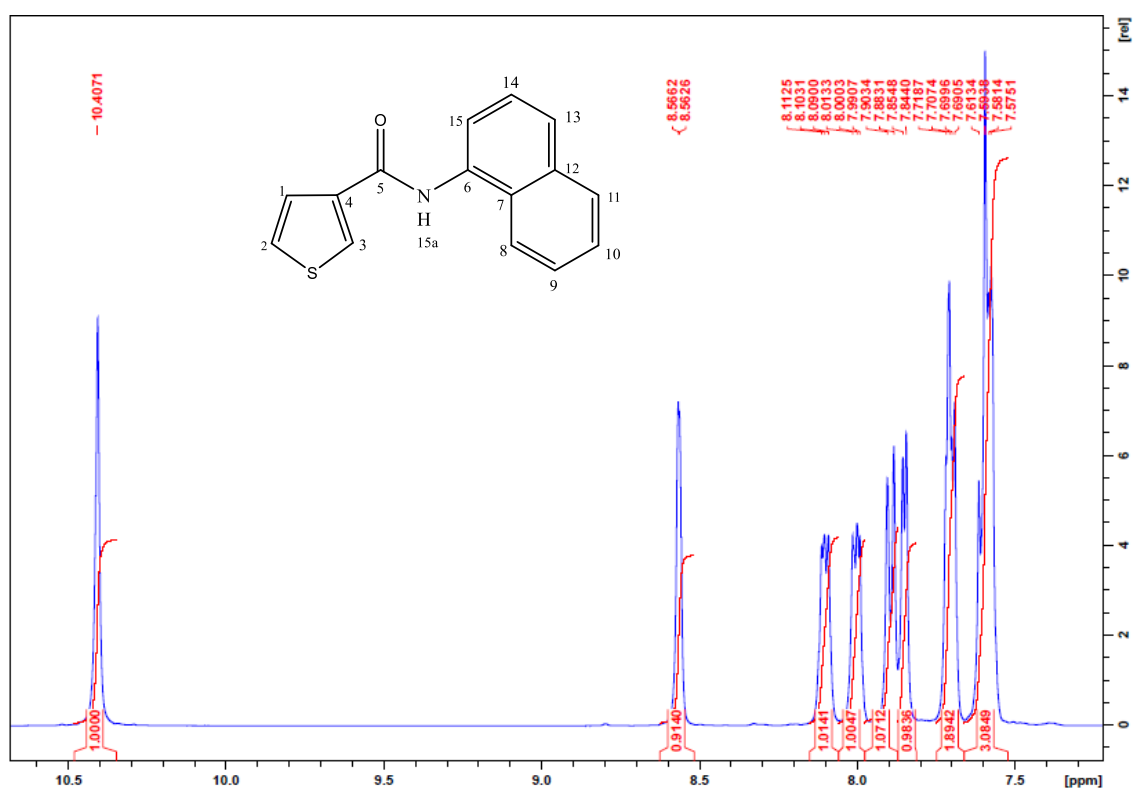
Espectro 48: Espectros de absorção e emissão de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7) em solução de DMSO ( $C = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$   $\lambda_{exc} = \lambda_{abs}$ )



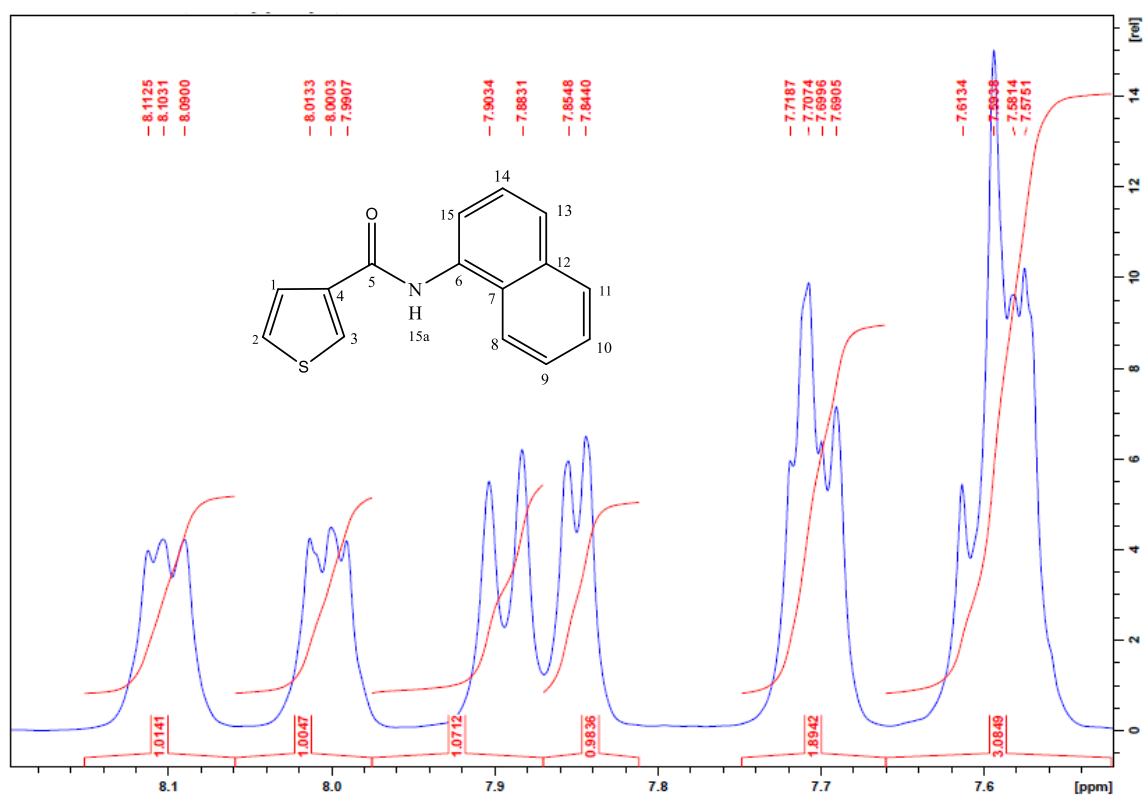
**Espectro 49:** Curvas de TG-DTG de 2-naftil-3-tiofenocarboxamida (7)



**Espectro 50:** Espectro na região do IV para 1-naftil-3-tiofenocarboxiamida (7a)

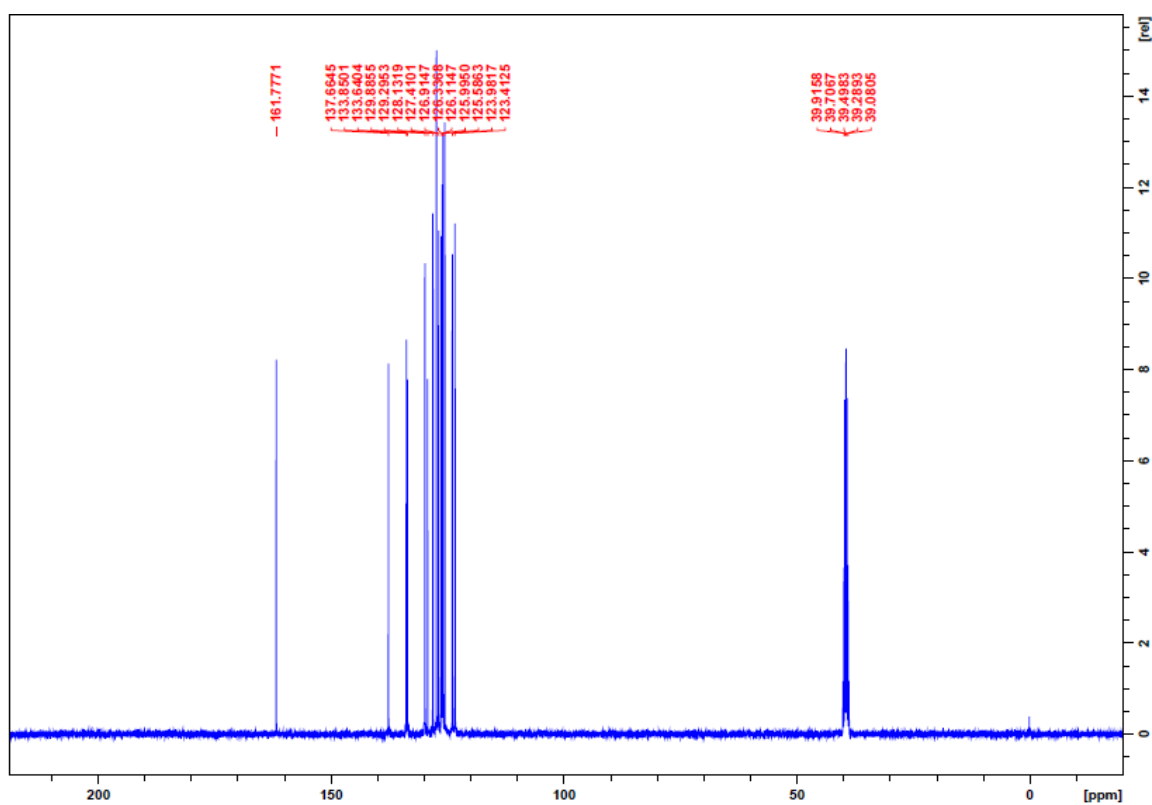


Espectro 51: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  1-naftil-3-tiofenocarboxiamida (7a).

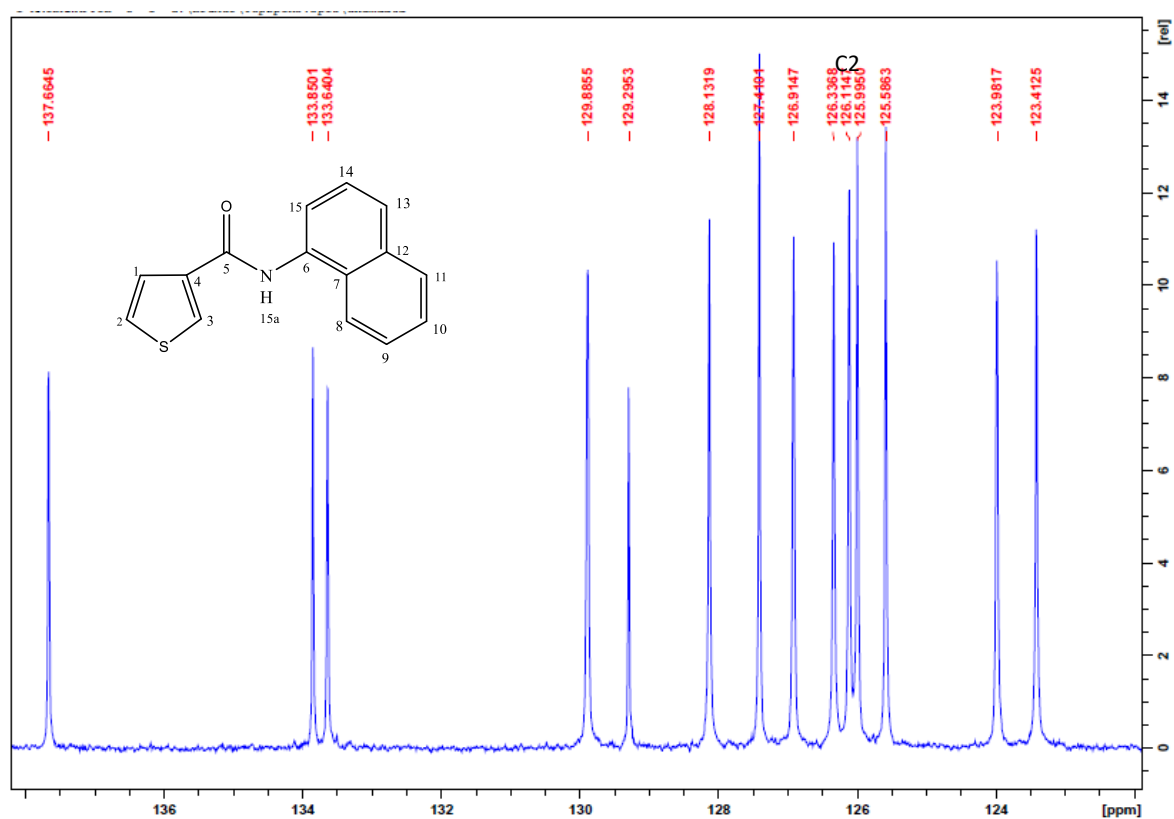


Espectro 52: Expansão de espectro de RMN de  $^1\text{H}$  1-naftil-3-tiofenocarboxiamida(7a).

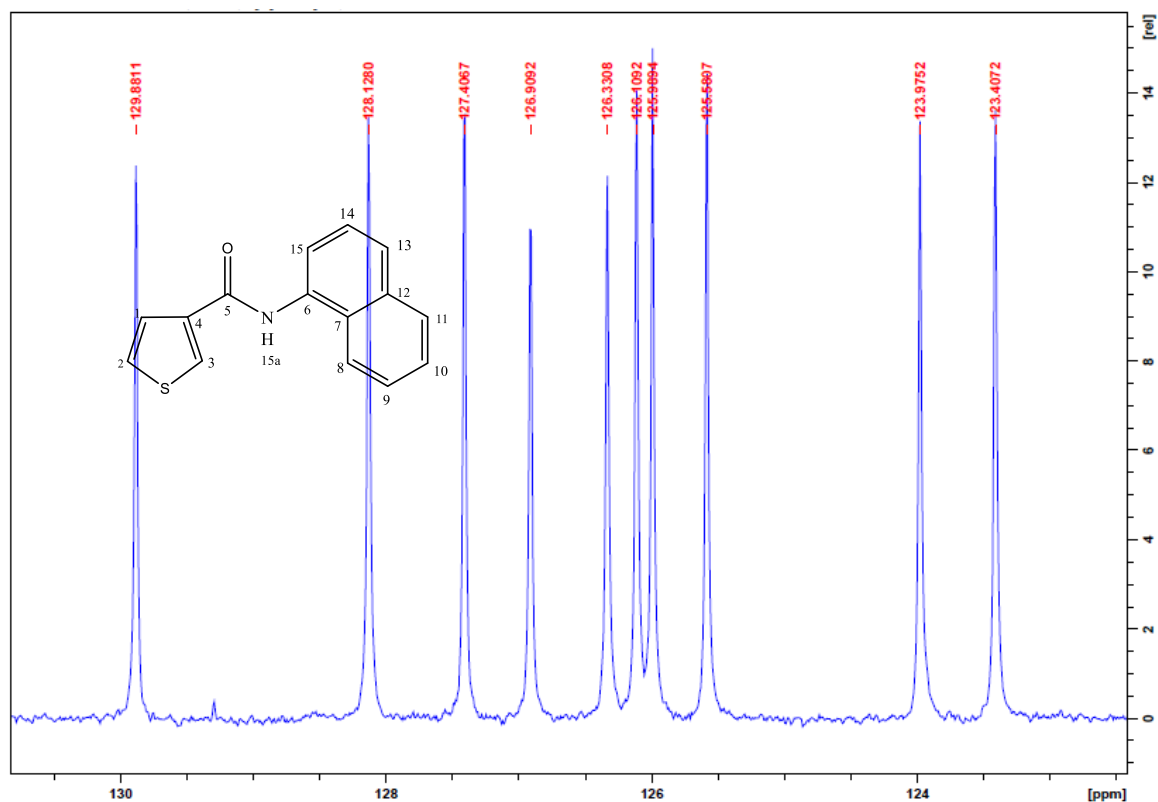




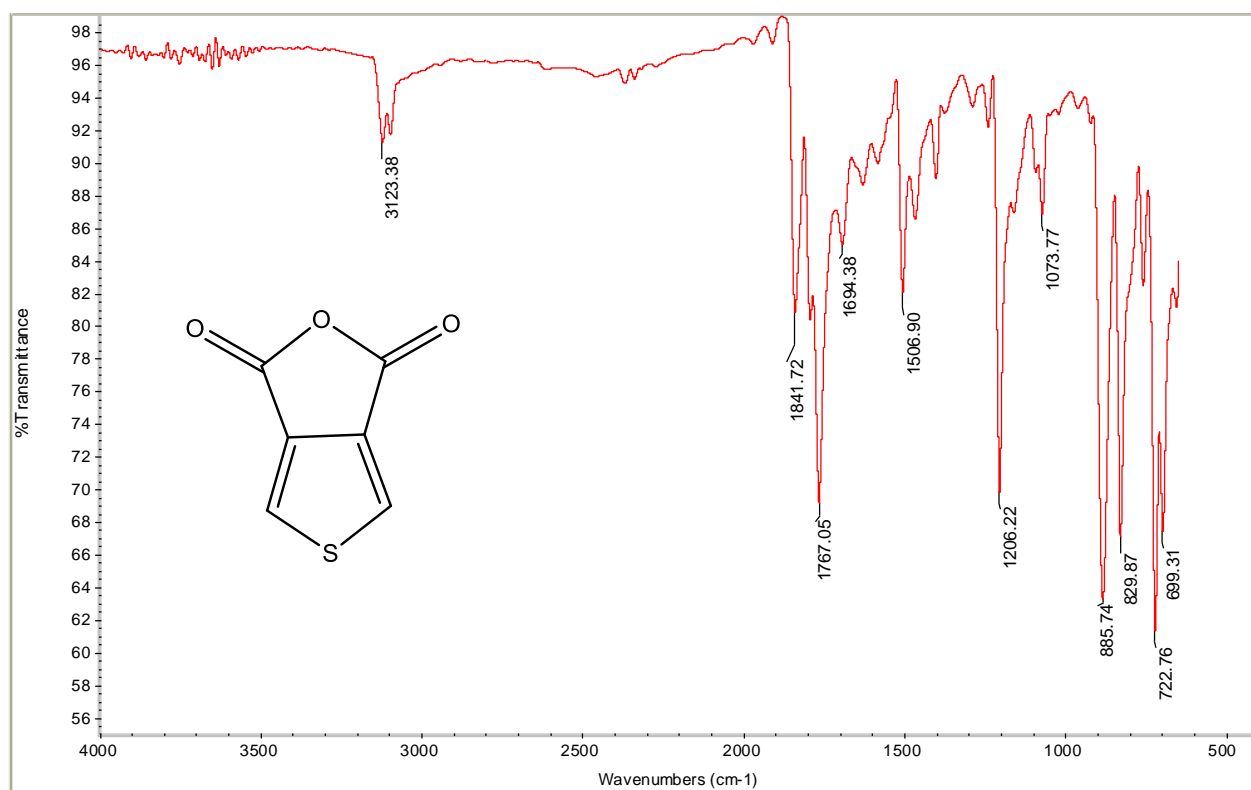
**Espectro 53:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  1-naftil-3-tiofenocarboxamida (**7a**).



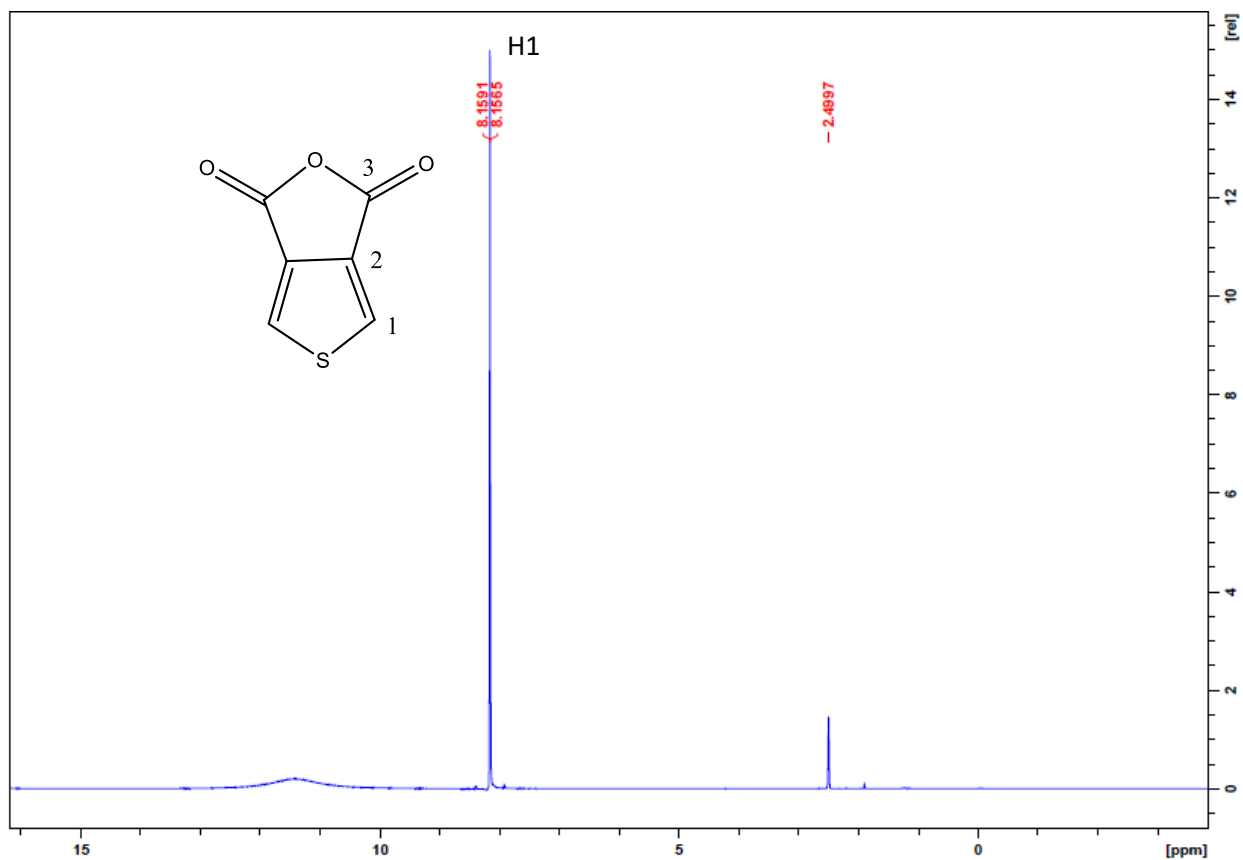
**Espectro 54:** Expansão de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  1-naftil-3-tiofenocarboxamida (**7a**).



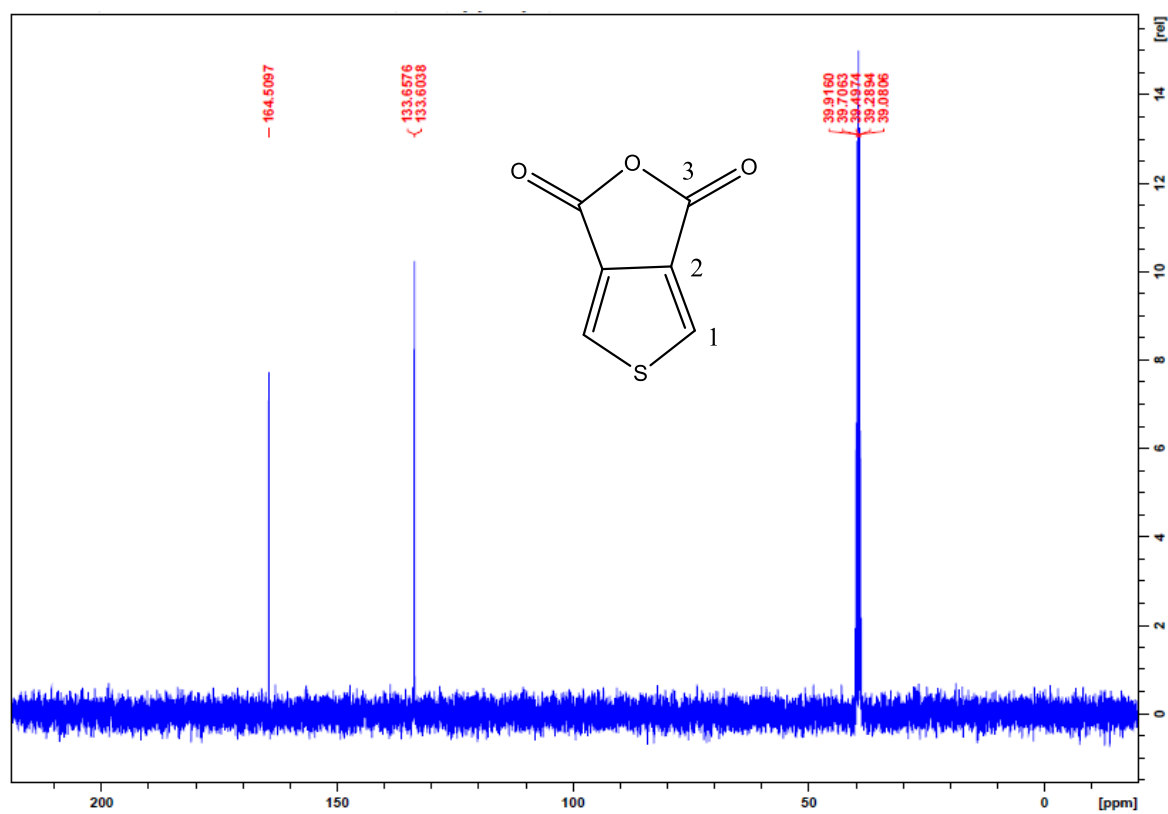
Sub-espectro 6: Sub-espectro de DEPT 1-naftil-3-tiofenocarboxamida(7a).



