

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JOSÉ LUIZ WESTRUP**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTO  
FOTOLUMINESCENTE DERIVADO DO BENZOTIADIAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Dr. Luciano da Silva

Co-orientador: Professor Dr. Alexandre G. Dal-Bó

Área de concentração: Tecnologia de materiais

**CRICIÚMA  
2014**

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

W538s Westrup, José Luiz.

Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do Benzotiadiazol / José Luiz Westrup; orientador: Luciano da Silva, coorientador: Alexandre G. Dal-Bó. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

150 p : il. ; 21 cm.

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

1. Fluorescência. 2. Composto orgânico fotoluminescente. 3. Benzotiadiazol. 4. Tetrazol. 5. Optoeletrônica. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.11295

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364

Biblioteca Central Prof. Eurico Back – UNESC

José Luiz Westrup

Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do benzotiadiazol.

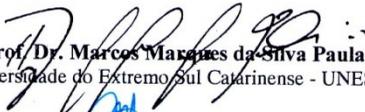
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 30 de julho de 2014.

**Banca Examinadora:**



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



**Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Dedico esta dissertação a minha querida esposa Noeli pelo apoio incondicional em todos os momentos. Te amo!

Aos meus queridos pais que me apoiaram durante esta jornada, dedico este trabalho com amor, carinho e gratidão.

Joelmir, querido irmão, pelo apoio.

Aos meus sogros e cunhados pela amizade e apoio.

Ao grande amigo Dal-Bó pelo incentivo.

Aos amigos do  
LAPEM/LASICOM



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador e amigo Professor Luciano da Silva pela oportunidade, confiança, transmissão de conhecimento e cooperação que culminaram na possibilidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador Professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó, grande amigo desde a graduação, que incentivou e me ajudou em tudo que foi preciso na realização deste trabalho.

Aos colegas do Grupo LAPEM/LASICOM pela amizade e incentivo Luana, Cris, Fred, Elton, Alice, Jamile, Renato, Gina, Cesar e Rose.

Um especial agradecimento ao Professor Tiago Frizon pela amizade e imensa contribuição ao meu trabalho.

Ao meu amigo Leonardo, sempre disposto a ajudar e transmitir seu conhecimento.

Agradeço ao Professor Marcos (Bocão) que iniciou o LASICOM, pela amizade e incentivo.

Agradeço a minha esposa pelo apoio e dedicação.

Agradeço a toda a minha família pelo apoio.

Agradeço a Vivian pelo apoio e prontidão nas minhas necessidades frente ao PPGCEM.

As empresas BAESA, Enercan e Sefac pelo financiamento do projeto que possibilitou os recursos financeiros para o desenvolvimento do trabalho.

Ao PPGCEM e a UNESCO pela infra-estrutura.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização do presente trabalho de Mestrado.



“Nunca, jamais desanimeis,  
embora venham ventos contrários.”  
Santa Paulina



## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de um composto formado por grupos doadores de elétrons (anéis tetrazóis alquilados