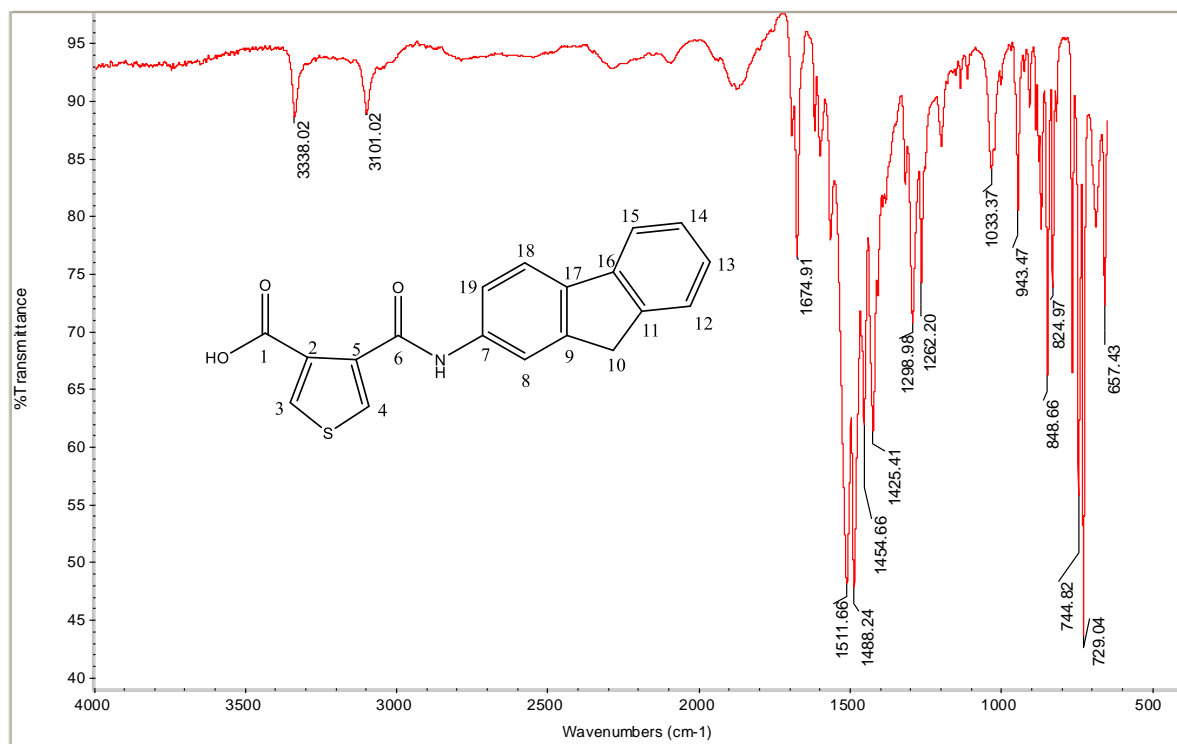
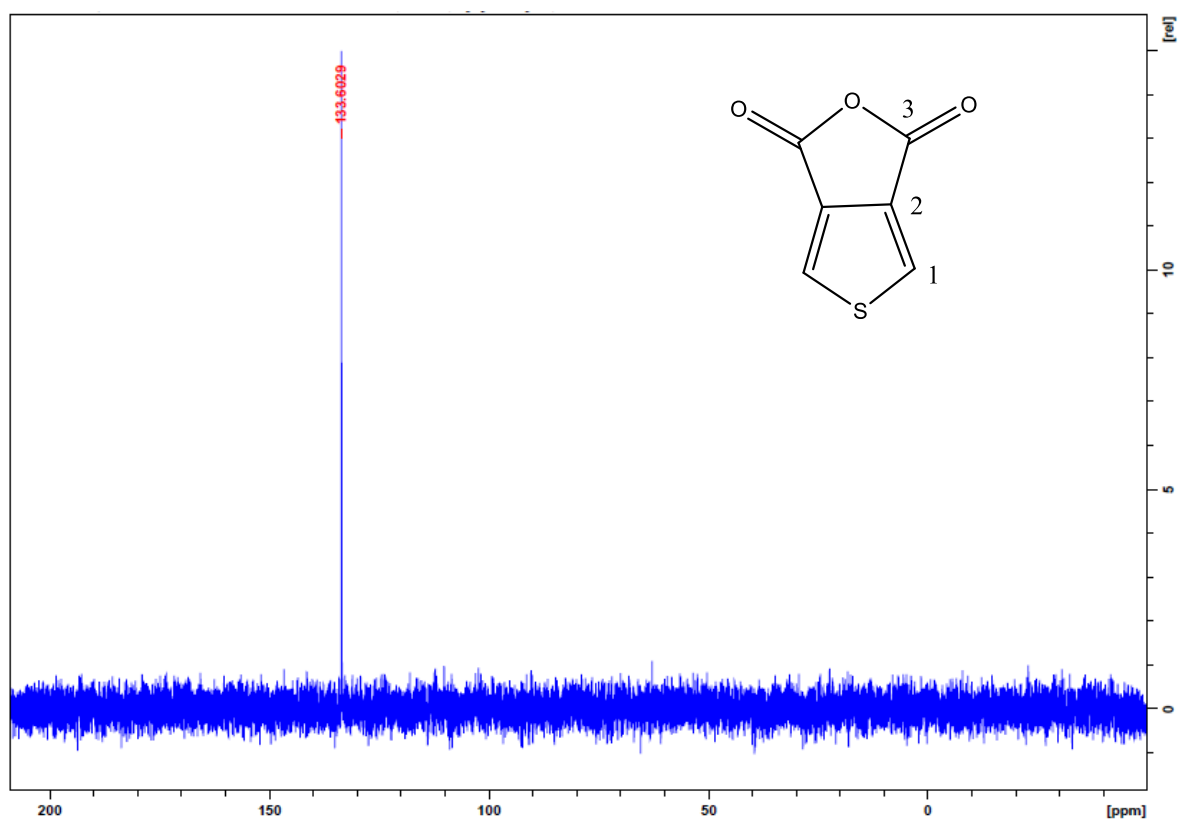
Espectro 55: Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (8).

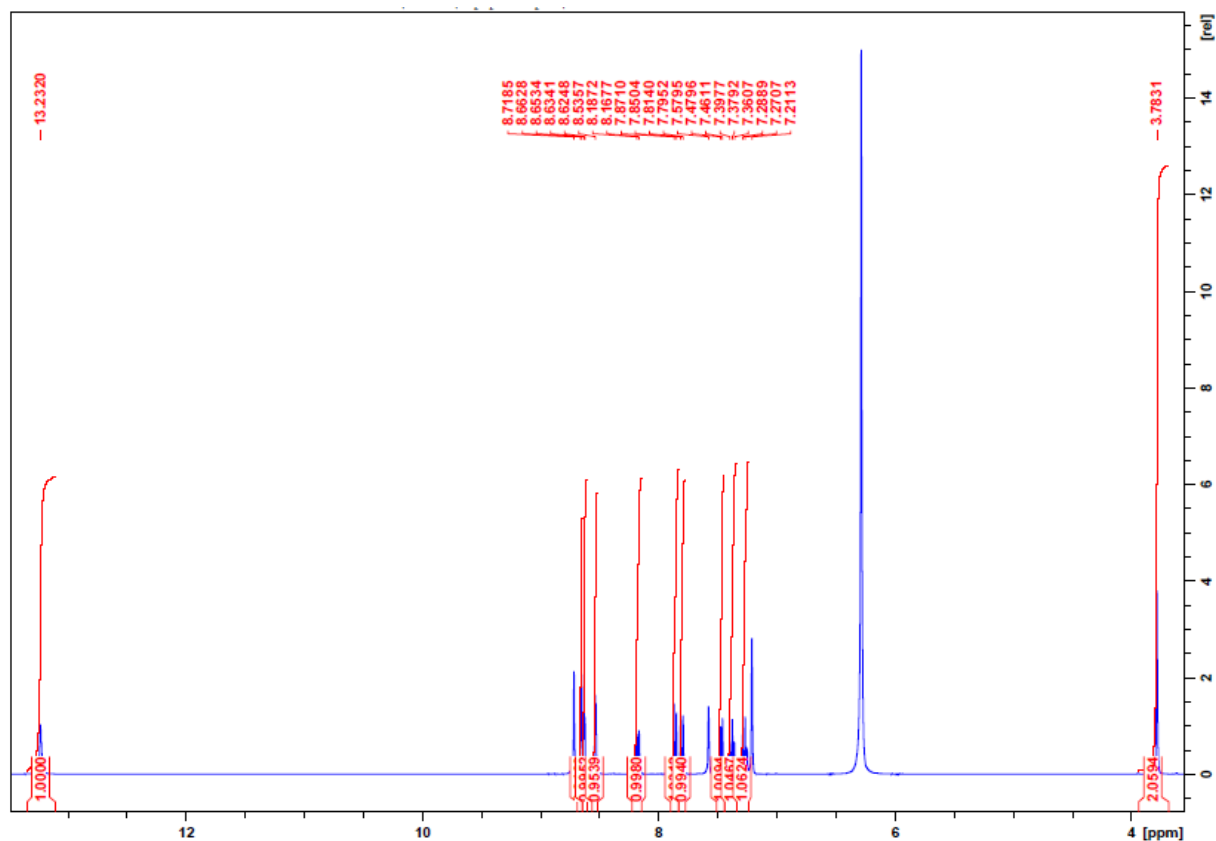


**Espectro 56:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (**8**).

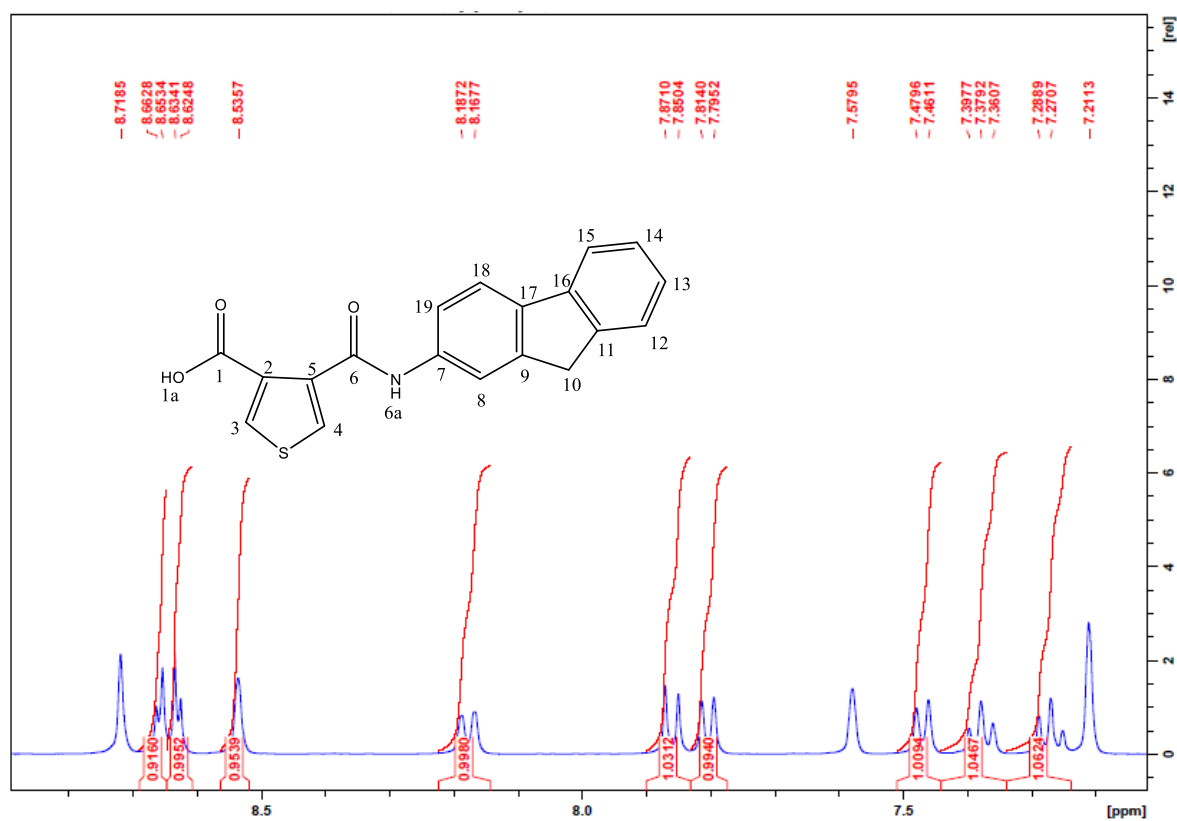


**Espectro 57:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de anidrido 3,4-dicarboxitiofeno (**8**).

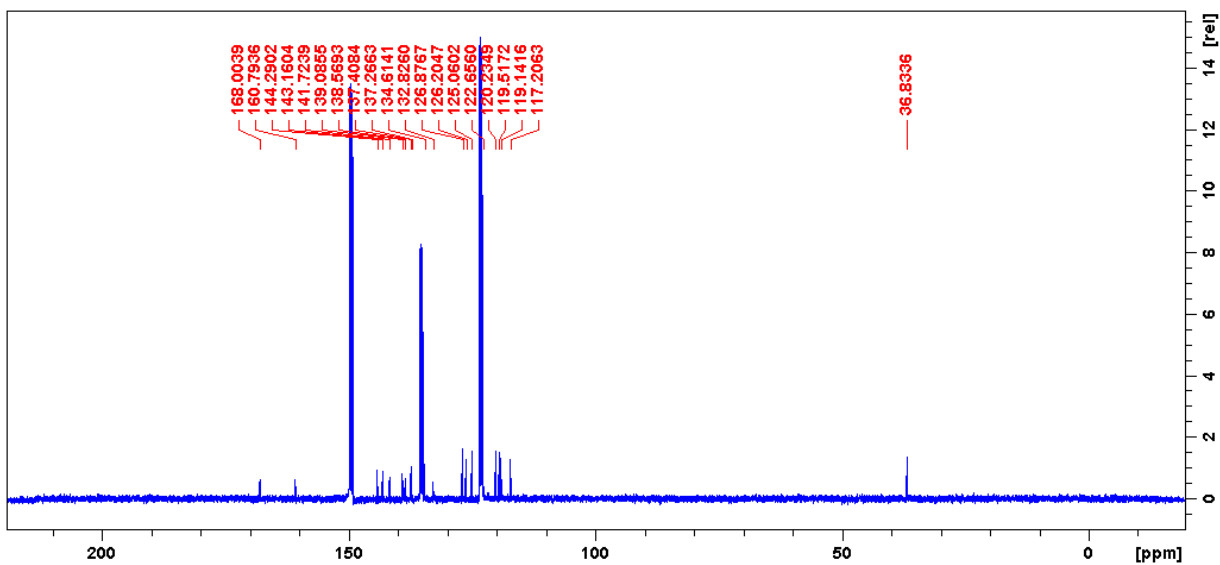




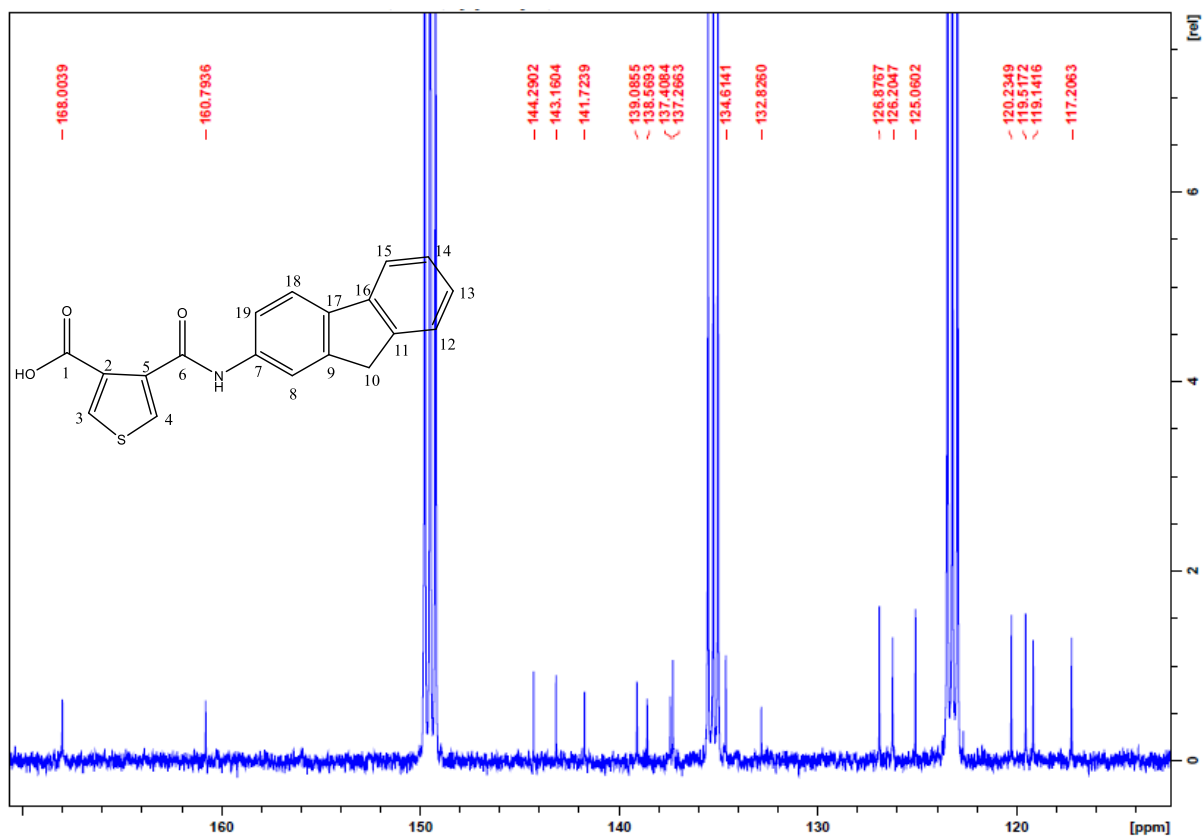
**Espectro 59:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)



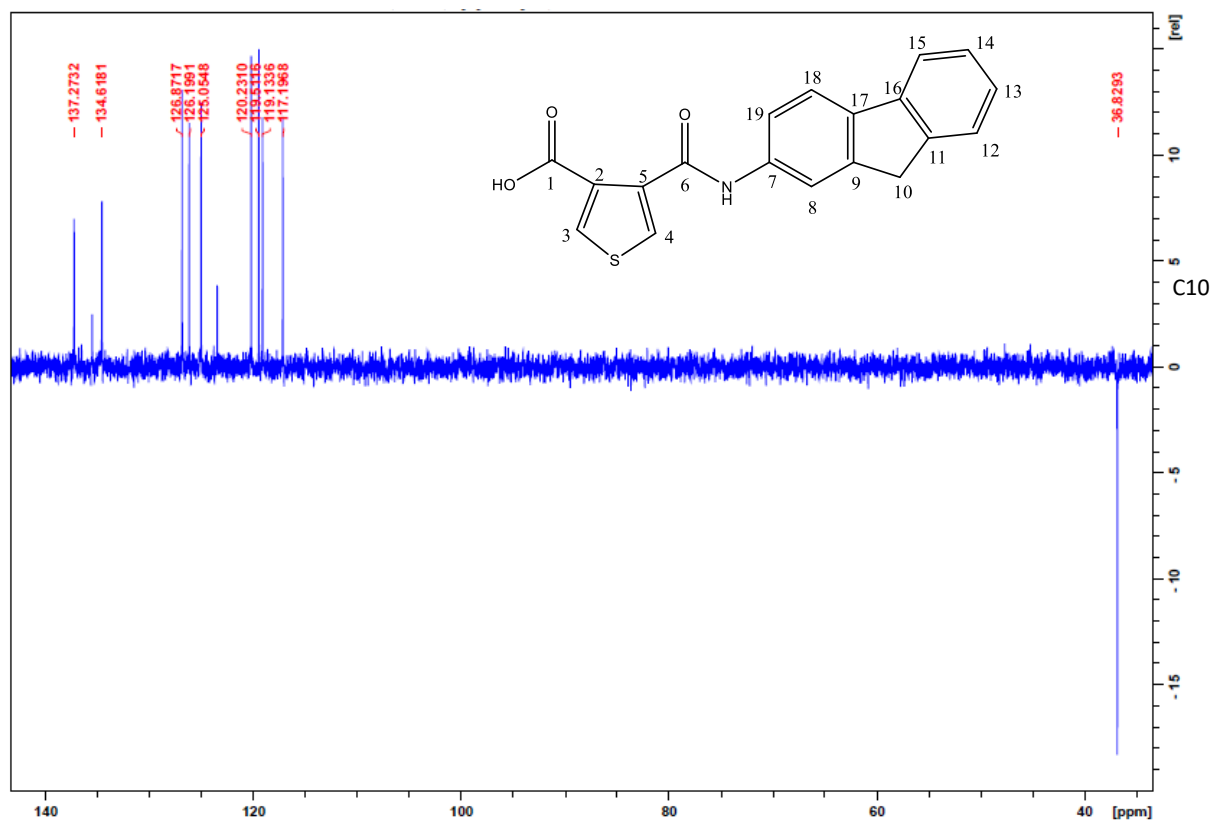
**Espectro 60:** Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)



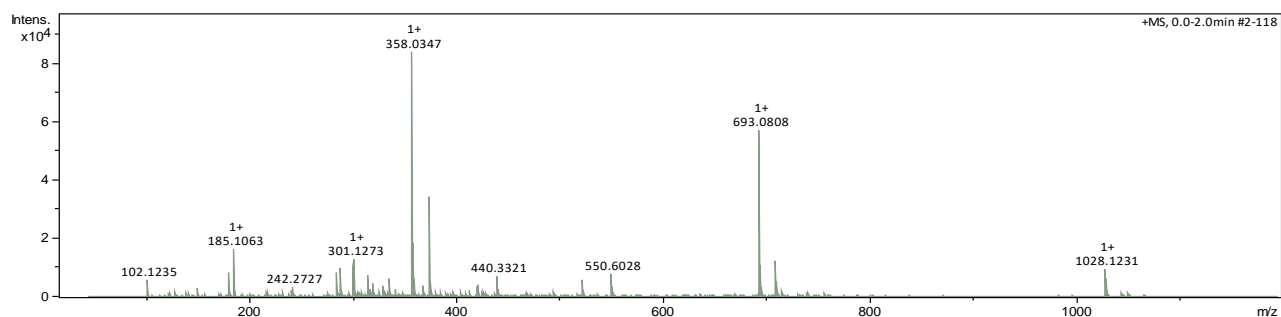
**Espectro 61:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)



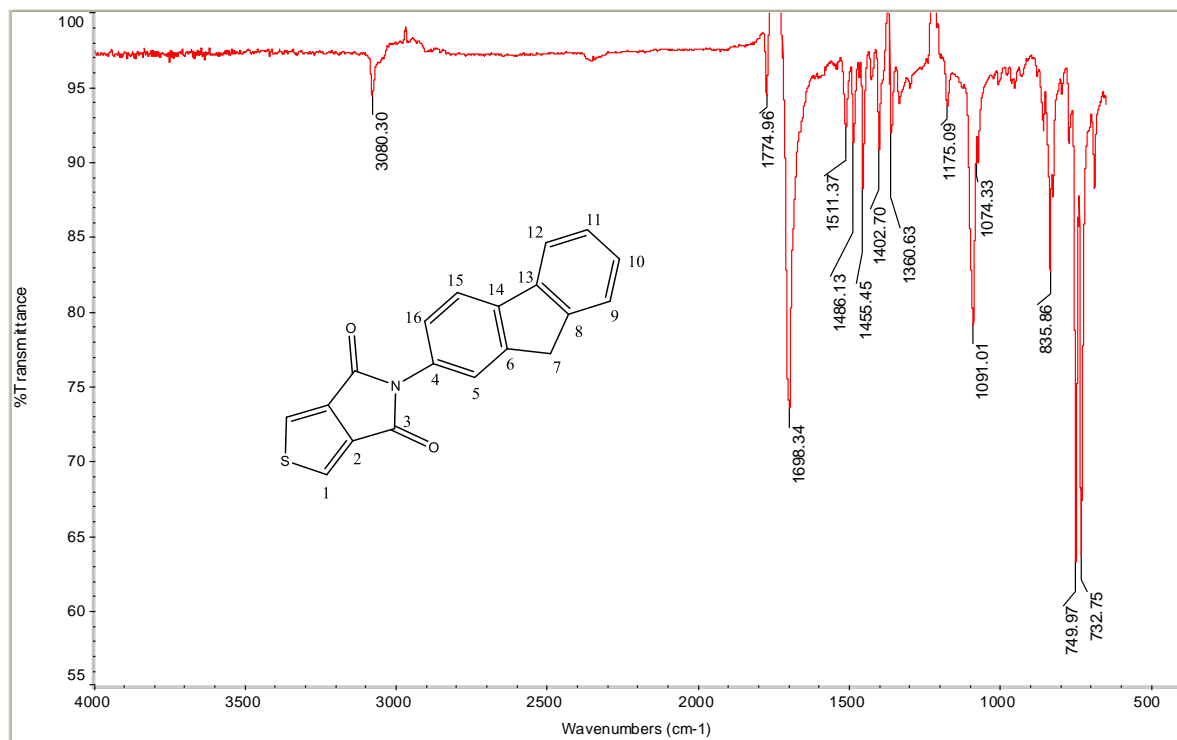
**Espectro 62:** Expansão do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)



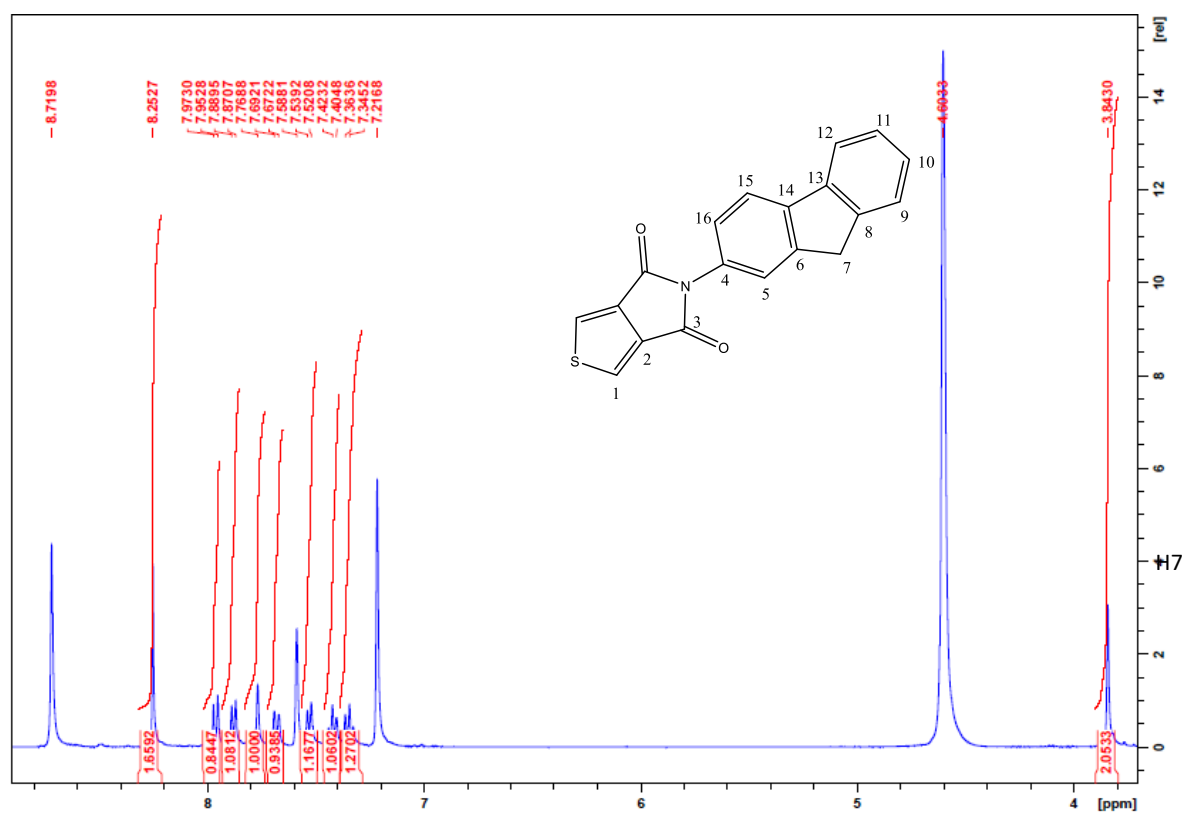
**Sub-espectro 8:** Sub-espectro de DEPT de ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)



**Espectro 63:** Espectro de ESI-MS de alta resolução de ácido 4-[1-(2-aminofluoreno)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (9.1)

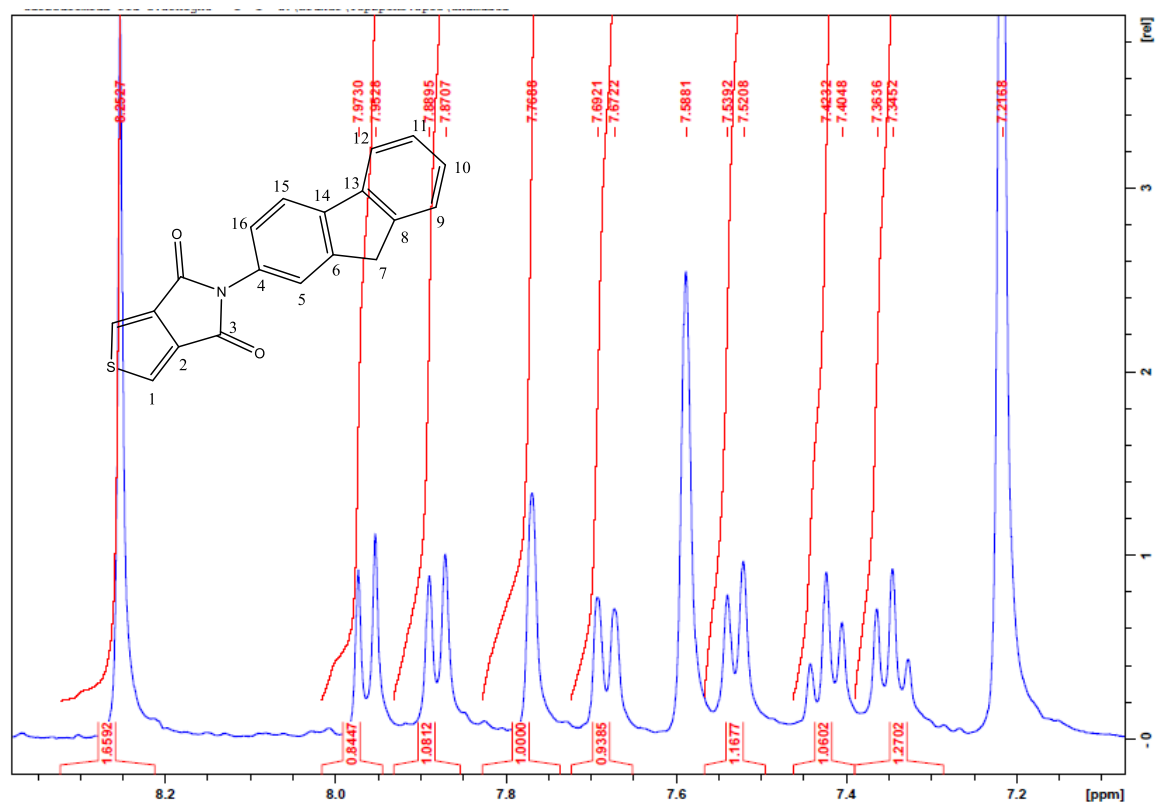


**Espectro 64:** Espectro obtido na região do Infravermelho para 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9)

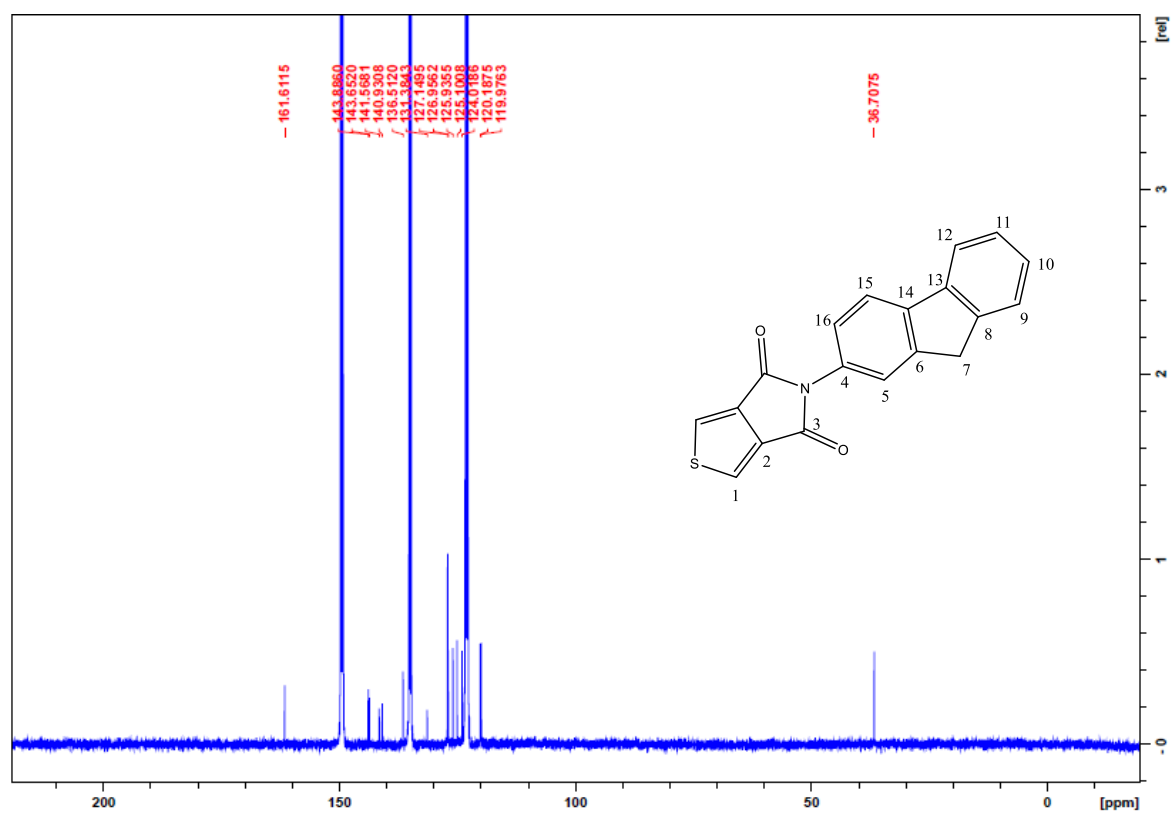


**Espectro 65:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9)

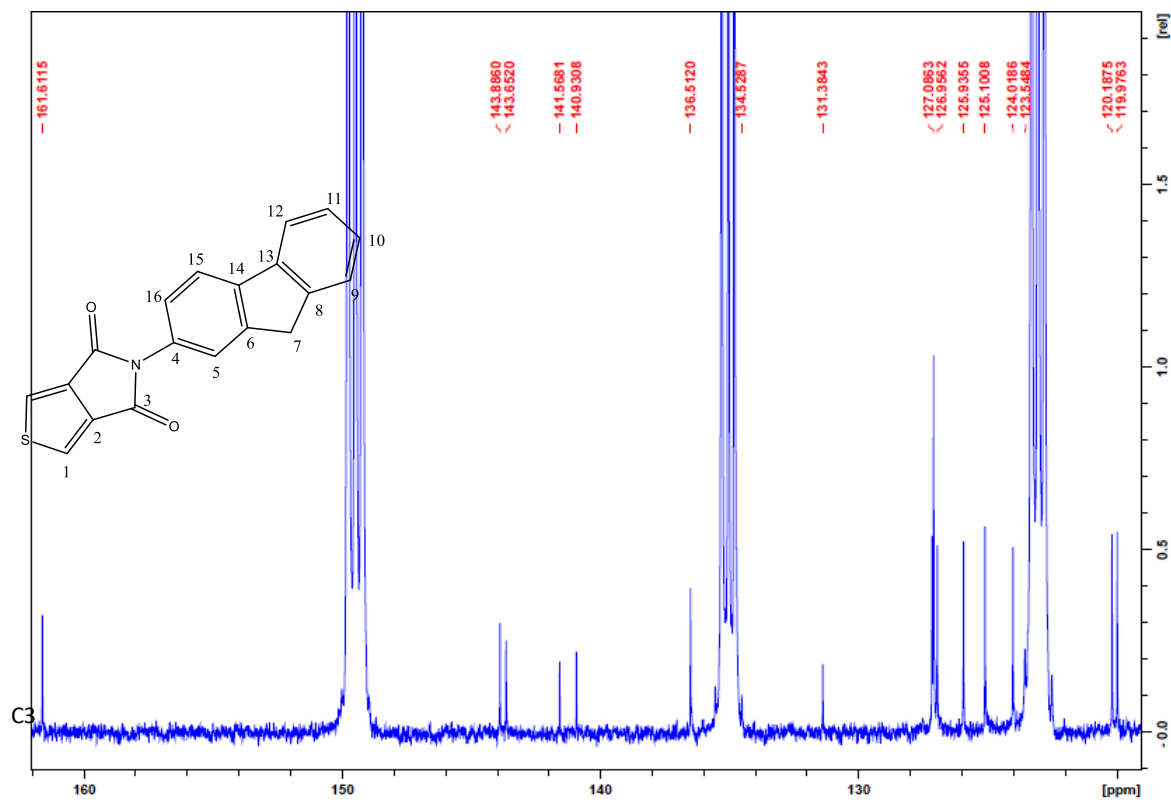




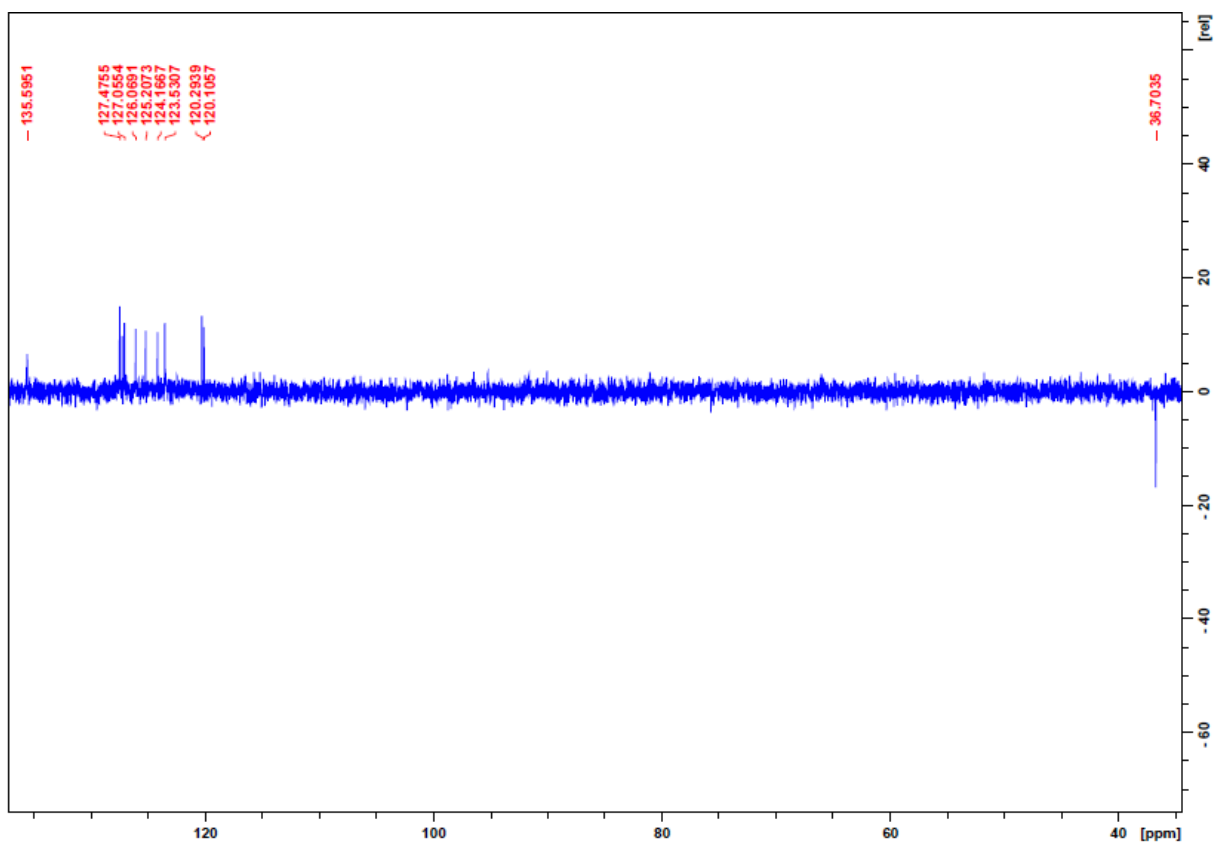
**Espectro 66:** Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9)



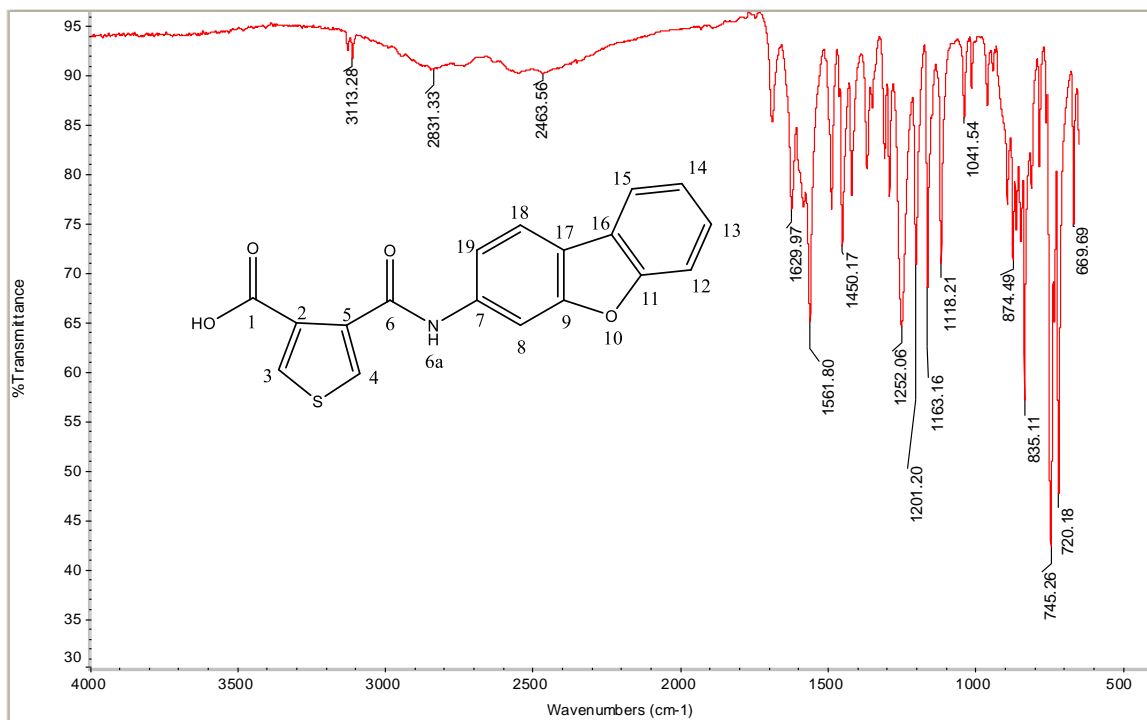
**Espectro 67:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9)



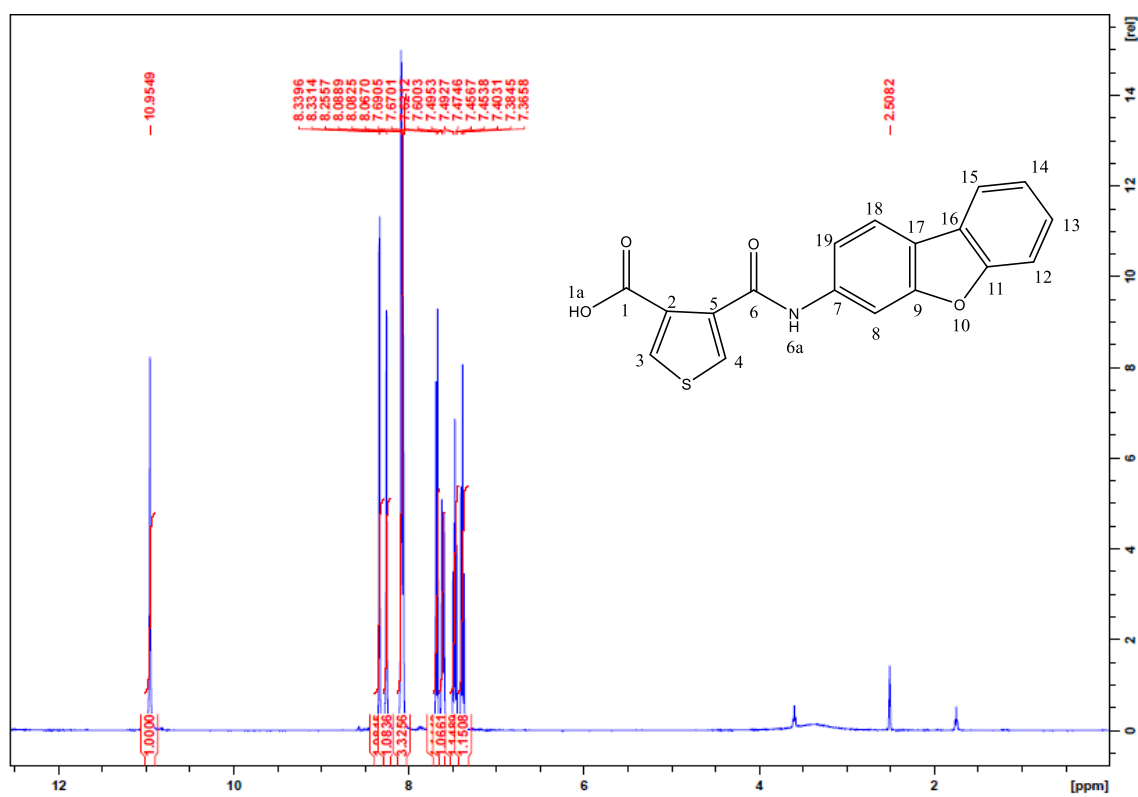
**Espectro 68:** Expansão de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9)



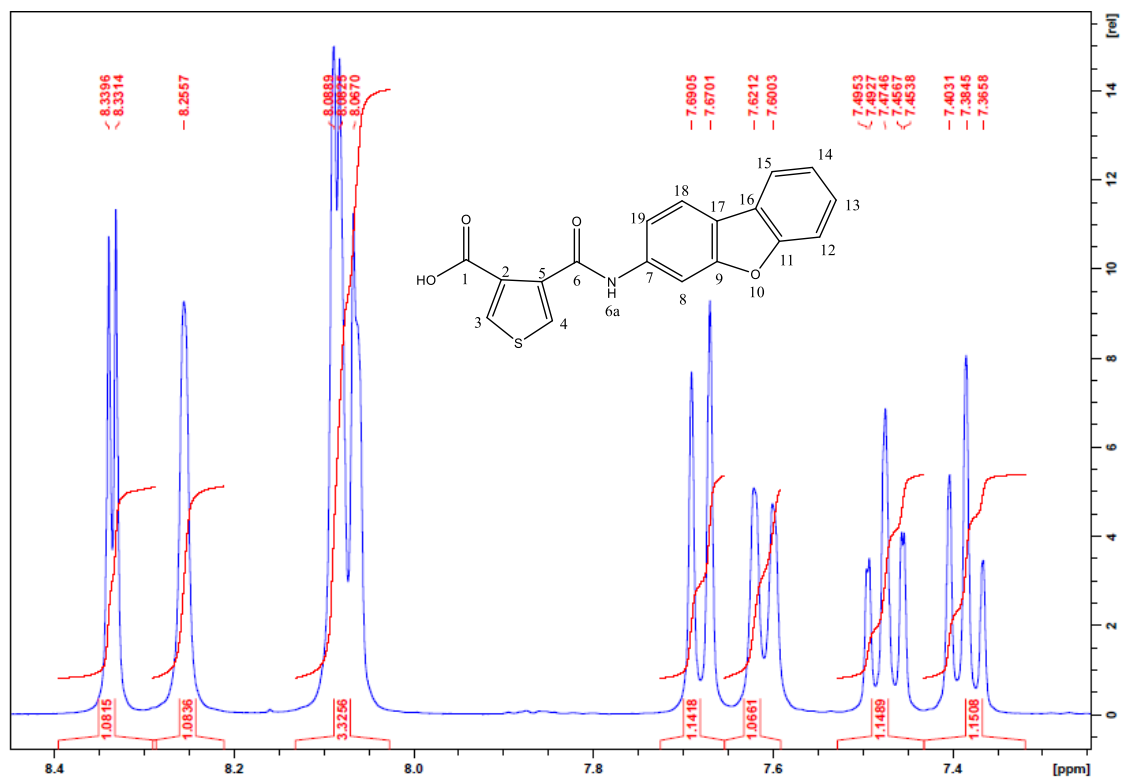
**Sub-espectro 9:** Sub-espectro de RMN de DEPT para 5-(2-aminofluoreno)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (9).



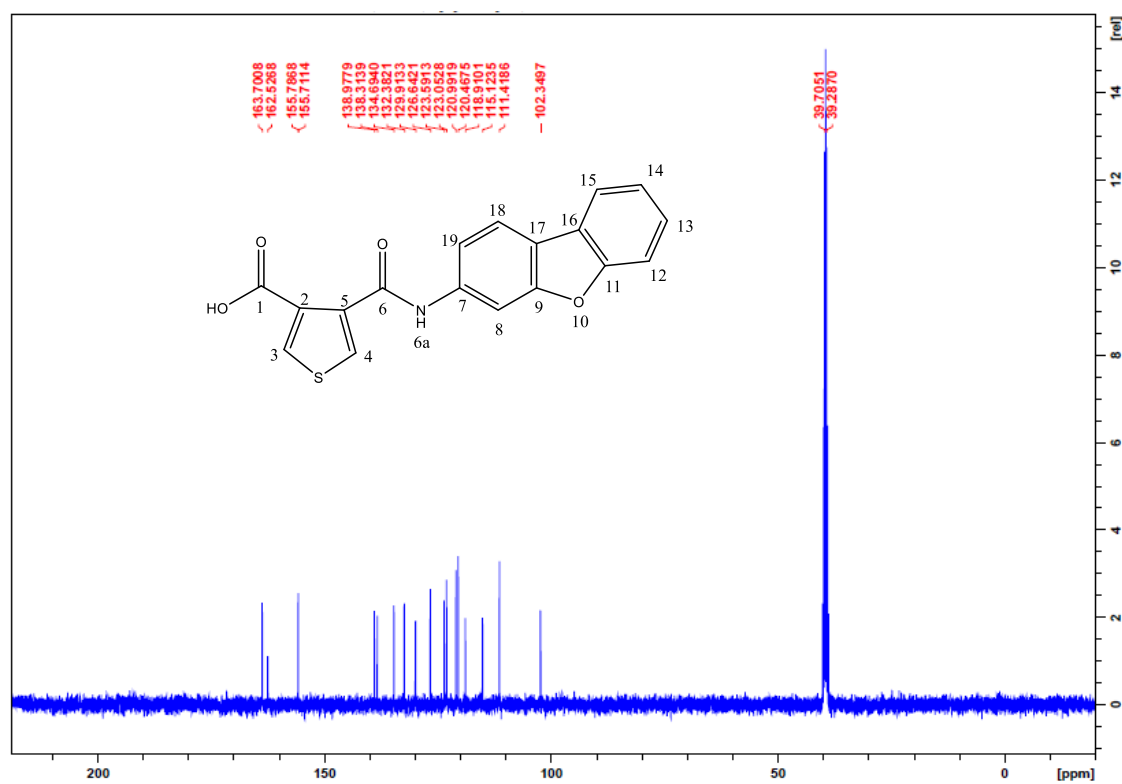
**Espectro 69:** Espectro obtido na região do Infravermelho para ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



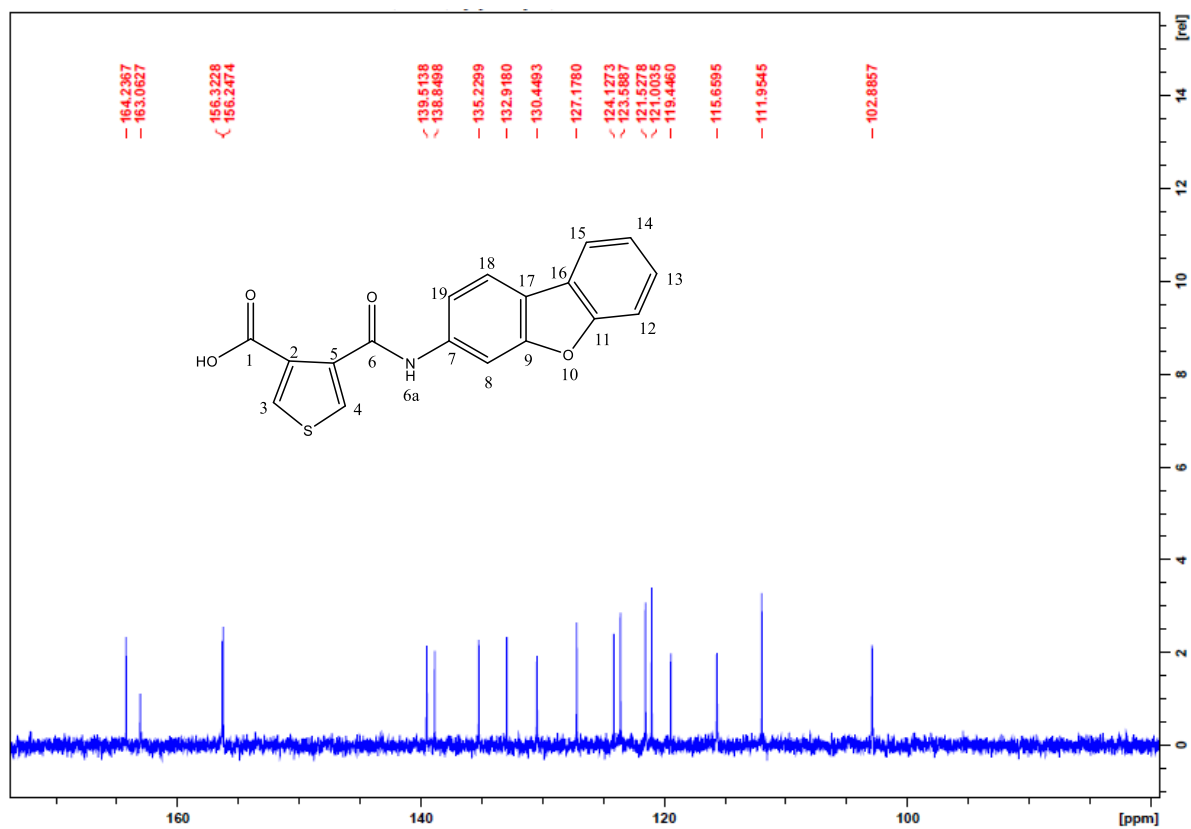
**Espectro 70:** Espectro : Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



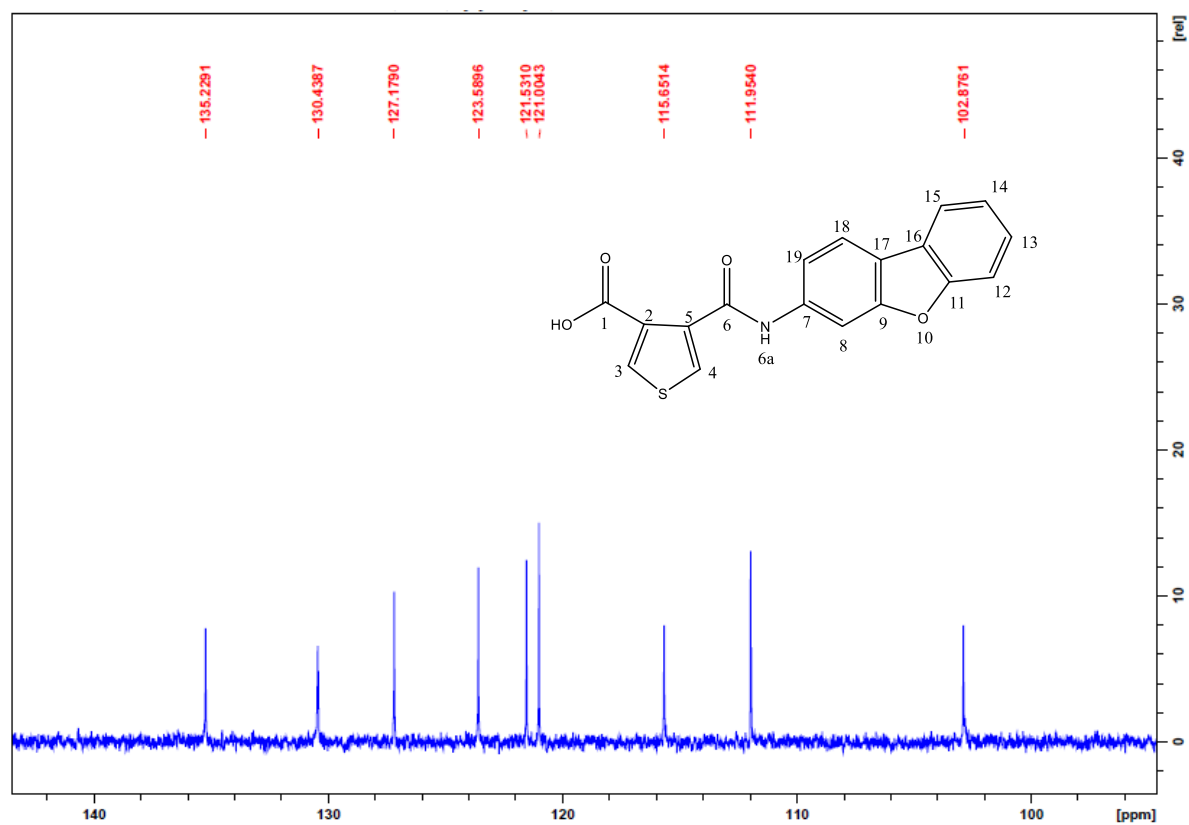
**Espectro 71:** Expansão de espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



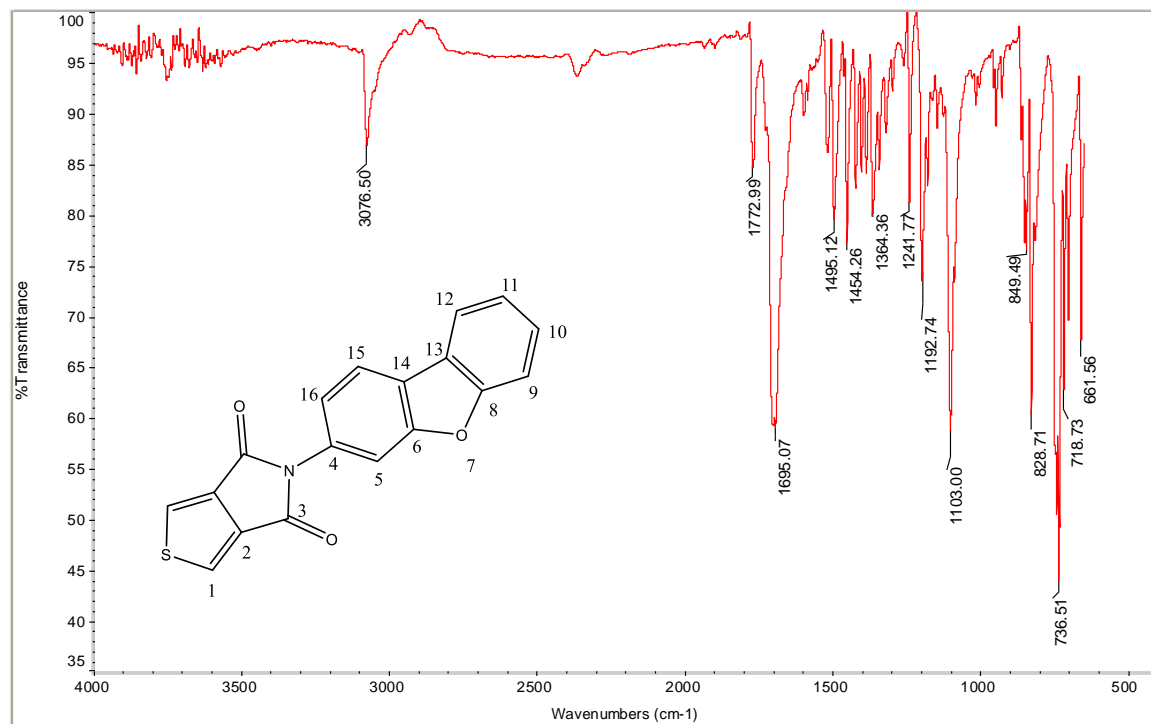
**Espectro 72:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



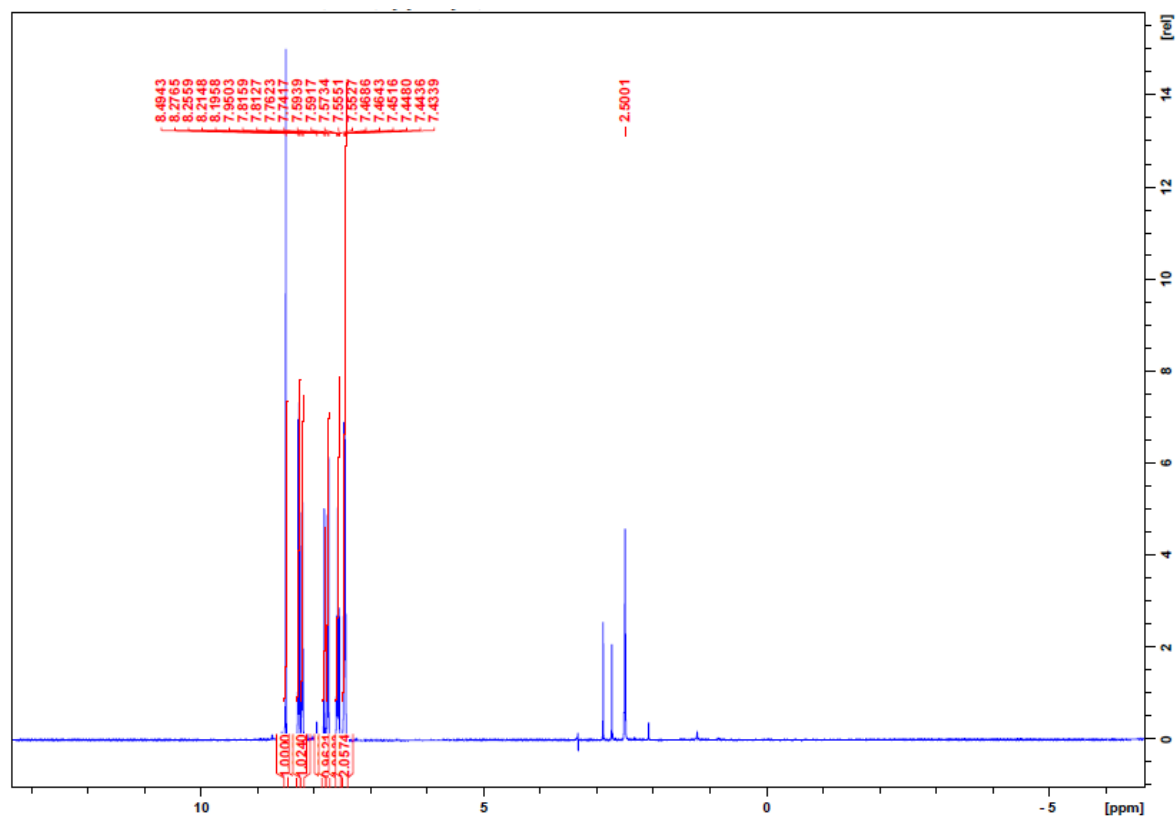
**Espectro 73:** Expansão de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



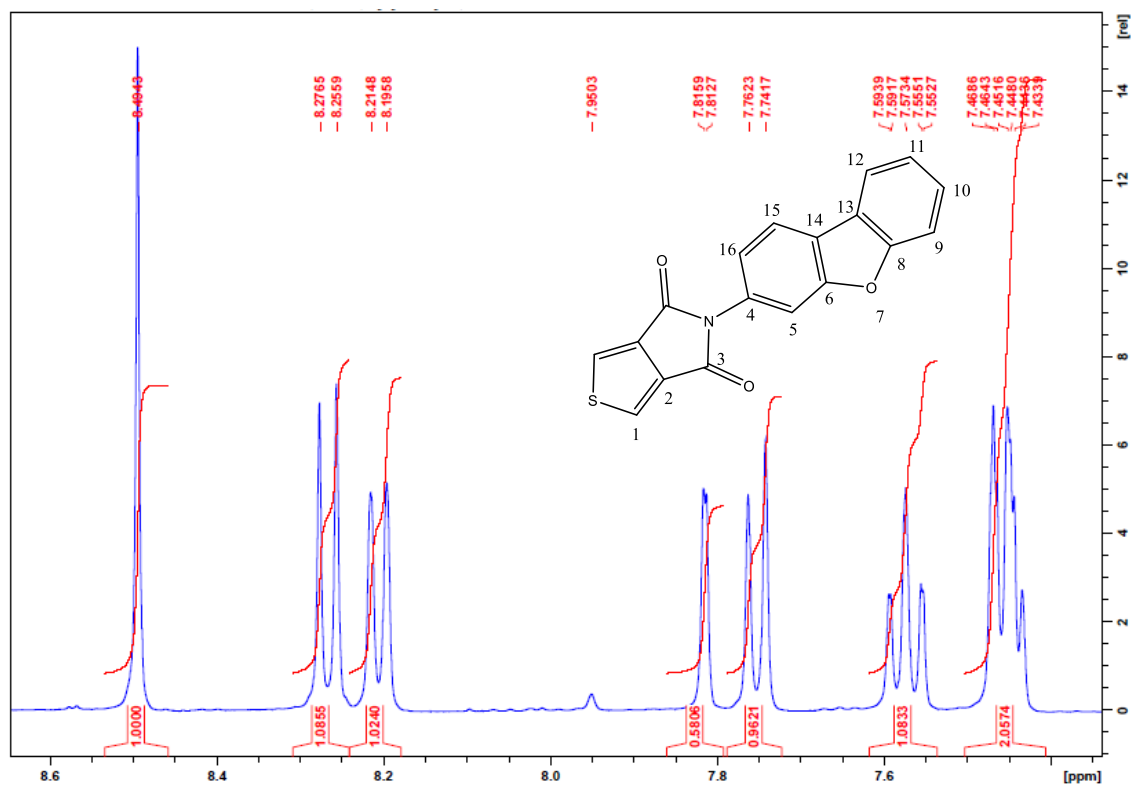
**Sub-espectro 10:** Sub-espectro de RMN de DEPT de ácido 4-[1-(2-aminodibenzofurano)carbonil]-3-tiofenocarboxílico (10.1)



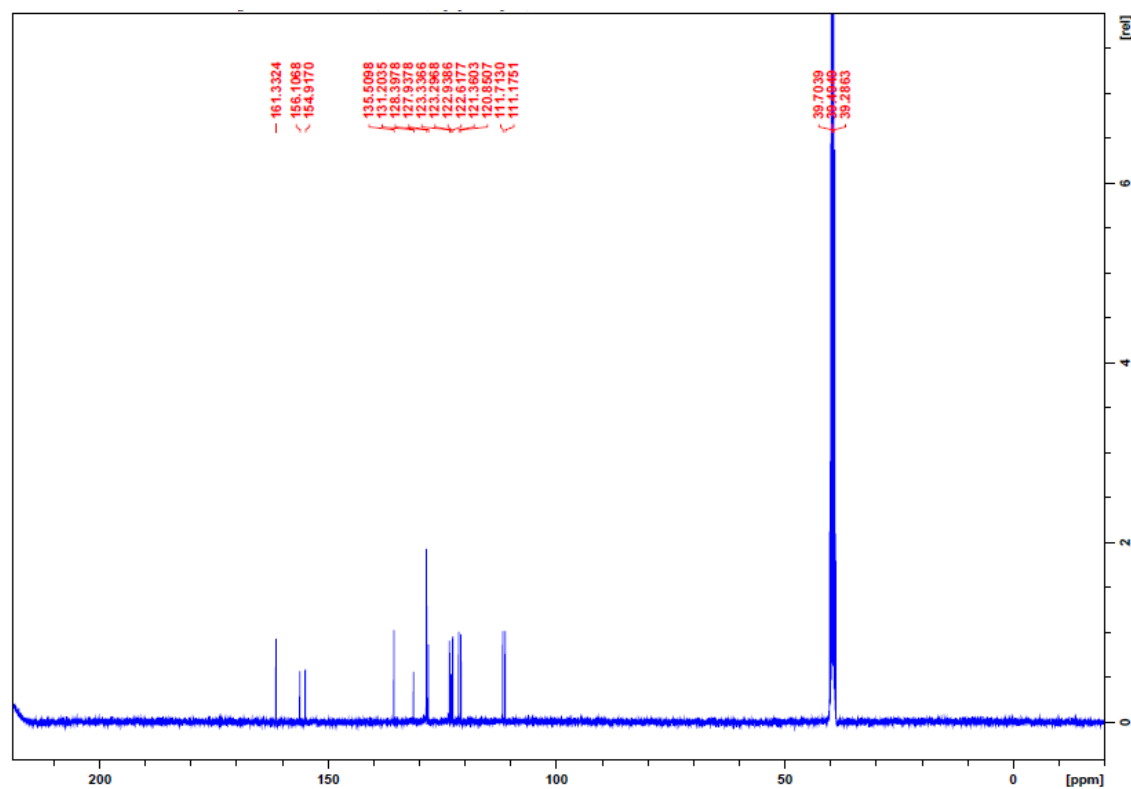
**Espectro 74:** Espectro na região do Infravermelho de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)



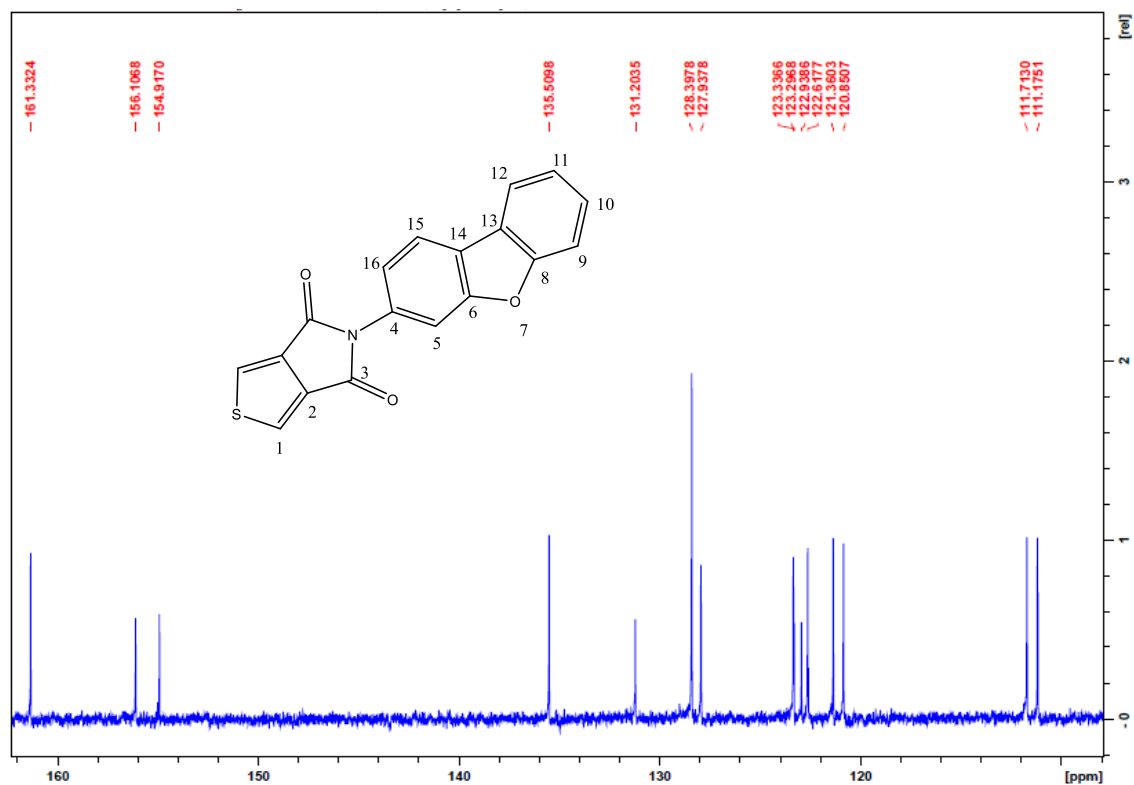
**Espectro 75:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)



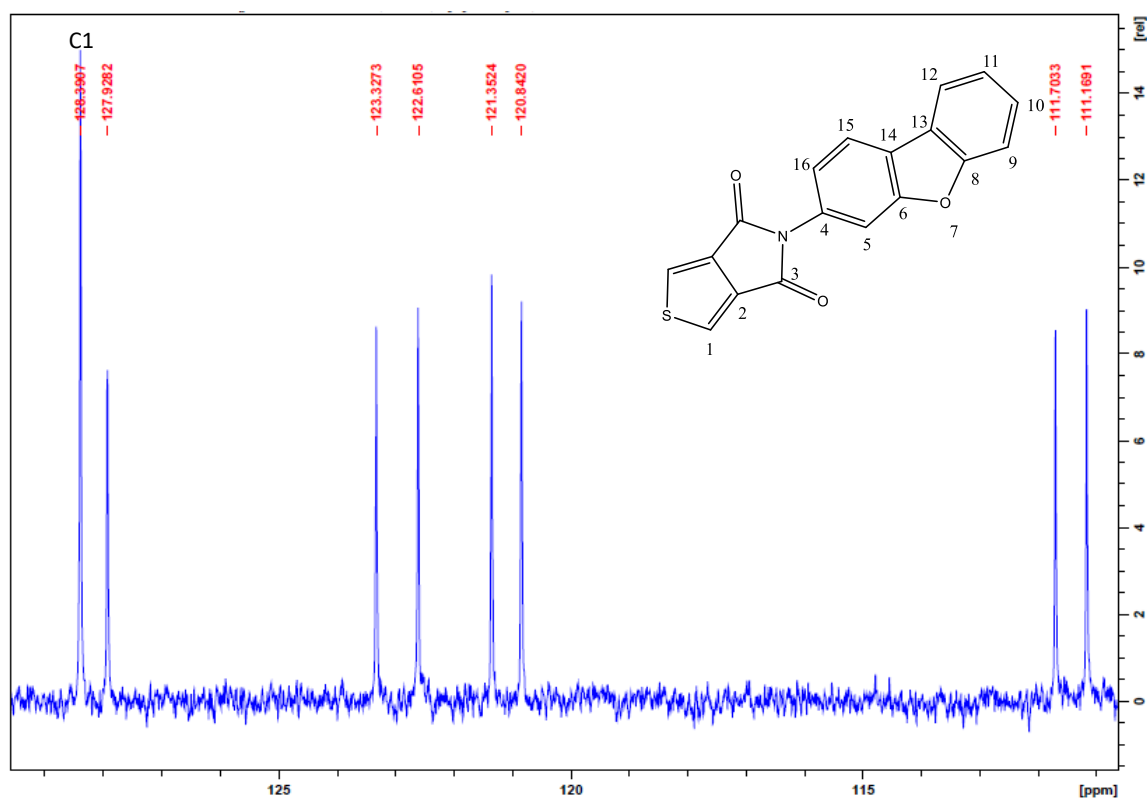
**Espectro 76:** Expansão de espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)



**Espectro 77:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)

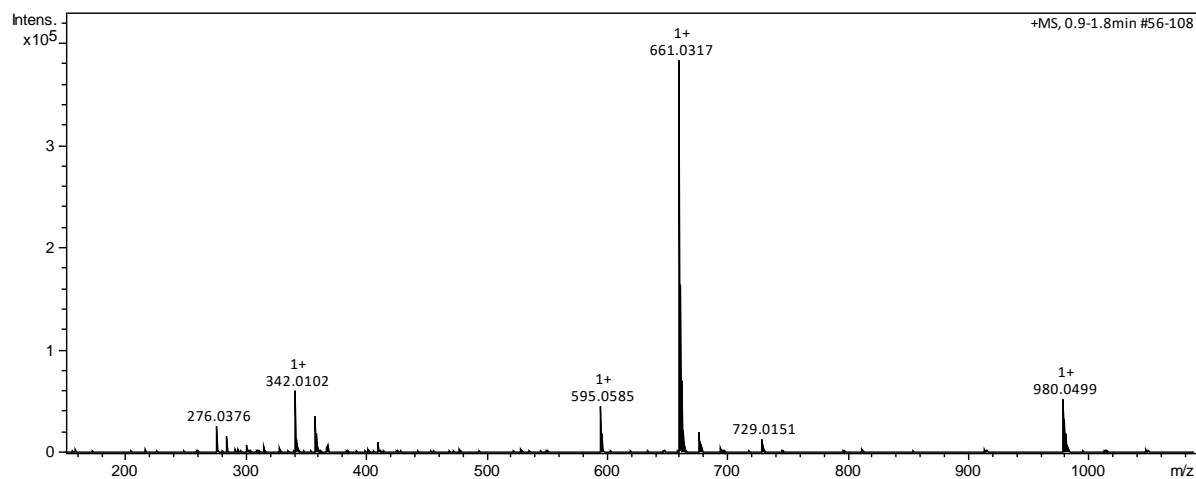


**Espectro 78:** Expansão de espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)

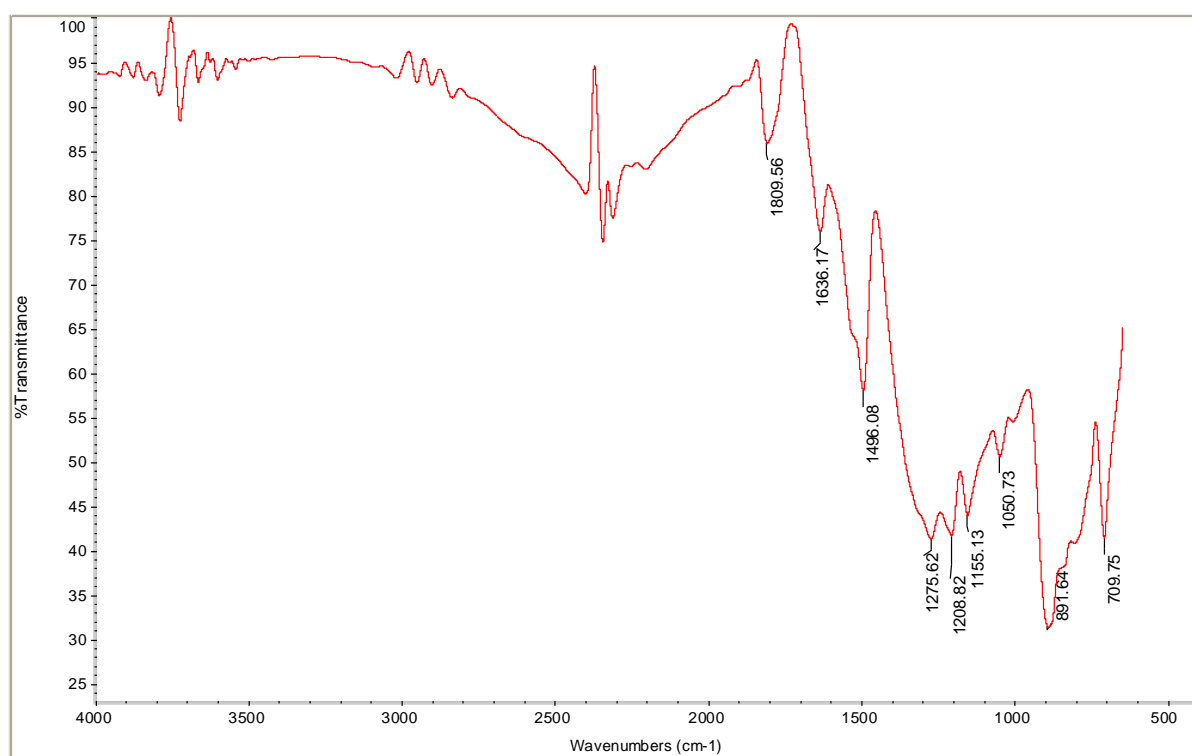


**Sub-espectro 11:** Sub-espectro de DEPT de 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (10)

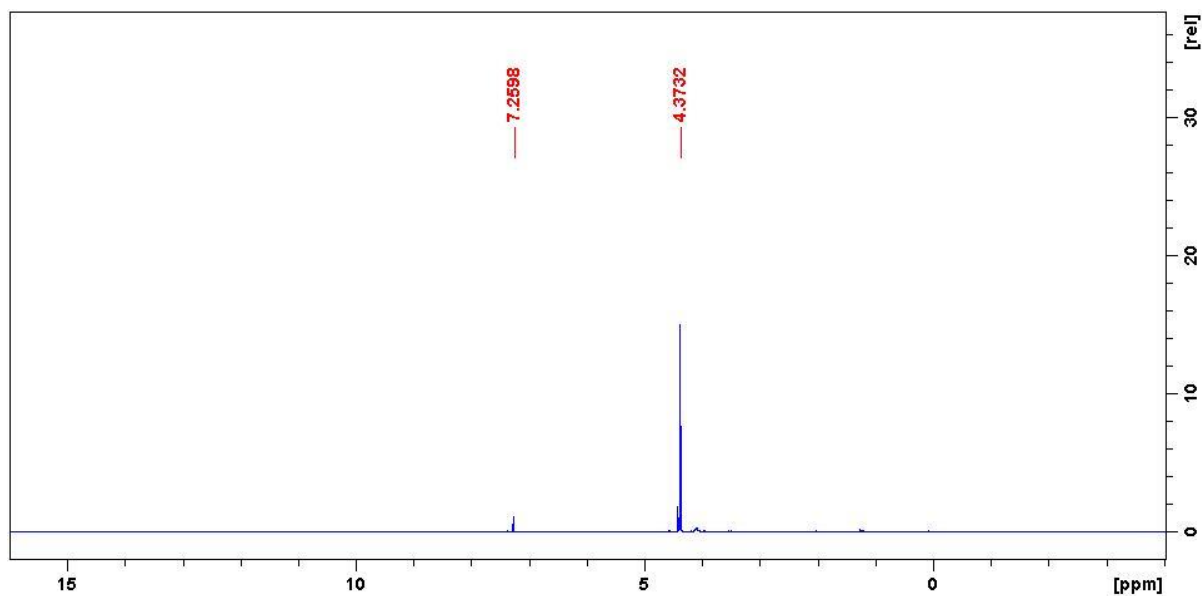




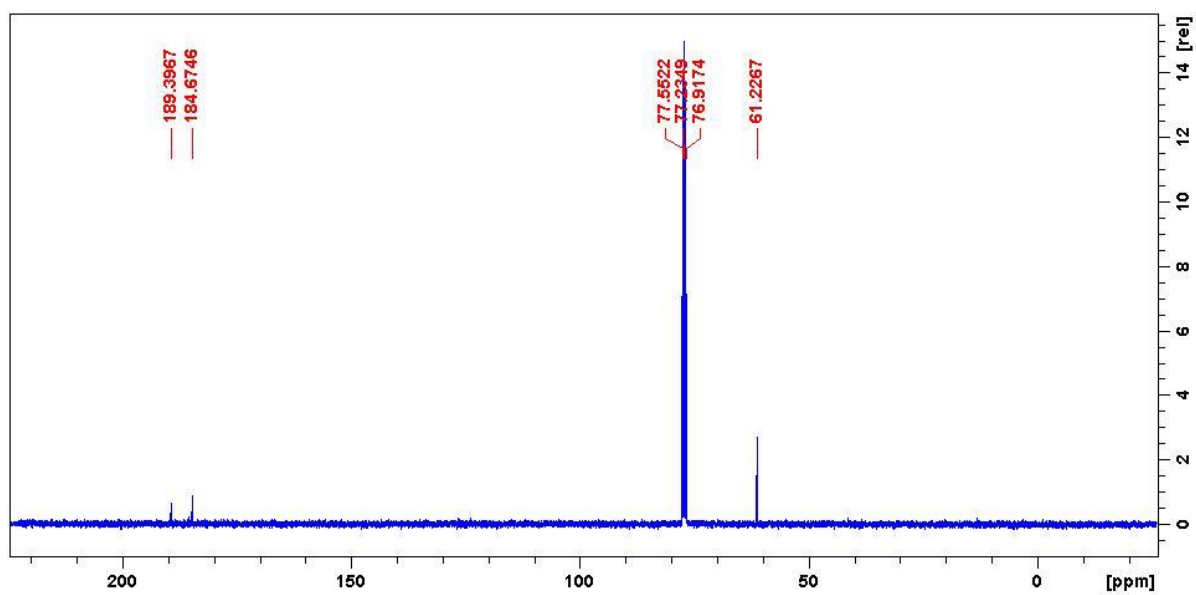
**Espectro 79:** Espectro de ESI-MS de alta resolução para 5-(2-aminodibenzofurano)-4H-tieno-[3,4-c]pirrol-4,6-(5H)-dieno (**10**)



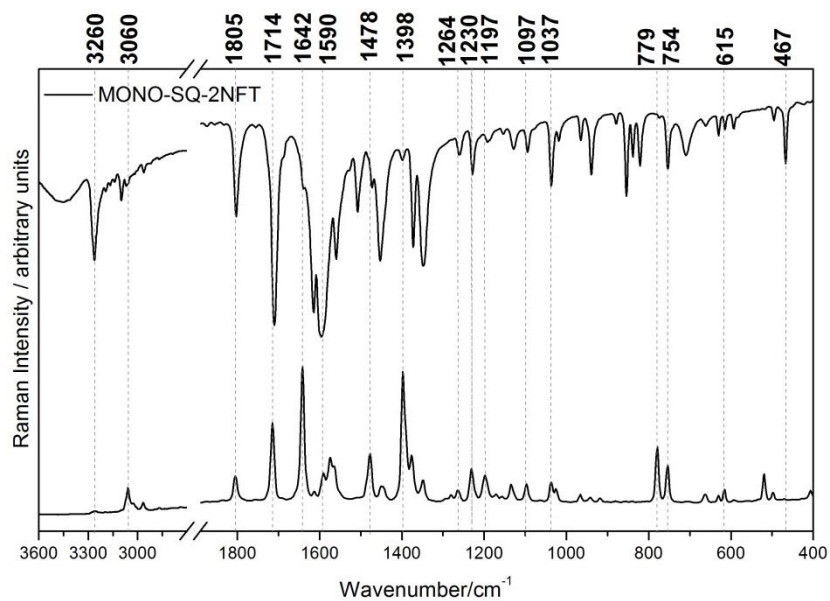
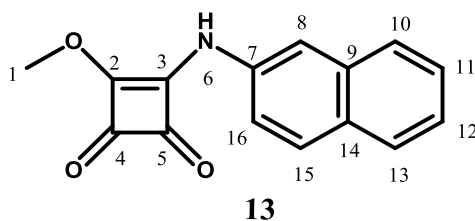
**Espectro 80:** Espectro obtido na região do Infravermelho para 3,4-Dimetoxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (**12**)



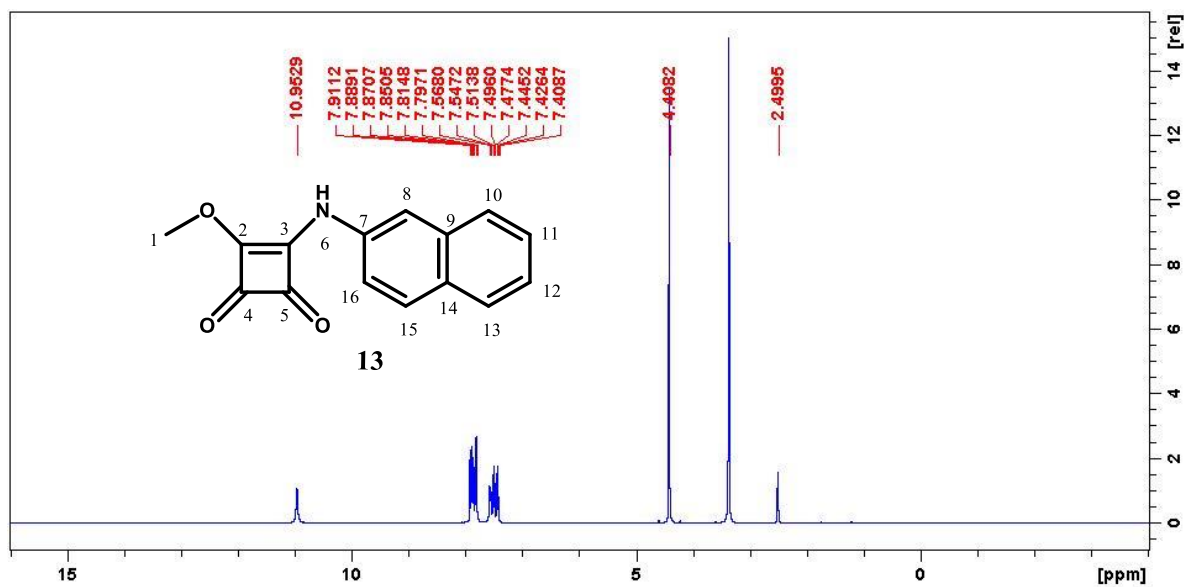
**Espectro 81:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H NMR de 3,4-Dimetoxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (12)



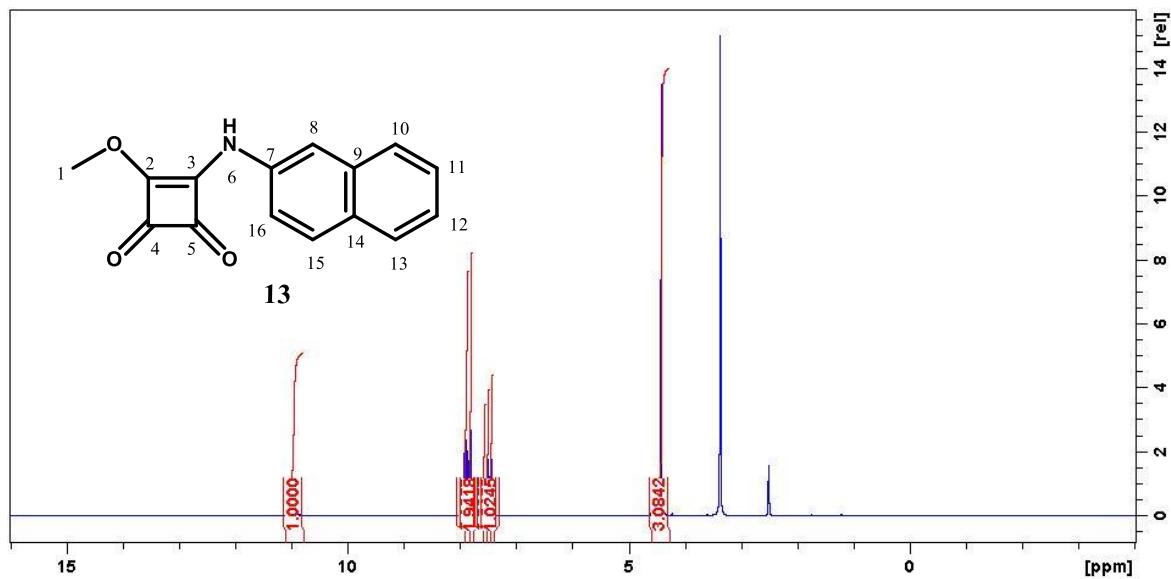
**Espectro 82:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C de 3,4-Dimetoxi-3-cyclobuteno-1,2-diona (12)



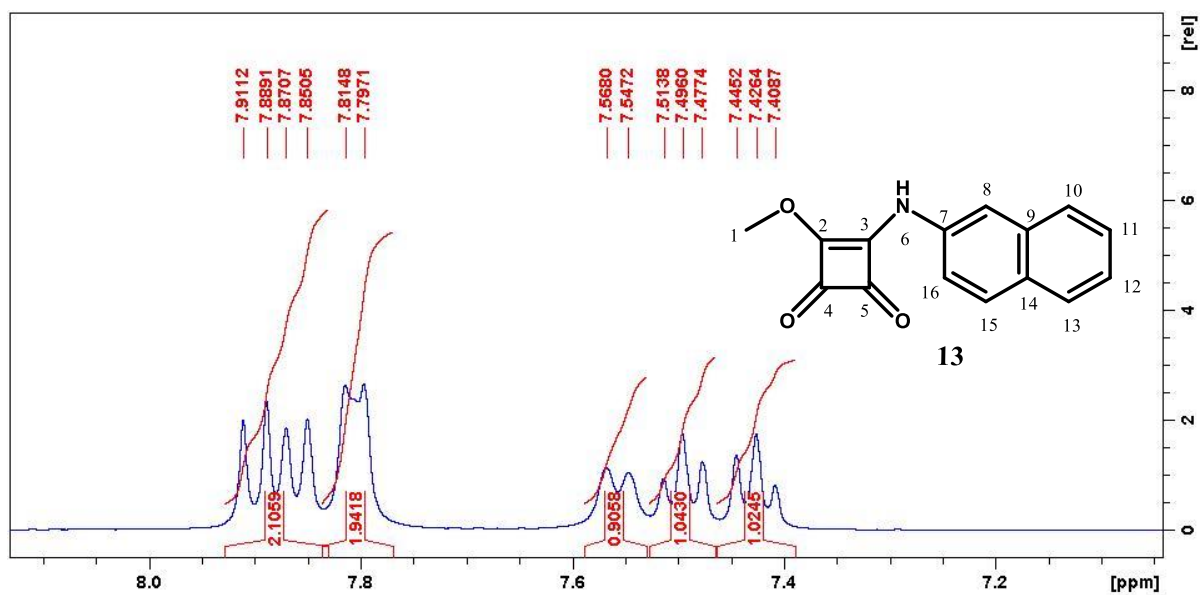
**Espectro 83:** Espectro de Raman e Infravermelho obtidos para 3-Metoxi -4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**13**)



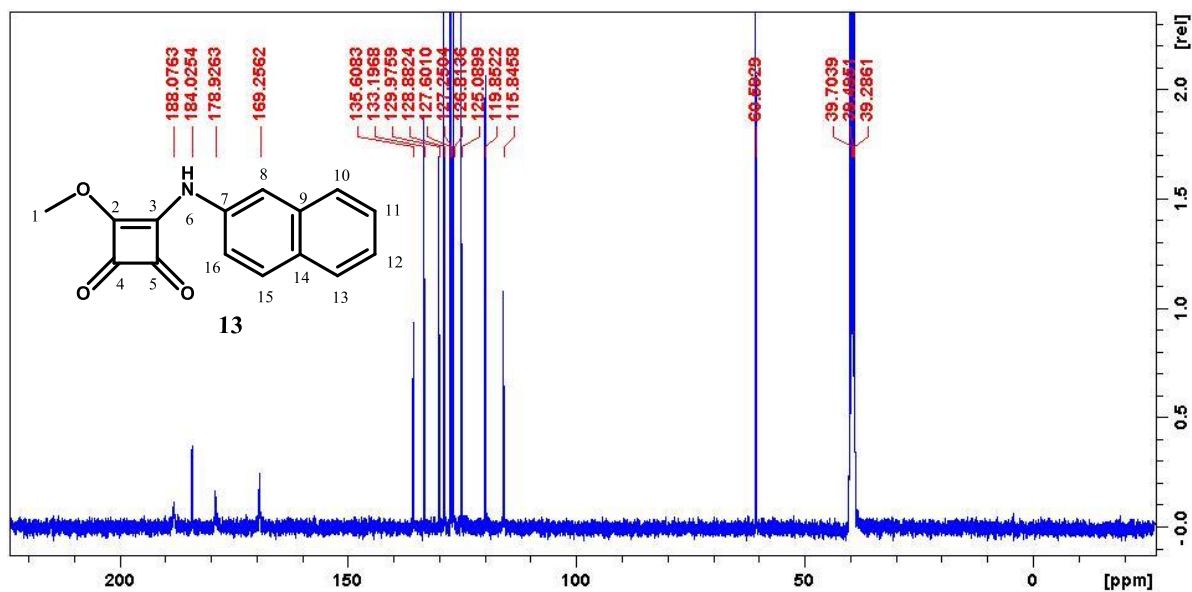
**Espectro 84:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3-Metoxi -4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**13**)



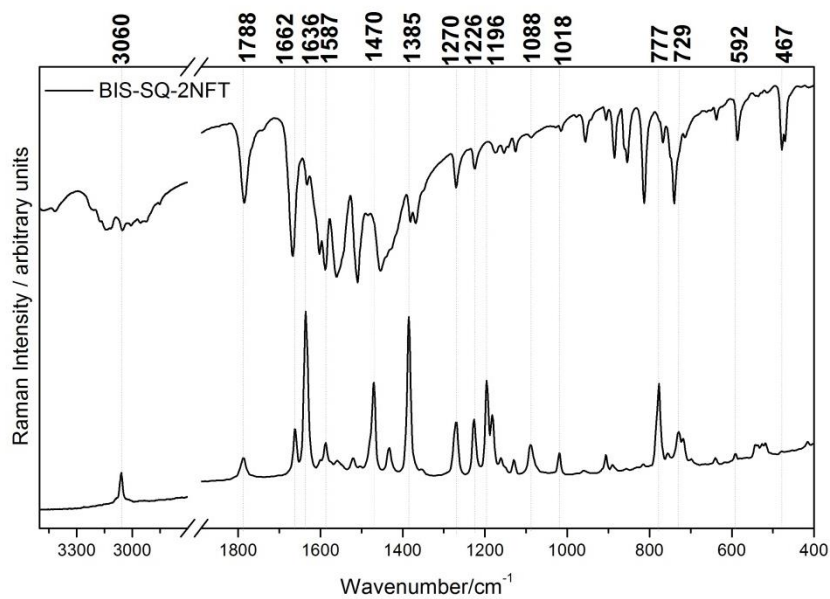
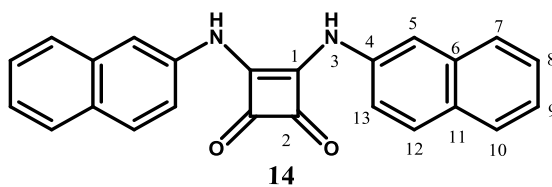
Espectro 85: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 3-Metoxi -4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (13)



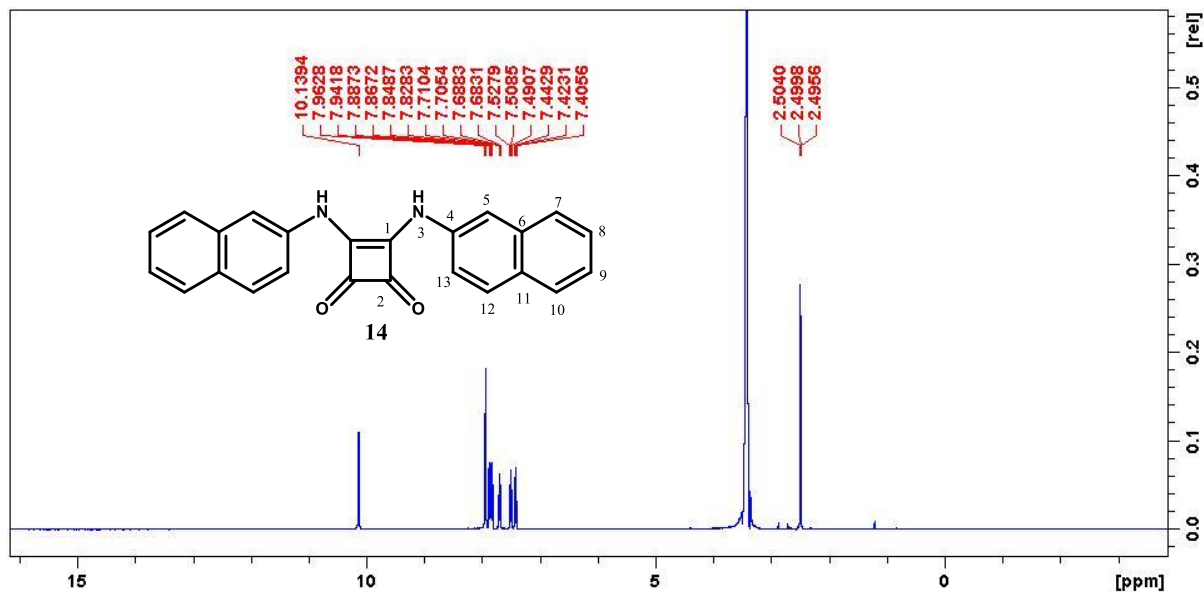
Espectro 86: Expansão do espectro de RMN <sup>1</sup>H de 3-Metoxi -4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (13)



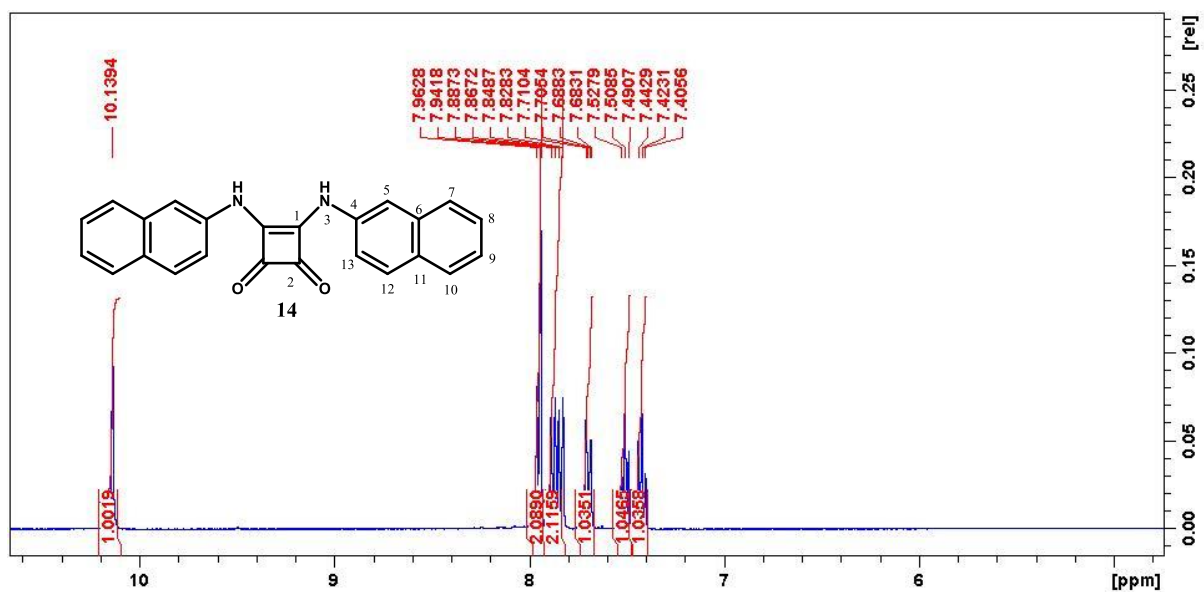
**Espectro 87:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 3-Metoxi-4-(2-aminonafaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**13**)



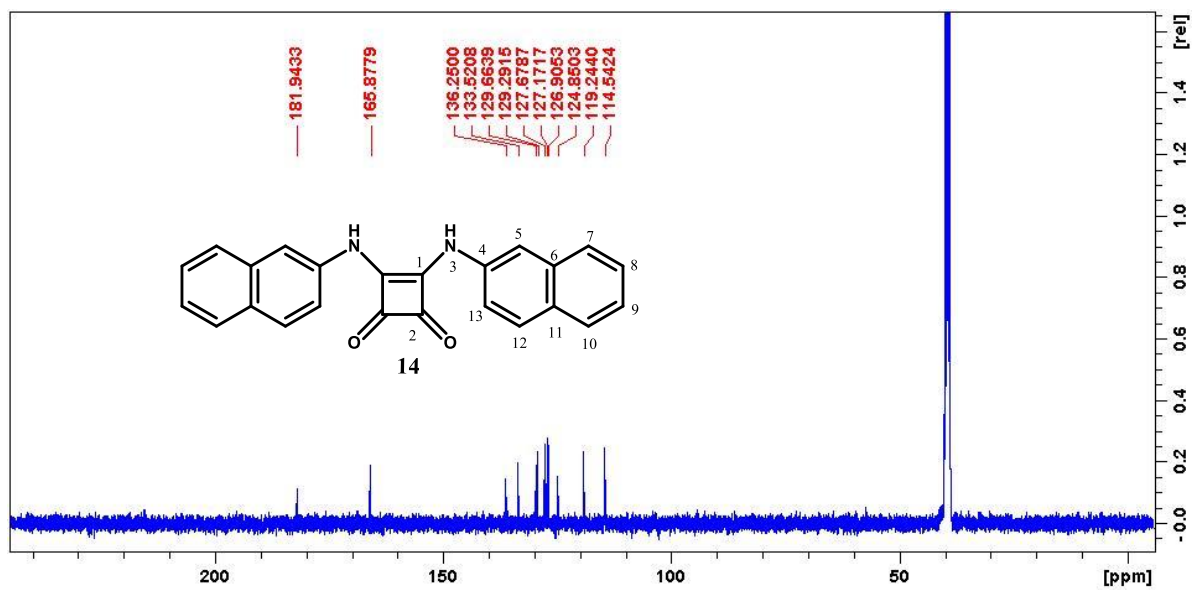
**Espectro 88:** Espectro de Raman e IV obtido para bis-3,4-(2-aminonafaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**14**)



Espectro 89: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de bis-3,4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (14)



Espectro 90: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de bis-3,4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (14)

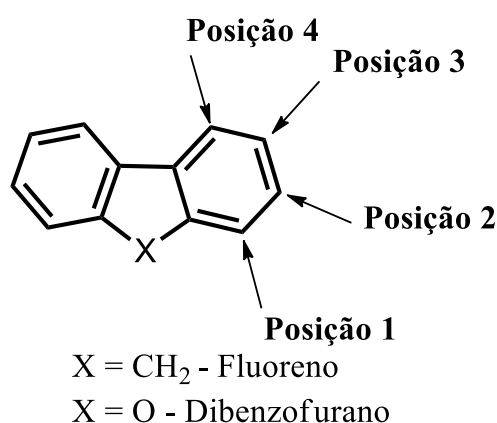


**Espectro 91:** Espectro de RMN  $^{13}$  de bis-3,4-(2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (**14**)

## a) Discussão detalhada sobre regioseletividade de nitrações

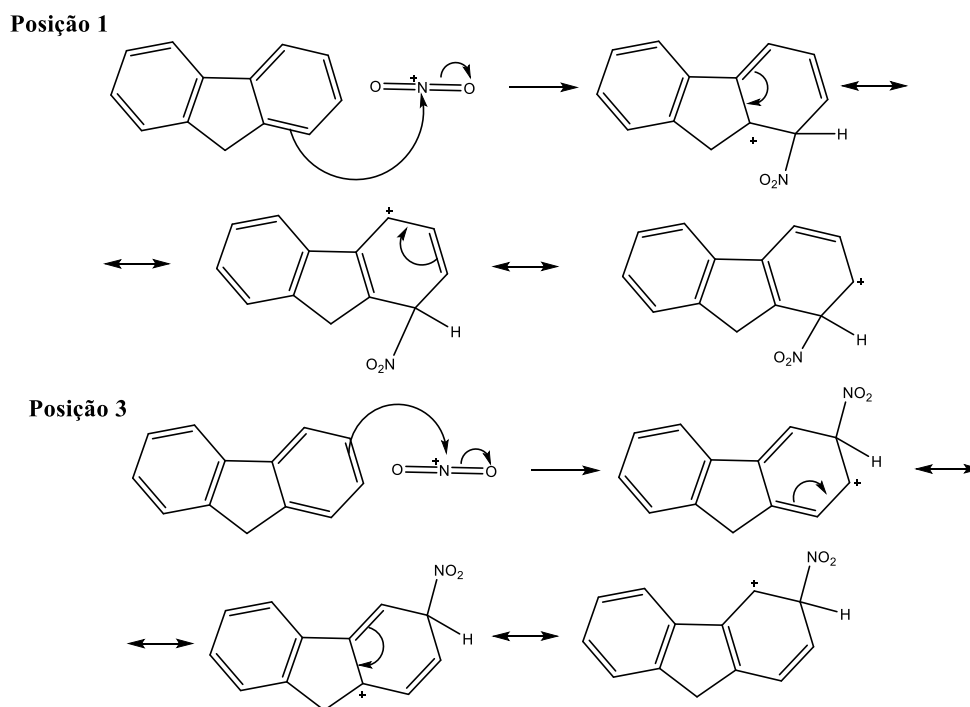
### Análise das possíveis posições de nitração no fluoreno

As condições reacionais para nitração para o fluoreno (**1.1**) proporcionam, a princípio, a possibilidade de formação de quatro isômeros mononitrados, 1-, 2-, 3-, ou 4-nitrofluoreno (Fig. 1). A obtenção de somente um isômero pode ser confirmada através da análise espectrométrica detalhada, pois embora os valores de medida de ponto de fusão estreitos e bem definidos sejam característicos de compostos puros, existem casos onde há formação de misturas eutéticas. A análise das bandas características nos espectros na região do infravermelho também não são sensíveis o suficiente para análise de misturas muito similares como estas e mesmo a análise dos íons detectados por ESI-MS não distinguem estes isômeros. Assim, as análises dos dados de RMN são imprescindíveis para a caracterização total dos derivados mono-nitrados obtidos. Desde o artigo, aqui relatado de 1943 [181], já se padroniza a obtenção do derivado nitrado na posição 2- e embora a literatura clássica não relate este aspecto, acha-se digno de nota uma melhor discussão sobre esta regioseletividade. Neste intuito, devem-se investigar as estruturas de ressonância dos intermediários arênicos com carga positiva (complexo de Hammond) formados durante a nitração para avaliação [182] das respectivas estabilidades nas possíveis posições (Fig. 2 e Fig. 3) [181]. As diferentes estruturas de ressonância que podem ser formadas a partir do ataque eletrofílico do íon nitrônio nas posições 1- e 3- estão apresentadas na Fig. 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e a análise dos intermediários obtidos pela nitração nas posições 2- e 4- estão representadas na Fig. 3.



**Fig. 1:** Posições possíveis para nitração do Fluoreno.

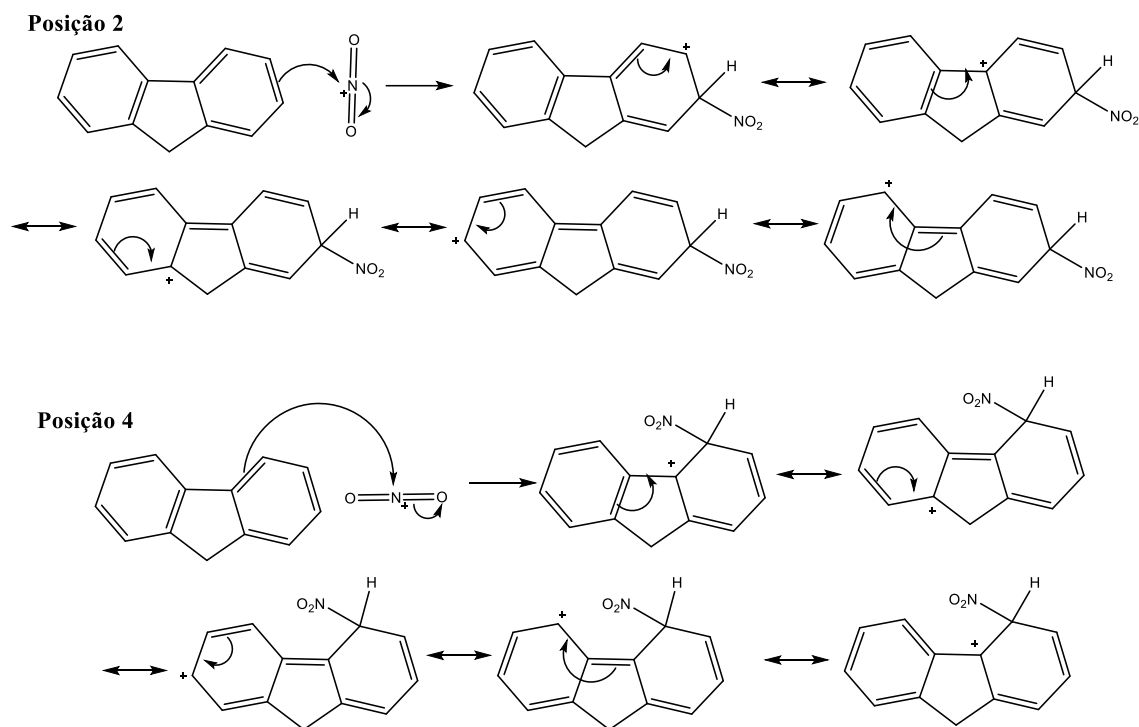




**Fig. 2:** Estruturas de ressonância para o derivados 1- e 3-nitrofluoreno

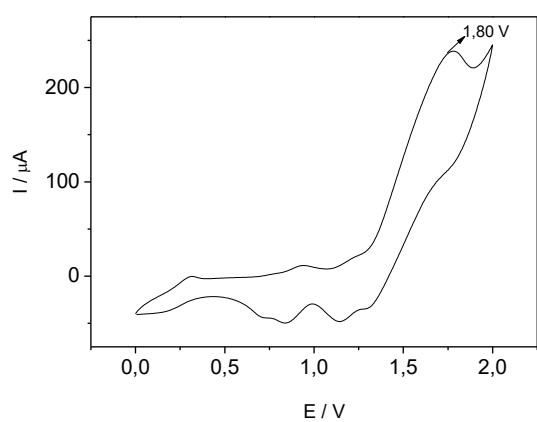
Pode-se observar na Fig. 1 que, para as nitrações nas posições 1-e 3- não há estabilização por ressonância com as duplas C=C do anel vizinho, e assim pela menor estabilidade relativa destes intermediários não deve haver preferência por estes padrões de substituição. Os análogos 2- e 4-nitrofluoreno (Fig. 2), apresentam estruturas de ressonância similares entre si; para estes intermediários torna-se possível a deslocalização da carga positiva entre ambos os anéis aromáticos conferindo maior estabilidade para os isômeros 2- e 4-nitrofluoreno, quando comparado aos isômeros 1- e 3-. Porém, com o ataque eletrofílico do íon nitrônio na posição 2-, a distância entre o eletrófilo e o anel aromático condensado é maior, isto confere uma menor repulsão estérica e torna o intermediário mais estável. Na posição 4-, o ataque eletrofílico é mais próximo ao anel aromático condensado e pode-se ter a desestabilização do intermediário pela maior repulsão estérica. Diante das discussões efetuadas acerca das estabilidades relativas dos intermediários corrobora-se a proposta clássica da literatura que propõe a dirigência preferencial do derivado 2-nitrofluoreno [185] (**2.2**) e portanto, a redução deve manter a dirigência inicial conduzindo ao 2-aminoderivado correspondente que foi ainda mais detalhadamente caracterizado com a realização dos espectros bidimensionais HMQC e HMBC (Espectros 20 e 21 em Anexos 1). No caso do 2-aminofluoreno (**1**) a atribuição mais precisa dos sinais pôde ser conseguida com a realização dos experimentos 2D HMQC e HMBC, pois respectivamente com as correlações de J1 e de J3 consegue-se verificar a posição relativa dos átomos de carbono aos átomos de hidrogênio verificados. A comprovação da obtenção do isômero reduzido do nitrofluoreno na posição 2- pôde ser definitivamente efetuada através da correlação J3 entre o H1

(s, 1H  $\delta$  6,78) com o carbono metilênico C12 ( $\delta$  36,17) que por sua vez também apresenta correlação J3 com o H10 (d, 1H,  $\delta$  7,42).

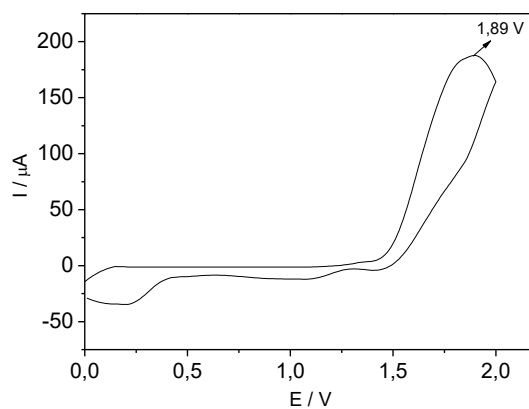


**Fig. 3:** Estruturas de ressonância para os isômeros 2 e 4-nitrofluoreno

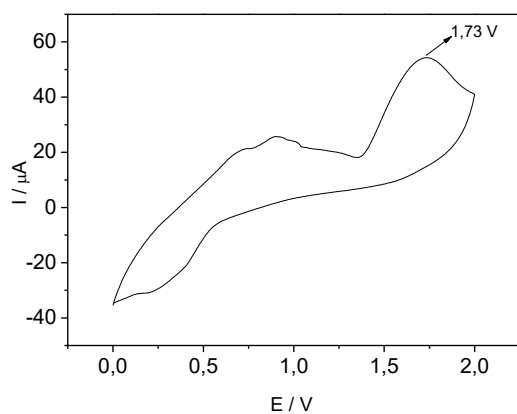
**b) Voltamogramas obtidos para medidas dos potenciais de oxidação dos monômeros**



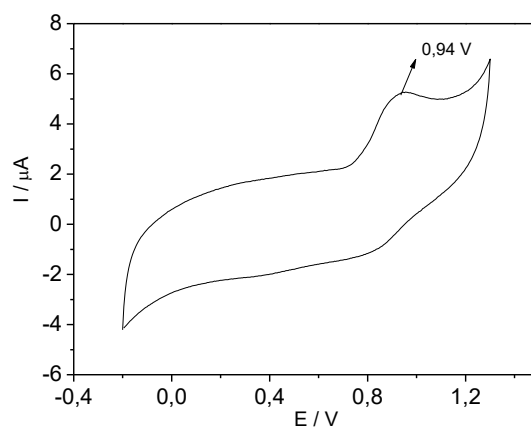
(a)



(b)



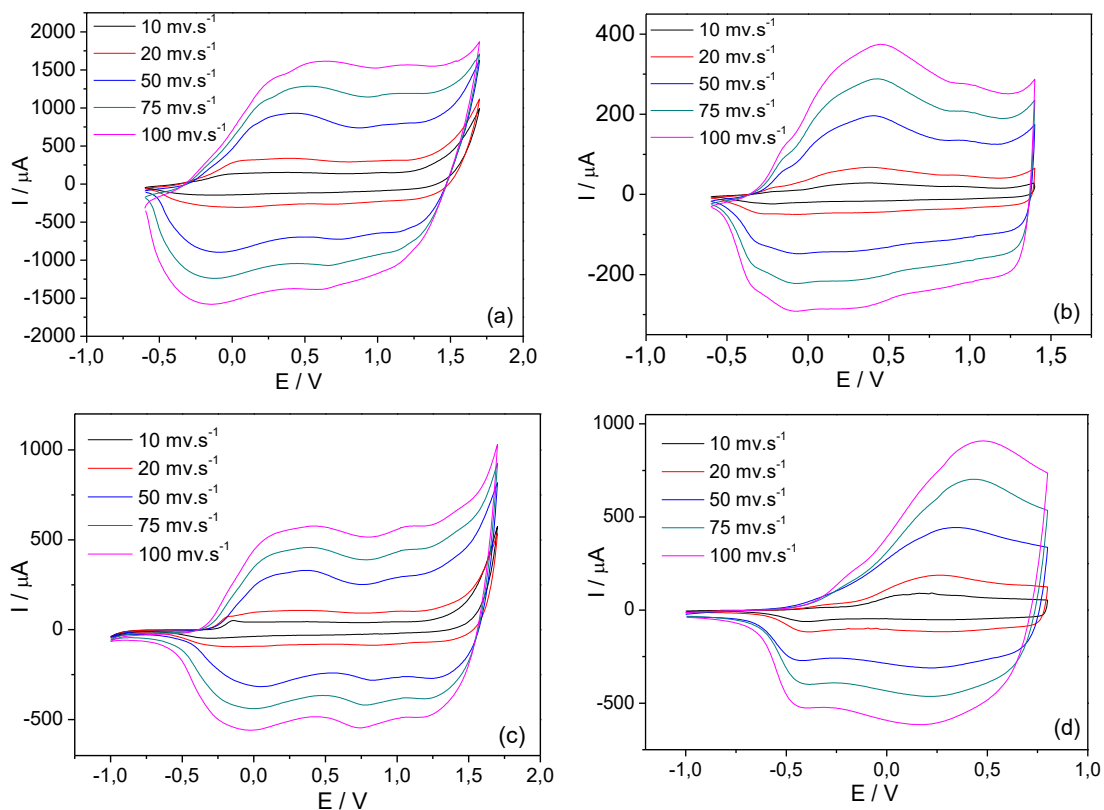
(c)



(d)

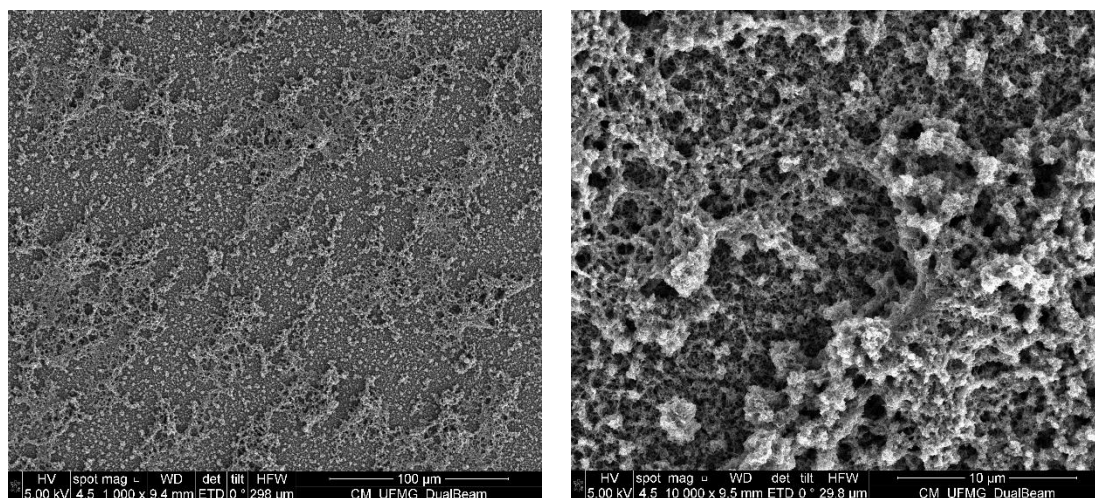
**Fig. 4:** Voltamogramas obtidos para medidas dos potenciais de oxidação de a) FLU (5), b) DBF (6), c) 2NFT (7), d) EDOT.

c) Voltamogramas cíclicos para **PTfCO-2FLU-co-PEDOT (a)**, **PTfCO-2DBF-co-PEDOT (b)**, **PTfCO-2NFT-co-PEDOT (c)** **PEDOT (d)** em diferentes velocidades de varredura. Et=Ec=Pt, Er=Ag. Solução de nitrobenzeno com 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>



d) Imagens adicionais das Micrografias Eletrônicas de Varredura dos copolímeros

(a)



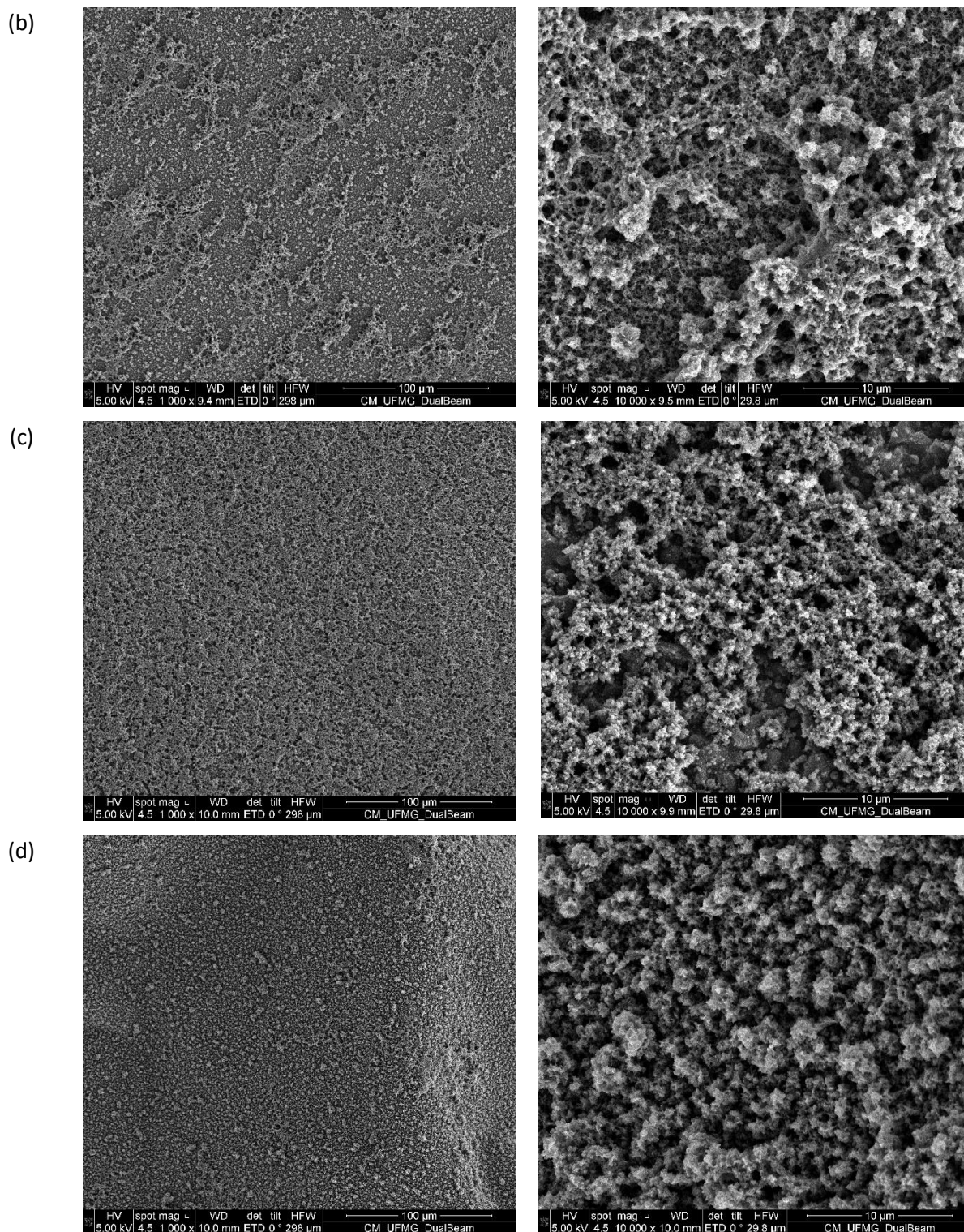


Fig. 5: Micrografias dos filmes TfcO-2FLU-co-PEDOT (a), PtfcO-2DBF-co-PEDOT (b), PtfcO-2NFT-coPEDOT (c) PEDOT (d). Escalas: 100 e 10 μm. Magnificação: 1,000 e 50,000.

### e) Descrição de tentativas experimentais para obtenção de derivados do ácido esquárico

Sabendo-se que a extensão do sistema  $\pi$  conjugado favorece a ocorrência da fluorescência, propôs-se a preparação do derivado esquaraínico **III** a partir da bis-hidrazida (**II**) do ácido dipicolínico (Fig. 5). Há na literatura a descrição da obtenção de esquaraínas/esquaramidas a partir da condensação direta entre o ácido esquárico e aminas/hidrazinas e desta forma, tentou-se efetuar a reação para obtenção da esquaraína ou esquaramida a partir da condensação do ácido esquárico (**I**) com a bis-hidrazida **II**, obtida a partir do ester dipicolínico **IIa**, conforme análise retrossintética mostrada na Fig. 6: a seguir.

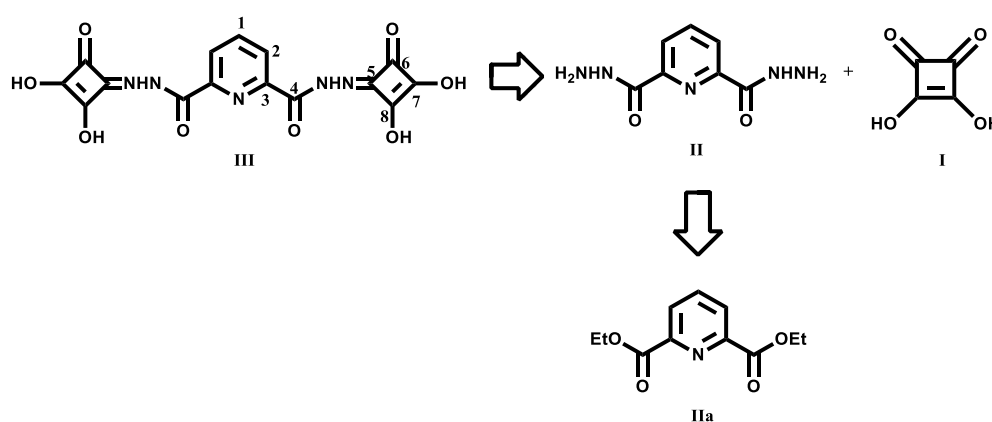


Fig. 6: Análise retrossintética de obtenção da esquaraína dipicolínica

### Preparação do dietil ester dipicolínico **IIa** e da correspondente bis-hidrazida **II**

A reação de obtenção do dietil-ester dipicolínico **IIa** foi efetuada com a utilização da irradiação de micro-ondas como fonte de energia e obteve-se o produto com 72 % de rendimento em apenas 40 minutos de reação. O dietil-ester **IIa** foi caracterizado a partir da comparação dos espectros obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  com os espectros descritos na literatura. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresentou os sinais dos respectivos hidrogênios carboxílicos ( $\text{CH}_3$  em  $\delta$  1,13 ppm,  $\text{CH}_2$  em  $\delta$  4,17) e píridínicos correspondentes ( $\delta$  7,8 e  $\delta$  8,0 ppm). O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou os seis sinais característicos esperados para a estrutura proposta ( $\delta$  13,76; 61,81; 127,48; 138,18; 148,03; 164,10).

A obtenção da bis-hidrazida **II** correspondente foi efetuada segundo metodologia descrita na literatura utilizando-se hidrato de hidrazina, porém, ao invés de aquecimento a refluxo por 10 horas, a fonte de energia utilizada foi o ultrassom e desta forma, a hidrazida desejada foi obtida com 77% de rendimento em 70 minutos de reação. Além de comparar o valor do ponto de fusão obtido com o da literatura, o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  também mostrou os sinais dos quatro carbonos esperados ( $\delta$  123,72; 139,34; 148,42; 161,96).

## Tentativa de obtenção da esquarina/esquaramida

Com a bis-hidrazida **II** sintetizada e caracterizada, partiu-se para a obtenção do derivado esquarainico, visando obter o derivado bis-hidrazidico **III** correspondente de maior conjugação em continuação aos estudos anteriores de Oliveira e colaboradores com a isoniazida. Todavia, inicialmente observou-se a dificuldade na solubilização tanto do ácido esquárico quanto da bis-hidrazida de partida e a reação para obtenção do derivado esquarainico foi testada a refluxo em diversos solventes – dioxano (em refluxo com banho de óleo e com manta de aquecimento), etanol, ácido acético e água – e com diferentes fontes de energia – aquecimento convencional, micro-ondas e ultrassom-. O produto obtido destas reações, sólido de cor amarelada, se mostrou pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos exceto dimetilsulfóxido (DMSO) e também apresentou alto ponto de fusão, dificultando as análises de caracterização. Os dados dos espectros vibracionais obtidos por espectroscopia Raman e na região do infravermelho (Fig. 7:) mostram as bandas características do sistema esquarato (1795, 1650, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e algumas bandas referentes à parte picolínica (1400-700  $\text{cm}^{-1}$ ), porém, a comparação destes resultados de **IV** com os resultados de Neuse e Green sugere a possível atribuição da obtenção do sal esquarato de bis-picolinil hidrazônio (**11a**), em analogia aos dados espectrométricos do sal de esquarato com anilina obtido pelos autores.

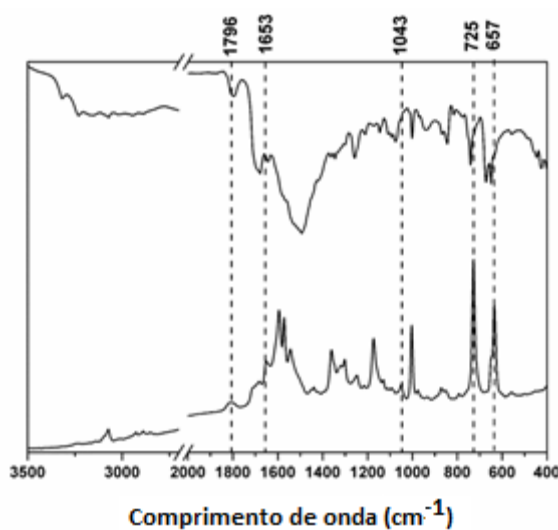


Fig. 7: Espectros na região do IV e Raman para sal de esquarato de bis-picolinil hidrazônio **11a**

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 8:) obtidos para todas as tentativas de obtenção da hidrazona esquarainica apresentaram os mesmos cinco sinais **RMN  $^{13}\text{C}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ ):  $\delta$  123,89; 139,49; 148,36; 162,02; 196,37 que podem ser atribuídos respectivamente aos quatro sinais característicos do sistema picolínico e só um sinal mais desblindado (196,37) característico do ácido esquárico na forma de esquarato, que é a sua forma bis-aniônica mais estável por causa do alto grau de conjugação, considerado como pseudo-aromaticidade. Esses dados evidenciam que a esperada hidrazona esquarainica **III** não foi obtida desde que os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a estrutura proposta apresentaria oito sinais referentes a oito carbonos magneticamente não equivalentes (Fig. 6:). Assim sendo, a estrutura do produto obtido para as nossas reações deve ser correspondente ao sal esquarato

de bis-picolinil hidrazônio **IIIa** conforme Fig. 9: Esta estrutura apresenta somente cinco carbonos diferentes atribuídos ao di-ânion esquarato (1 sinal) e os quatro sinais do sistema picolínico como observado no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrado a seguir.

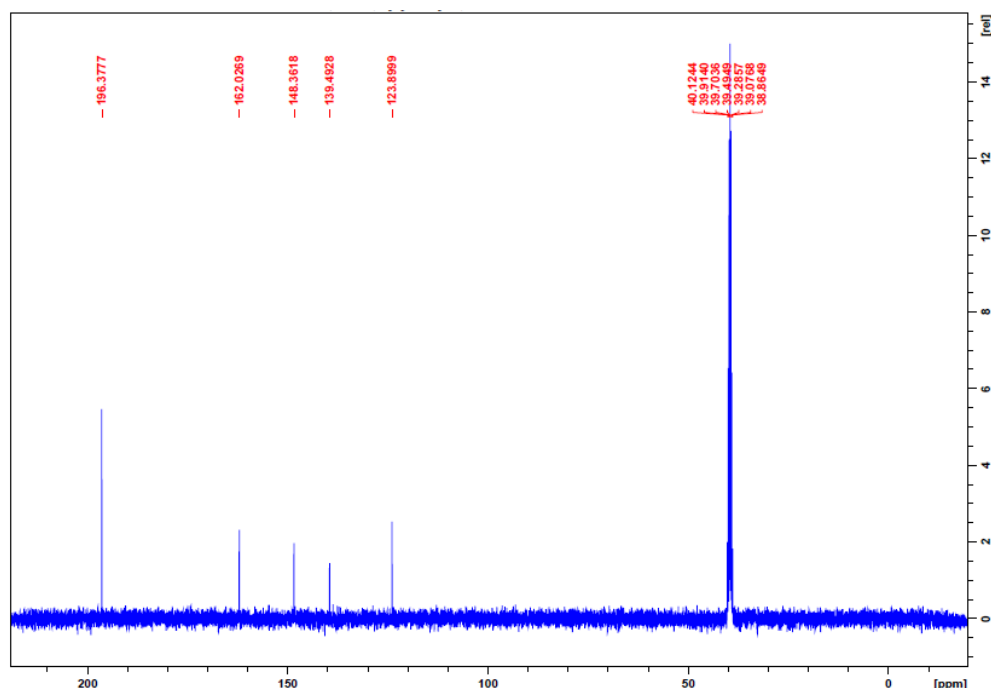


Fig. 8: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da reação entre bis-hidrazida **9** e ácido esquárico (**10**)

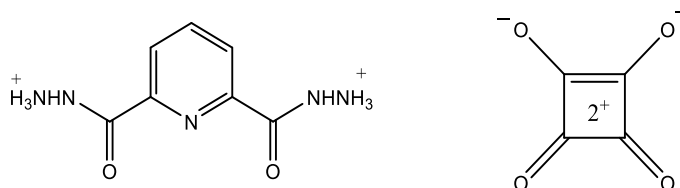


Fig. 9: Estruturas proposta para o sal esquarato de bis-picolinil hidrazônio **IIIa**

Assim, desde que, tentou-se a reação de condensação direta entre o ácido esquárico (**I**) e a bis hidrazida picolínica **II** em solventes variados, condições de aquecimentos alternativos e não obteve-se sucesso, conclui-se que há uma baixíssima reatividade entre ambos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a bis-hidrazida picolínica **II**, mesmo tendo sido obtida em meio neutro, foi preparada a partir do hidrato de hidrazina, que deve em solução gerar um equilíbrio de auto protonação, similar a amônia e produzir “*in situ*” o hidróxido de hidrazônio. Este intermediário é que deve ser o reagente verdadeiramente utilizado nas reações quando se utiliza a hidrazina hidratada e então o produto formado não é a bis-hidrazida, mas o derivado bis-hidrazônio catiônico (Fig. 10:).

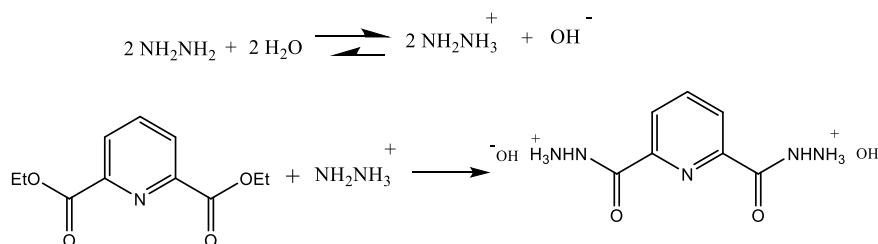


Fig. 10: Equação de equilíbrio para hidrato de hidrazina e formação do hidróxido de hidrazônio.



Uma observação experimental simples, que comprova a presença da espécie protonada bis-hidrazida picolinica, foi o borbulhamento a partir da adição de solução de aquosa de bicarbonato de sódio. Este fato deve ainda acarretar outra reação secundária, pois o anel piridinico é básico, ou seja, os substituintes protonados devem efetuar fortes ligações de hidrogênio inter- e intra- moleculares com o átomo de nitrogênio piridinico, formando espécies oligoméricas diversas que dificultam a solubilidade e a reatividade. Além do mais, se realmente a bis-hidrazida II está protonada, ela é muito pouco nucleofílica, e o ácido esquárico, ácido forte, tenderá a reagir através de reação ácido-base preferencialmente do que como eletrófilo, produzindo-se então o sal correspondente, esquarato de bis-hidrazônio e não a esperada hidrazona-esquaraína formada da reação condensação. Contudo, é digno de nota que mesmo assim, houve a observação da forte emissão deste produto na região do Infravermelho, entre 1800 e 1920 nm (Fig. 11:). Cabe ressaltar que os nossos resultados não contradizem os resultados do artigo já citado, pois mesmo neste artigo a esquaraína foi obtida em muito baixo rendimento (9%).

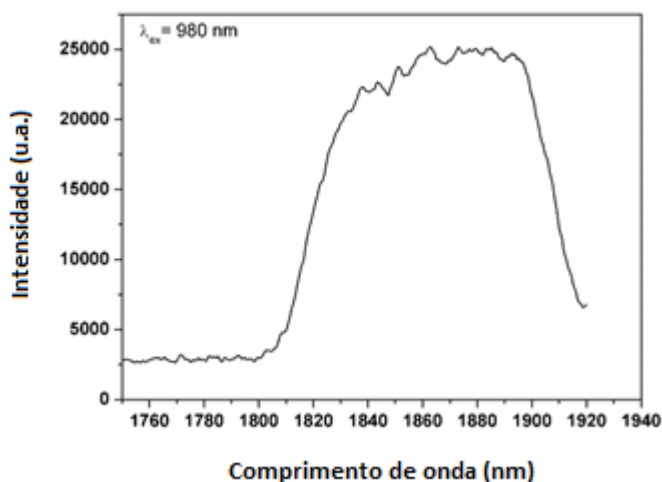


Fig. 11: Espectro de emissão obtido para sal esquarato de bis-picolinil hidrazônio IIIa

Após a observação de que a tradicional condensação entre ácido esquárico e derivados amínicos não é eficiente para este caso, foi-se à literatura para investigação das metodologias mais recentes para obtenção dos derivados do ácido esquárico de maior reatividade. Analogamente aos derivados ésteres e cloretos de acila de ácidos carboxílicos, tem-se estudado os derivados di-alcoxi, ou mais especificamente o dimetoxi derivado- e di-cloreto do ácido esquárico (Fig. 12:). Cabe aqui também ressaltar que neste artigo de revisão sobre a síntese, as aplicações e as propriedades dos derivados esquáricos nitrogenados correspondentes, que quando se efetua a reação de condensação de derivados esquáricos com aminas, podem-se obter dois tipos de derivados diferentes, as esquaraínas ou as esquaramidas, o que já foi relatado especificamente para reação entre o dimetilesquarato e a anilina em metanol, na qual obtém-se preferencialmente o derivado esquaraínico. (Fig. 13:). Assim, tendo-se conseguido o empréstimo de pequena quantidade de dimetilesquarato, tentou-se também a reação deste derivado, a princípio mais reativo, com a bis-hidrazida II, em dioxano a refluxo, entretanto esta reação também não foi bem sucedida e obteve-se como produto somente a bis-hidrazida de partida, caracterizada por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 14:). Realmente, a obtenção dos derivados

esquaraínicos com aminas aromáticas é difícil exigindo condições vigorosas, conforme já citado aqui no artigo de Neuse e Green, e não como tradicionalmente conhecido.

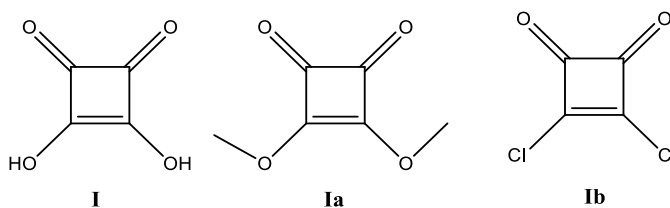


Fig. 12: Estruturas químicas de ácido esquárico (I), dimetoxiesquarato (Ia) e dicloreto esquárico (Ib)

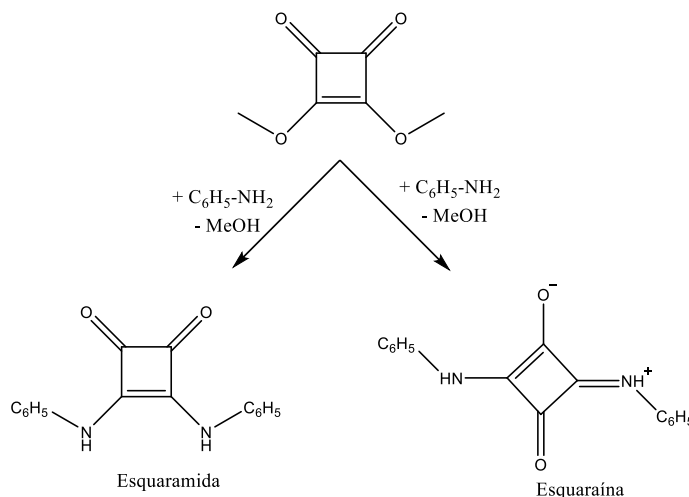


Fig. 13: Condensação de derivado esquárico com anilina.

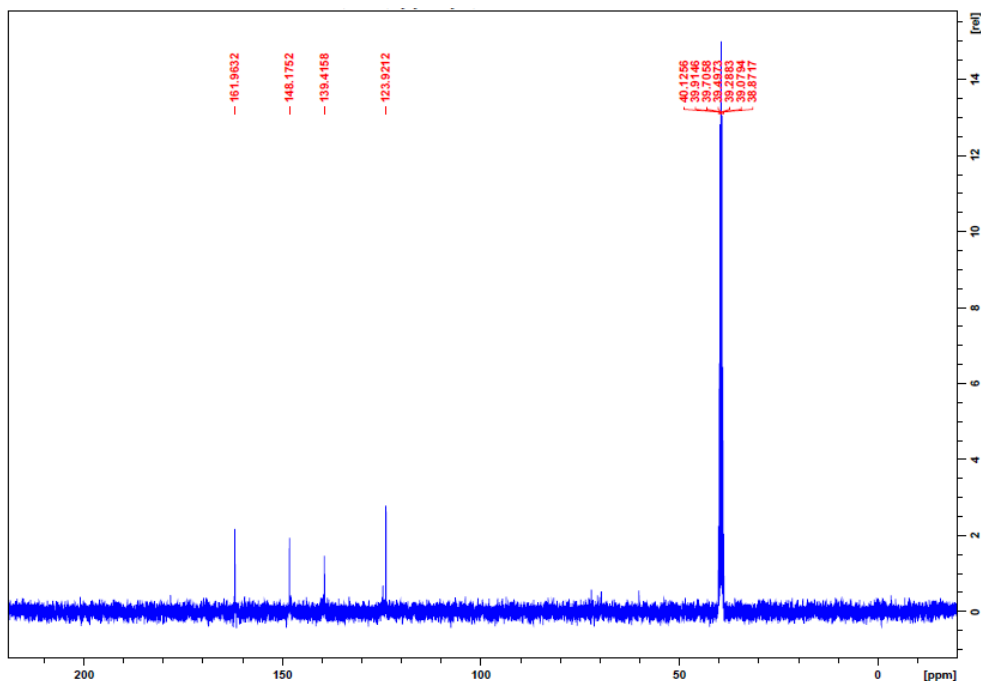


Fig. 14: Espectro de RMN de  $^{13}C$  da reação entre bis-hidrazida 9 e dimetilesquarato (10a)

Ainda destaque-se o trabalho do direcionamento da seletividade para a obtenção de esquamidas através da reação com o dicloreto esquárico, formado a partir da reação seletiva entre o ácido esquárico e excesso de cloreto de tionila, com aminas diversas obtendo-se mais de 70% da esquamida e cerca de 10 % da esquaraína (Fig. 15:). Uma vez mais tentou-se efetuar a reação da bis-hidrazida **II**, com o derivado dicloreto esquárico (que foi preparado a partir da reação do ácido esquárico com excesso de cloreto de tionila sob aquecimento a refluxo e em presença de DMF). Entretanto, apesar da obtenção e caracterização espectrométrica satisfatória do dicloreto esquárico, que é o derivado esquárico de maior reatividade, a reação com a bis-hidrazida picolinica, mais uma vez não ocorreu, tendo-se obtido como produto a bis-hidrazida de partida. Finalmente, pode-se concluir então que realmente a baixa eficiência desta reação de condensação está na baixíssima reatividade da bis-hidrazida picolinica. Sendo assim, como já se planejara a obtenção de derivados nitrogenados esquáricos com aminas fluorescentes, que não devem apresentar estas características de baixa reatividade como a bis-hidrazida exaustivamente investigada, partiu-se para os estudos de obtenção das esquamidas fluorescentes, desde que, como já citado, o dicloreto esquárico conduz preferencialmente as esquamidas correspondentes, que segundo o artigo de revisão são de grande interesse.

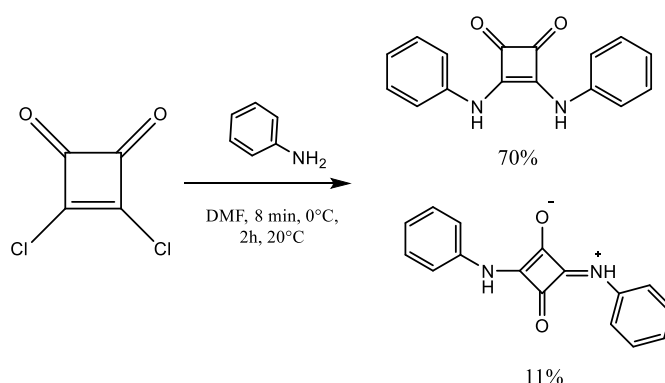
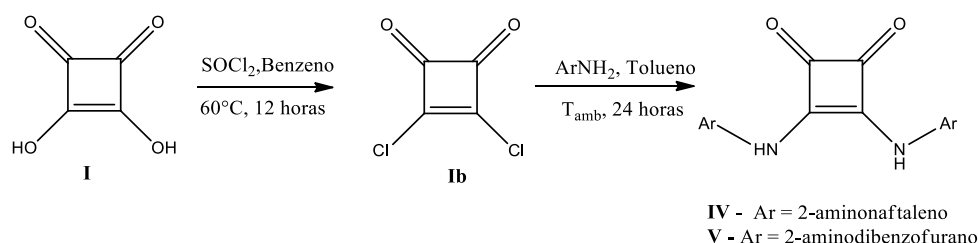


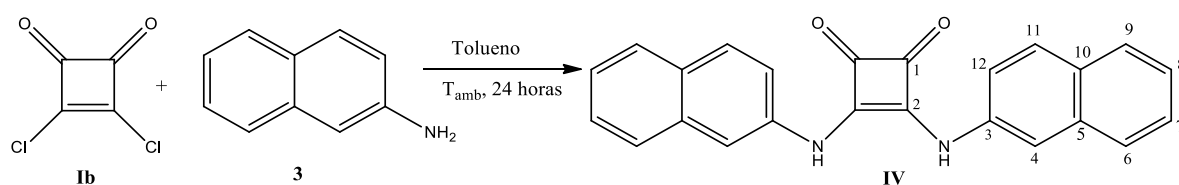
Fig. 15: Reação de condensação entre dicloreto esquárico (**1b**) e anilina.

## Tentativa de obtenção das esquaramidas a partir do derivado clorado do ácido esquárico

### Obtenção dos derivados esquaramidas a partir da reação entre dicloreto esquárico e aminas aromáticas

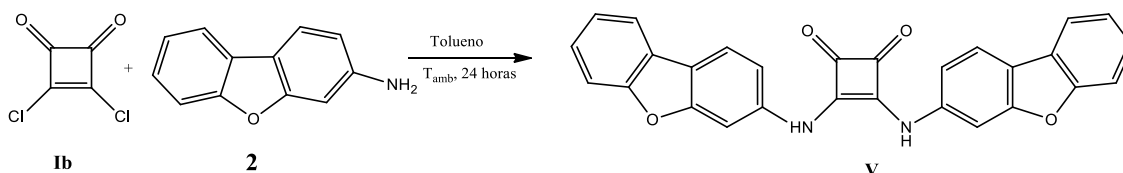


### Preparação da esquaramida 3,4-bis (2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (IV)



Em um balão tritubulado de 50 mL, dotado de condensador de refluxo com agente dessecante e um funil de adição e agitação magnética imerso em um banho de gelo, adicionaram-se 0,50 g (3,31 mmol) de dicloreto esquárico (**Ib**) dissolvidos em 10 mL de tolueno anidro. Ao balão, em seguida, foi adicionado 0,94 g (6,62 mmol) de 2-aminonaftaleno (**3**) e 1,1 mL (7,94 mmol) de trietilamina, dissolvidos em 20 mL de tolueno anidro, gota a gota ao balão, por aproximadamente duas horas, mantendo o banho de gelo a 0°C. Aos poucos, a solução foi se tornando turva, em tom amarelado. A reação foi acompanhada por CCD (eluente tolueno 1:1 acetato de etila) e após 24 horas a reação havia se completado. O sólido amarelo obtido (65%) foi filtrado e lavado com 50 mL de etanol e deixado secar em um dessecador com pentóxido de fósforo. **IV** (ATR,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ): 3152–3056 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1785 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1668 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1558 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  114,33 (**C4**), 119,11 (**C12**), 124,70 (**C8**), 126,79 (**C6**), 127,07 (**C7**), 127,60 (**C9**), 129,15 (**C11**), 129,57 (**C10**), 133,47 (**C5**), 136,32 (**C3**), 165,85 (**C2**), 181, 70 (**C1**).

### Preparação da esquaramida 3,4-bis (2-aminodibenzofurano)-3-ciclobuteno-1,2-diona (V)



Seguindo os mesmos procedimentos descritos na reação de obtenção de IV, reagiu-se 0,50 g (3,31 mmol) de dicloreto esquárico (**10b**) e 1,10 g (6,62 mmol) de 2-aminodibenzofurano (**3**). Obteve-se 1,12 (61%) de um sólido amarelo. **PF** > 250°C. **IV** (ATR,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ): 2952 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1788 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1555 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1455 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ).

Preparou-se o dicloreto esquárico **Ib** conforme já citado, com o cuidado de seguir procedimento mais detalhado para seu isolamento e purificação na forma de sólido cristalino, em seguida, tentou-se a reação de condensação com aminas fluorescentes (2-amino dibenzofurano **4** e 2-aminonaftaleno **1**). A revisão bibliográfica atualizada mostrou que tais reações são realmente pouco conhecidas, havendo poucas citações de metodologias para obtenção das esquaramidas, dentre estas seguiram-se inicialmente as indicações das metodologias descritas, em 2008 por Muthyala e colaboradores – reação em tolueno a refluxo e excesso de amina reagente – e, em 2007 por Ivanovsky e Ivachtchenko – reação em dioxano e trietilamina, a baixa temperatura. Para evitar o gasto de aminas reagentes não-comerciais, como 2-aminofluoreno (**1**) e 2-amino-dibenzofurano (**2**), usou-se a 2-aminonaftaleno (**3**) como amina modelo para as reações iniciais, pois esta amina comercial também é reconhecidamente fluorescente. A tentativa de reação usando dioxano como solvente, mesmo a quente, mostrou a baixa solubilidade do produto e dificuldade de seu isolamento. Com o uso de tolueno a baixa temperatura observou-se baixa solubilidade, mas o produto era mais facilmente passível de isolamento; além do mais, a presença de trietilamina no meio também mostrou favorecer a reação, bem como a adição muito lenta (2 horas) da solução da amina reagente sobre a solução do dicloreto esquárico. Os produtos se formavam como sólidos amarelados que eram filtrados, lavados com etanol para retirada de excesso da trietilamina e da amina de partida e secados para posterior análise espectrométrica e mostravam alto ponto de fusão (> 300 °C). Os dados de IV para ambas as esquaramidas preparadas mostram duas bandas características do sistema esquaramídico alfa, beta insaturado conforme comparação com a literatura, uma de fraca intensidade correspondente na região de 1785 cm<sup>-1</sup> e uma banda de uma intensidade um pouco maior em 1665 cm, adicionalmente observaram-se as bandas referentes aos anéis aromáticos respectivos de cada amina de partida. A análise do espectro de RMN de <sup>13</sup>C obtido para a esquaramida 2-naftil-substituída (**IV**) mostrou os doze sinais característicos esperados para a estrutura proposta. Devido a enorme dificuldade de solubilização da amostra, não foi possível obter a tempo o espectro de RMN de <sup>13</sup>C para o derivado esquaramídico dibenzofurânico (**V**). No geral, as duas possíveis esquaramidas se mostraram muito pouco solúvel e de difícil purificação, sendo assim, outras metodologias foram testadas afim de se obter os derivados esquáricos.

## Espectros de caracterização da tentativa de obtenção dos derivados esquáricos

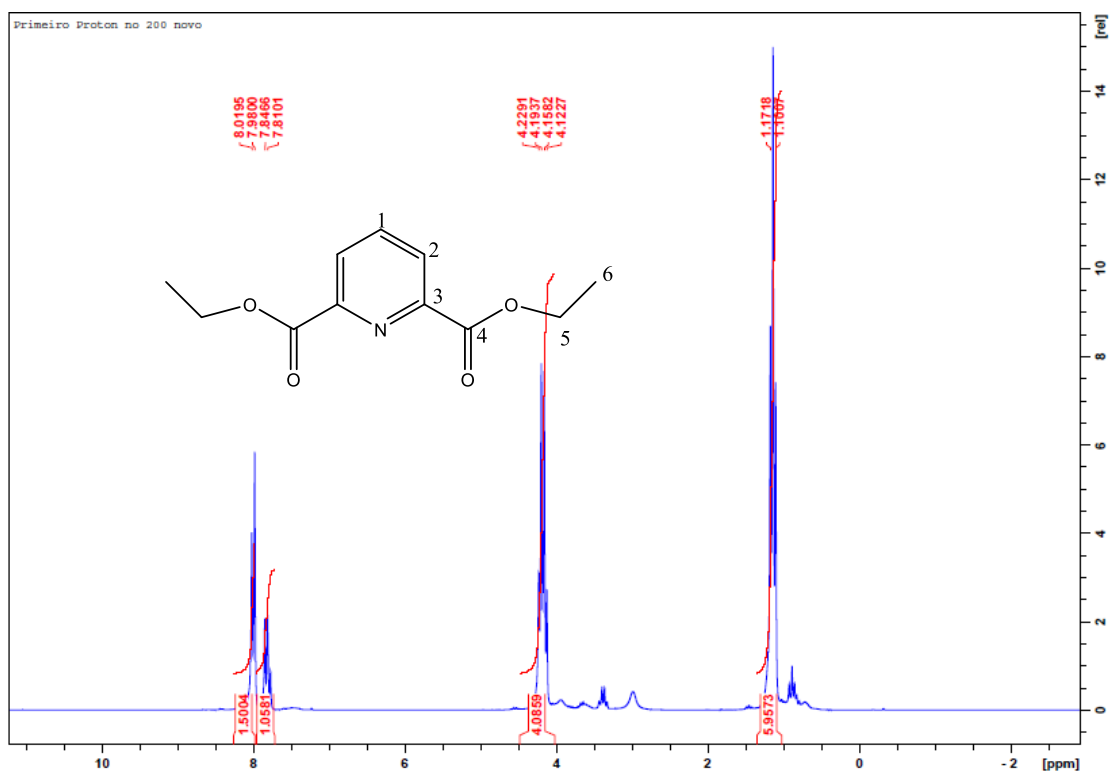


Fig. 16: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do dietil-2,6-dicarboxilato piridina (8)

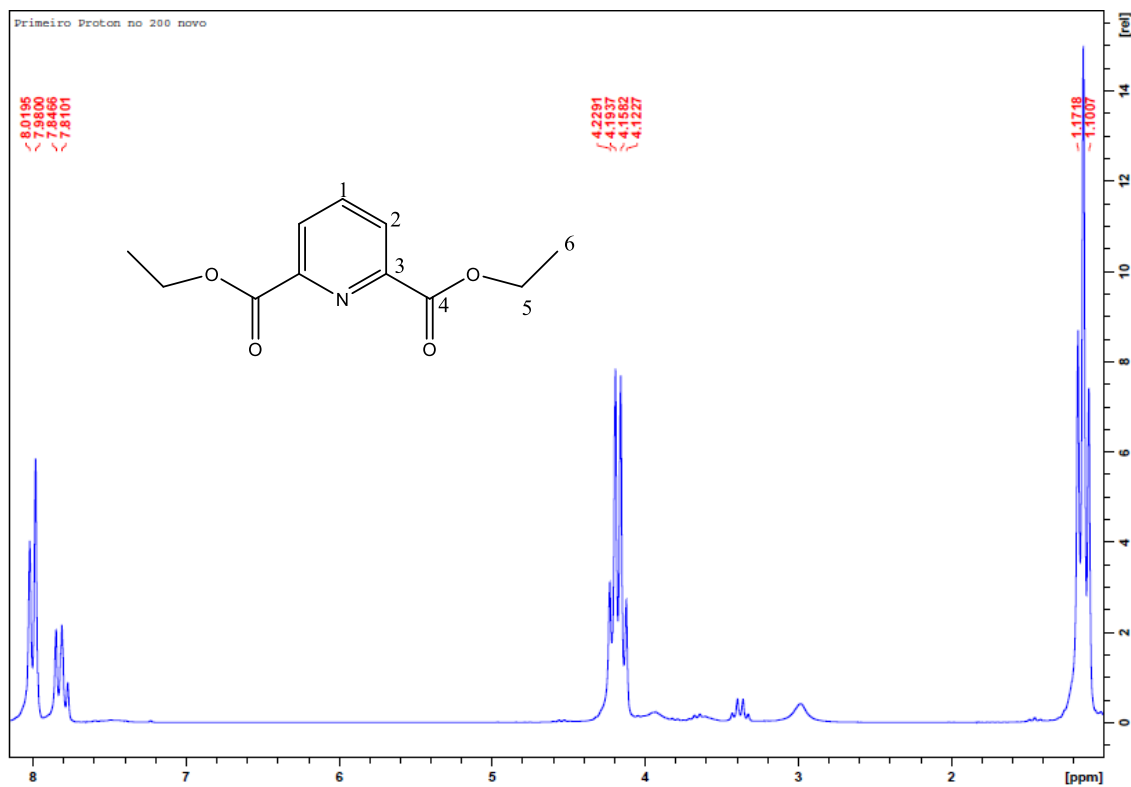


Fig. 17: Expansão de espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do dietil-2,6-dicarboxilato piridina (IIa)

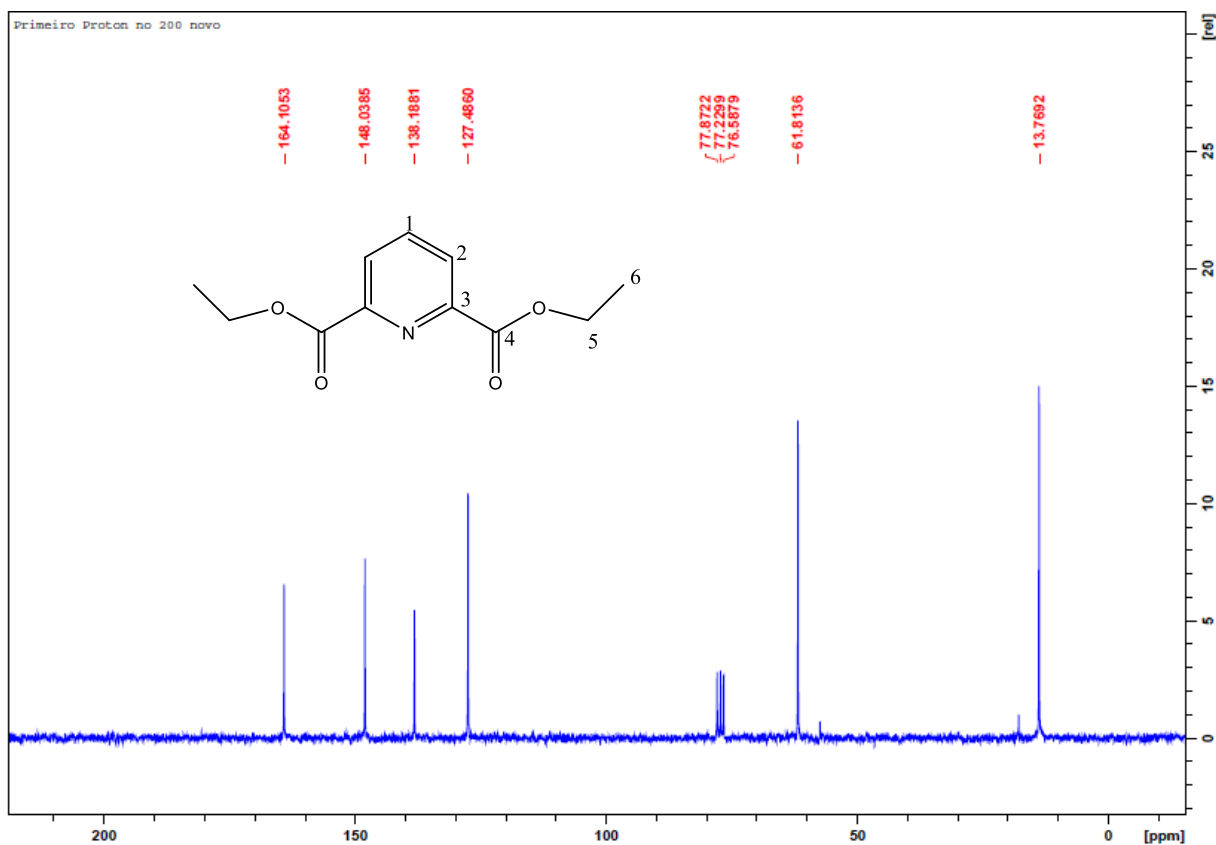


Fig. 18: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do dietil-2,6-dicarboxilato piridina (IIa)

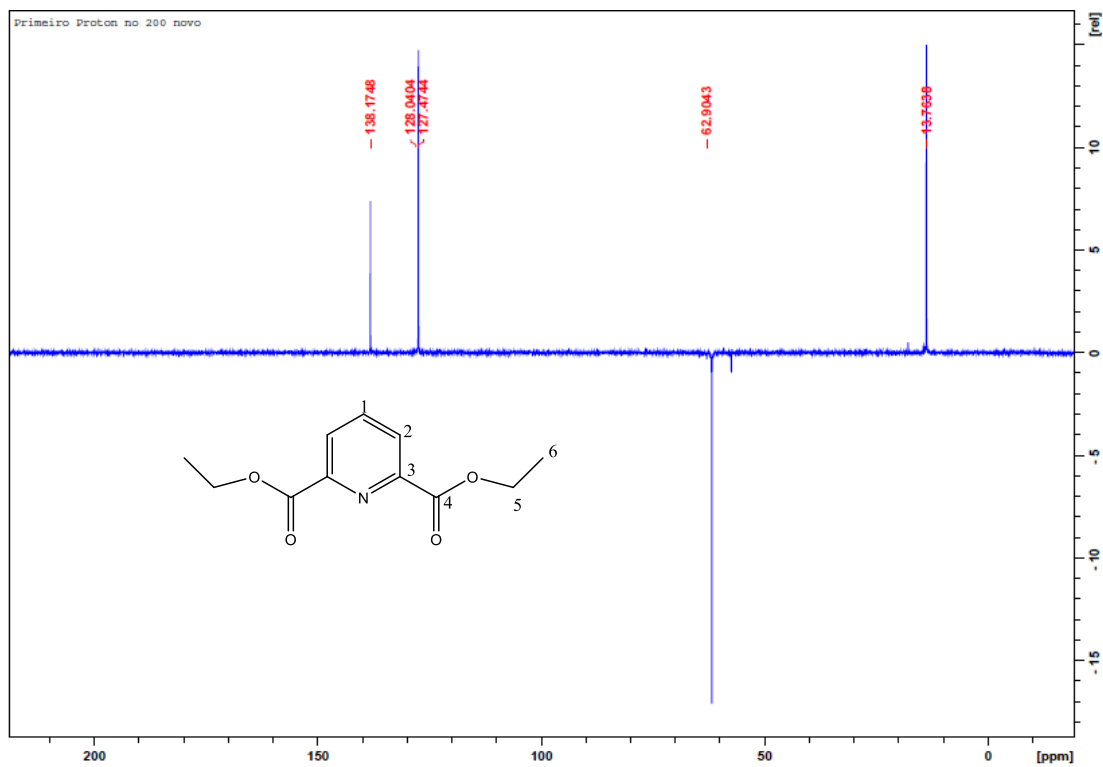


Fig. 19: Sub-espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do dietil-2,6-dicarboxilato piridina (IIa)

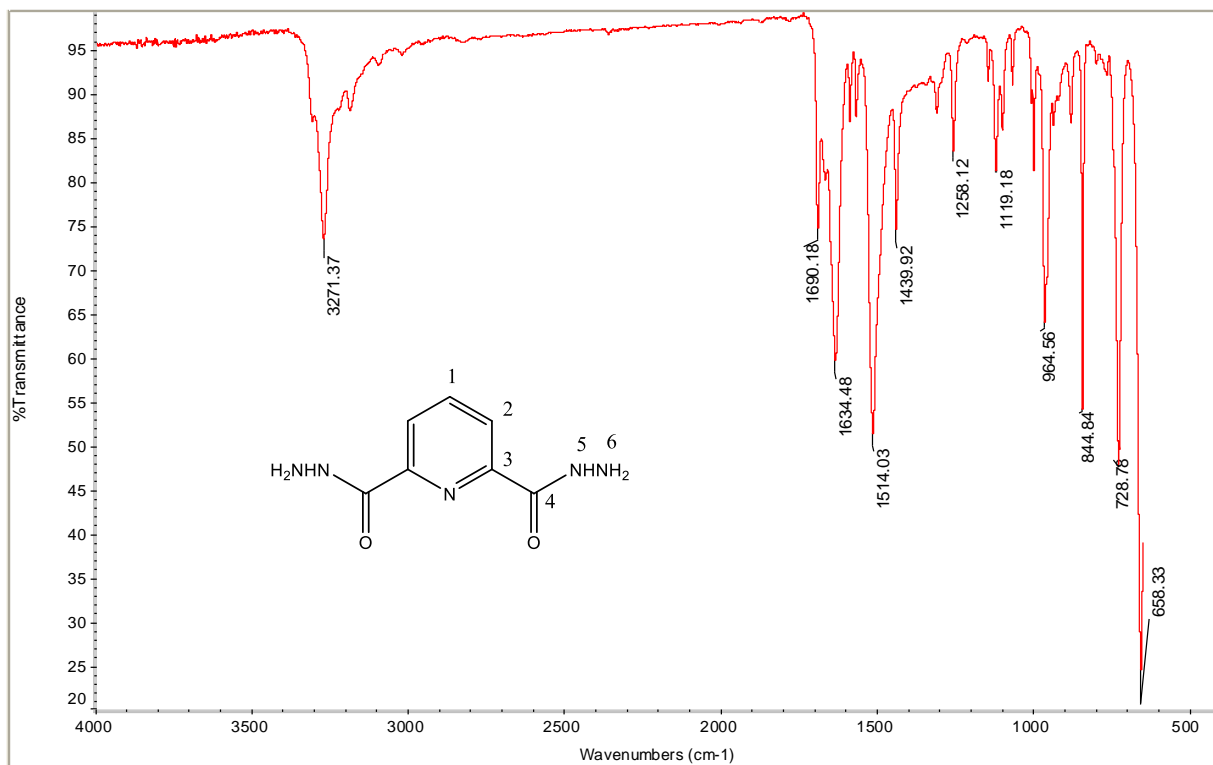


Fig. 20: Espectro obtido na região do Infravermelho em ATR para 2,6-bis-hidrazida piridina (II)

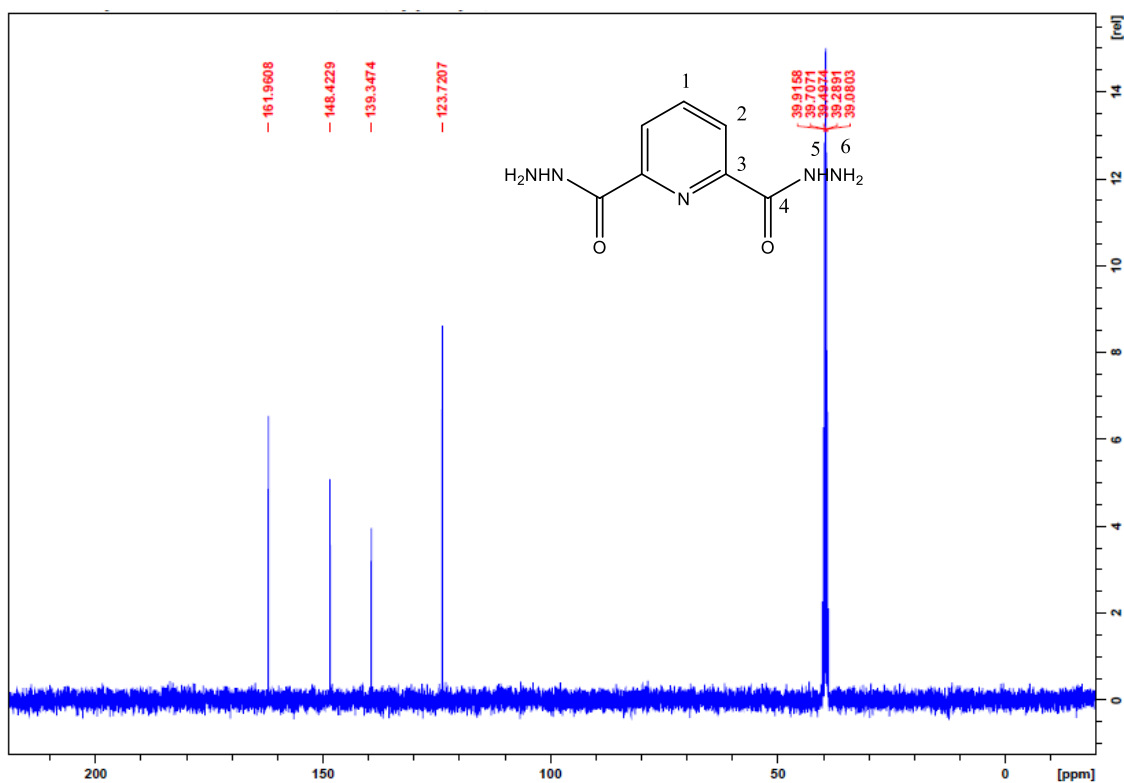


Fig. 21: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da 2,6-bis-hidrazida piridina (II)



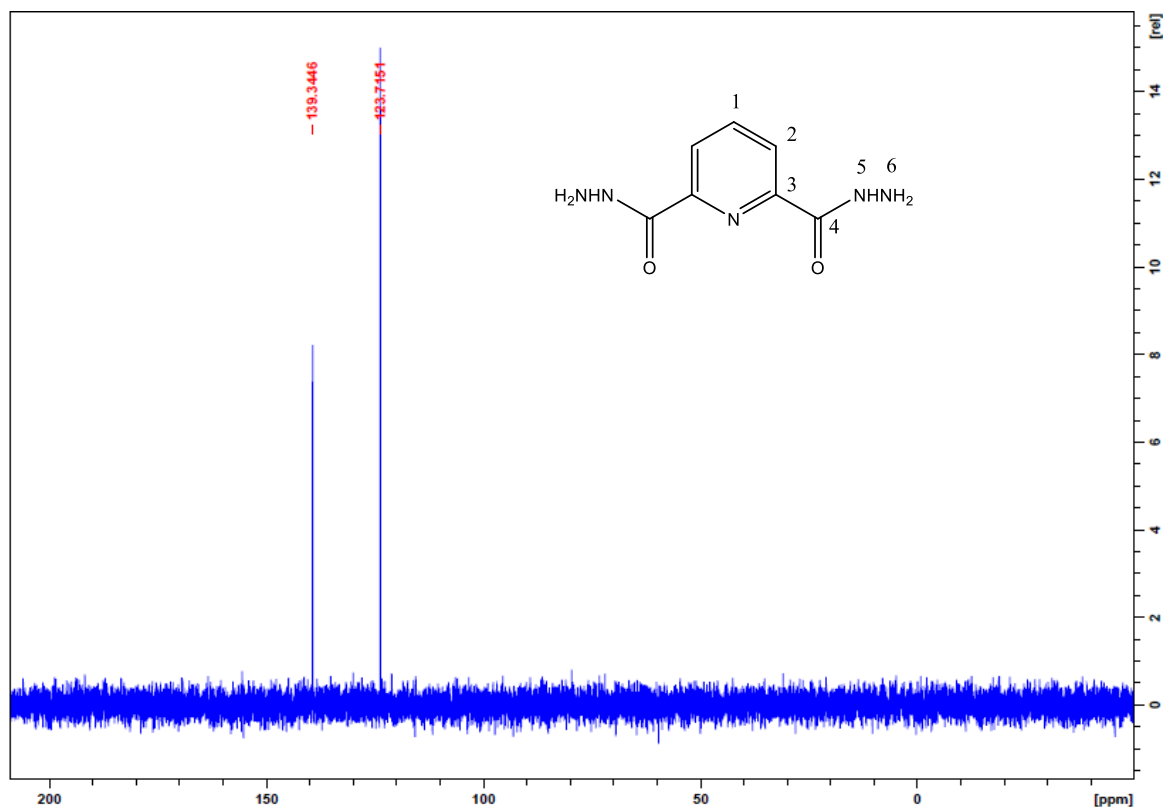


Fig. 22: Sub-espectro de DEPT da 2,6-bis-hidrazida piridina (II)

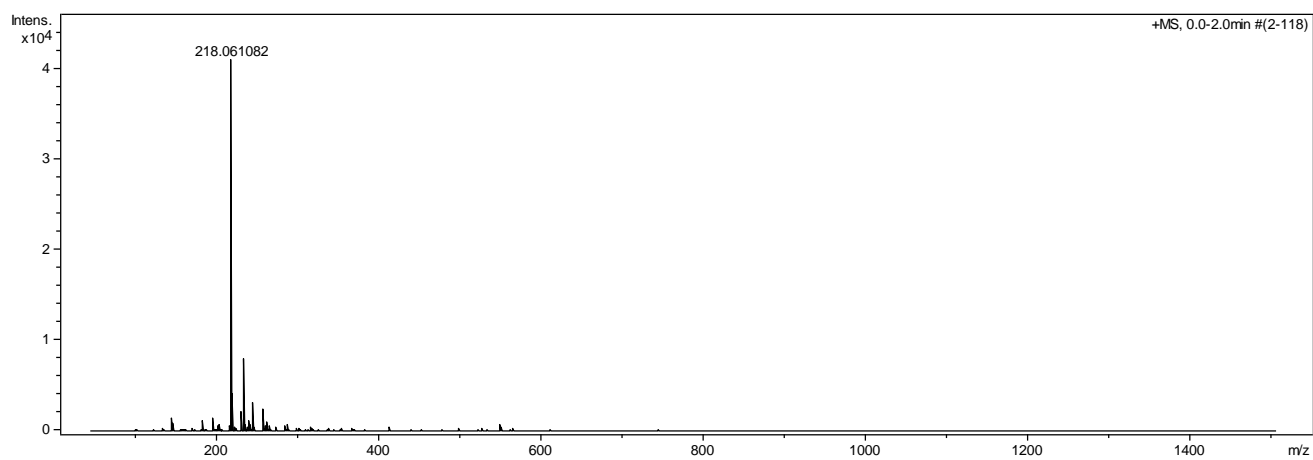


Fig. 23: Espectro de ESI-MS da 2,6-bis-hidrazida piridina (II)

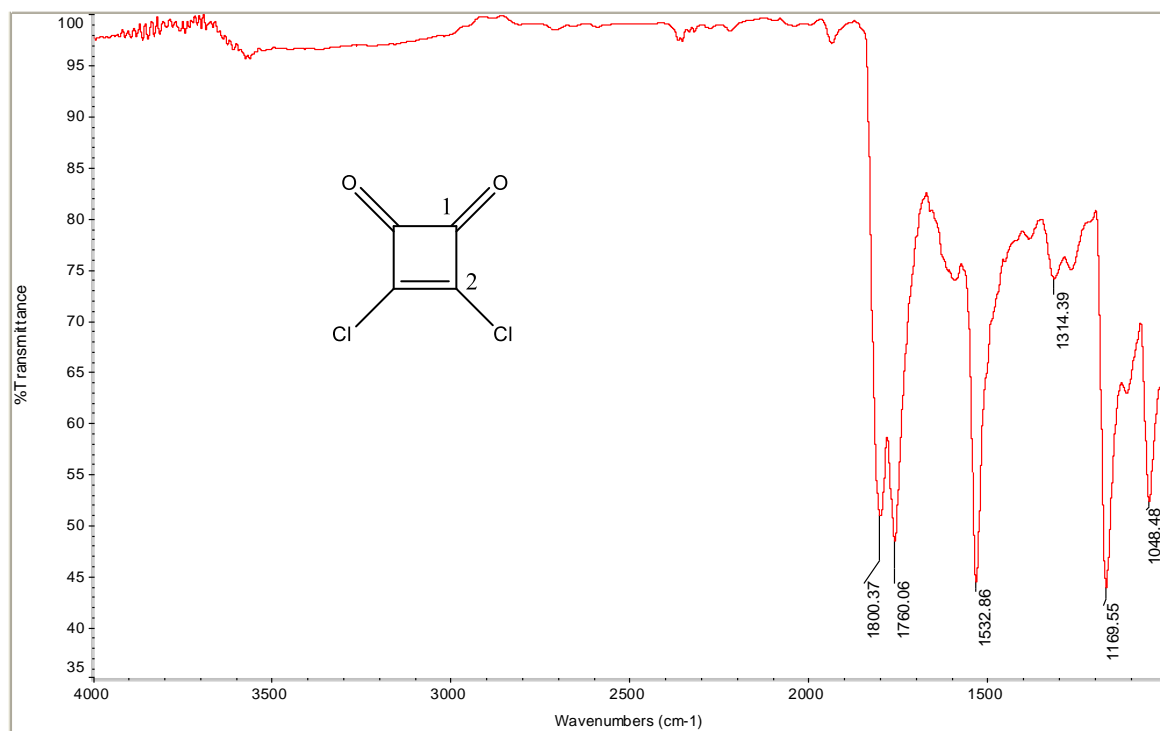


Fig. 24: Espectro obtido na região do Infravermelho para dicloreto esquárico (Ib).

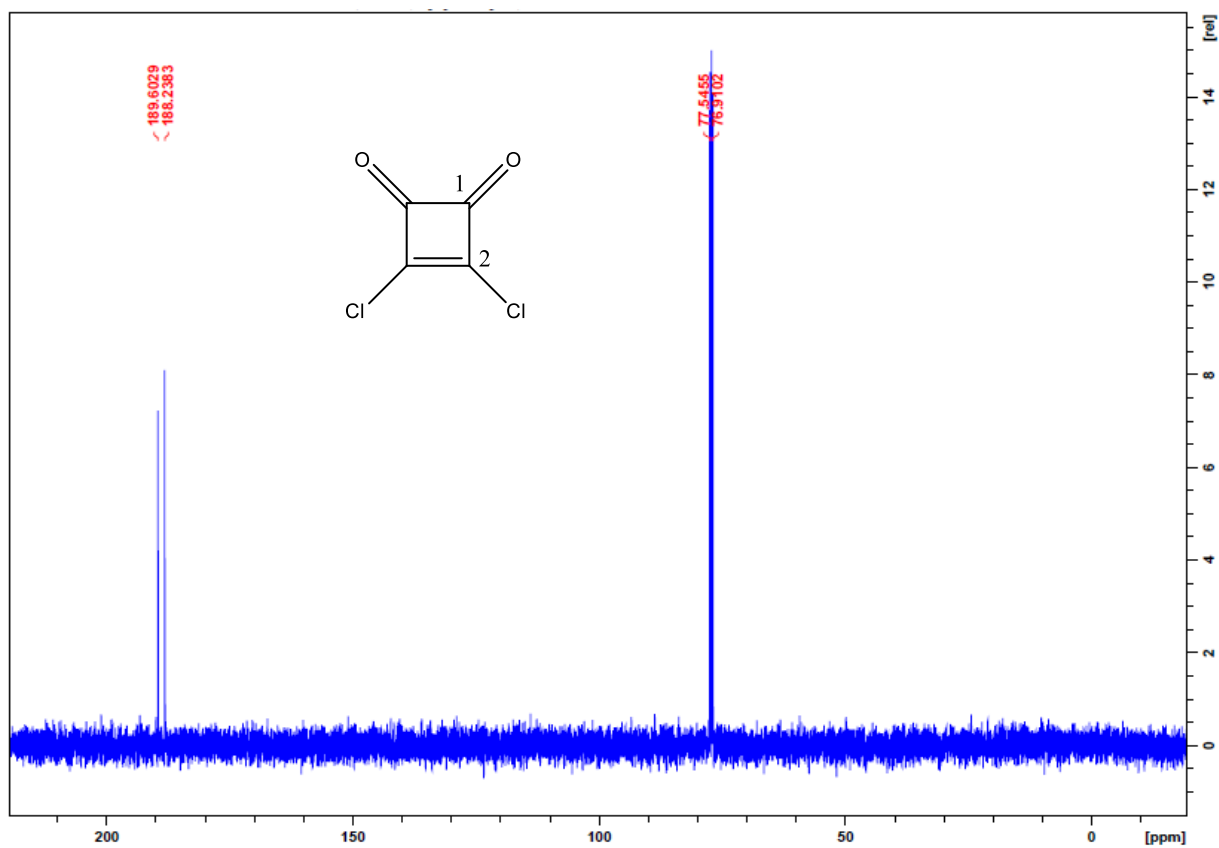


Fig. 25: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C dicloreto esquárico (Ib)

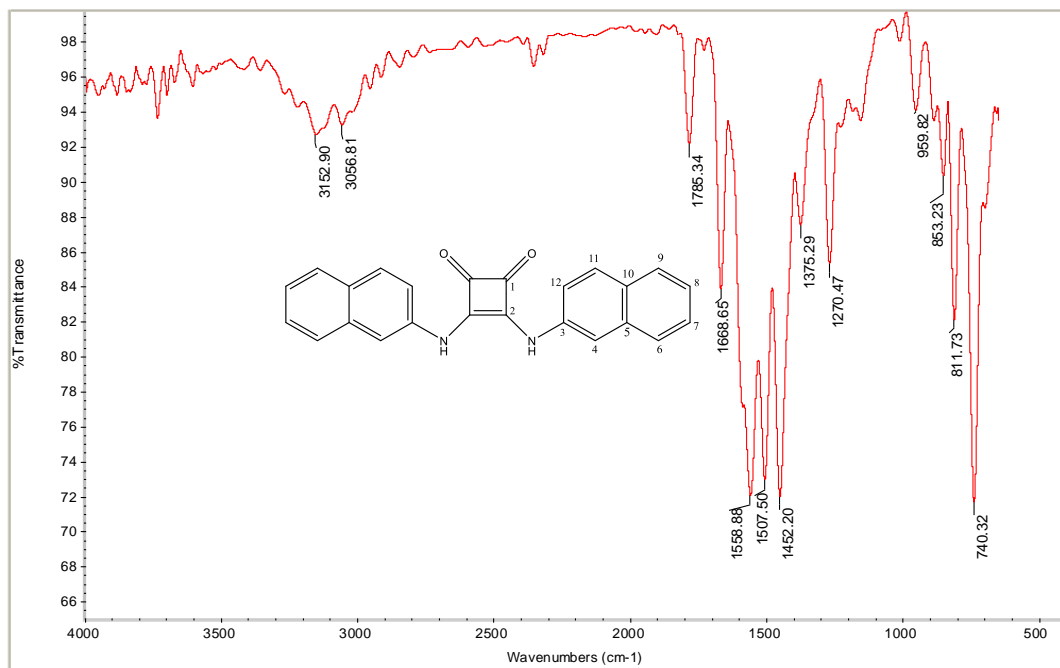


Fig. 26: Espectro obtido na região do Infravermelho para esquaramida 3,4-bis (2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (IV)

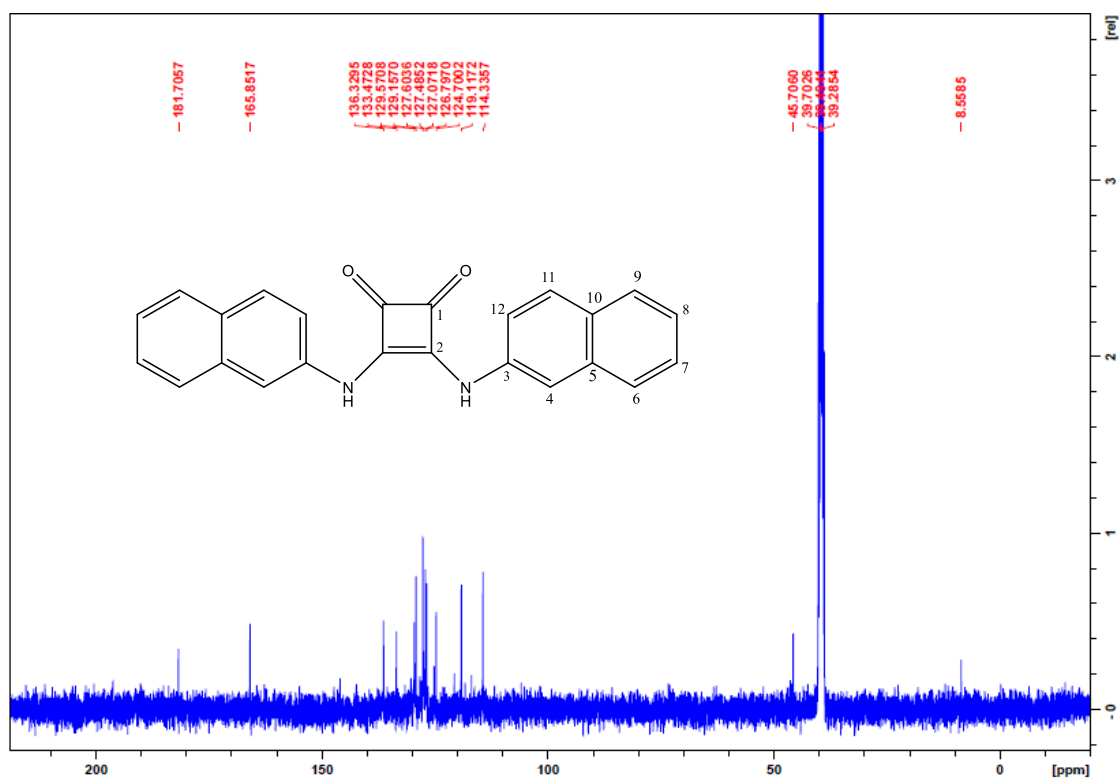


Fig. 27: Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de esquaramida 3,4-bis (2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (IV)

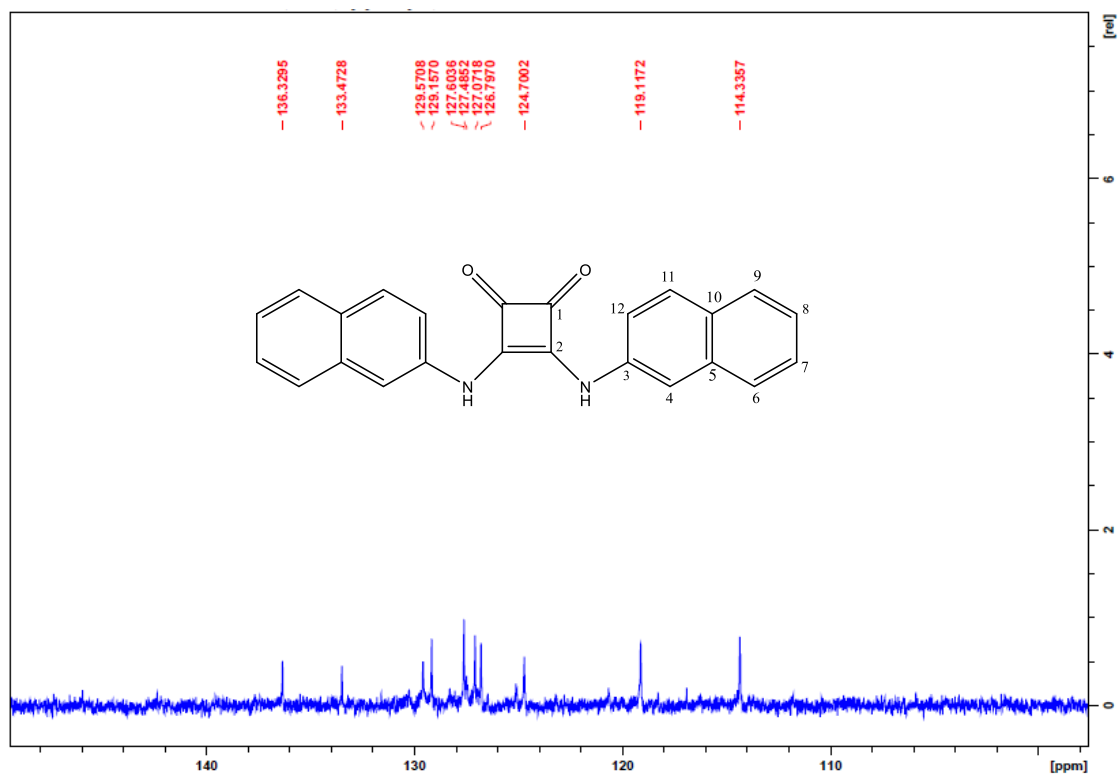


Fig. 28: Expansão de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de esquamida 3,4-bis (2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (IV)

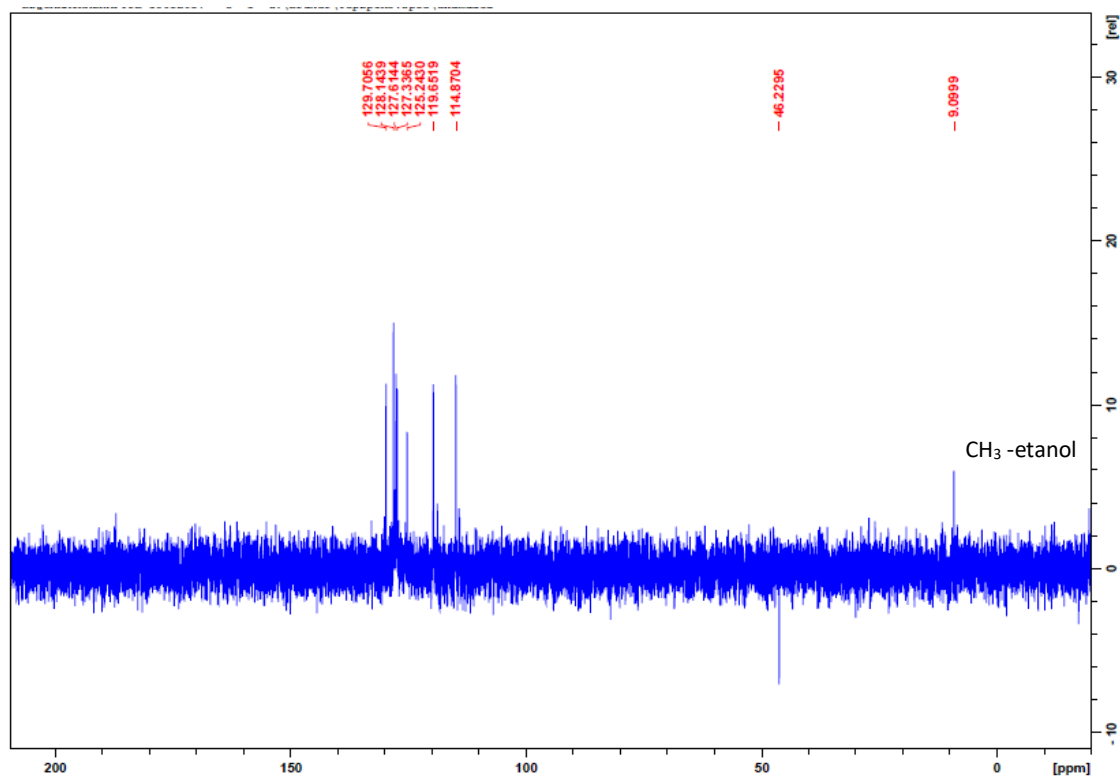


Fig. 29: Sub-espectro de RMN DEPT de esquamida 3,4-bis (2-aminonaftaleno)-3-ciclobuteno-1,2-diona (IV)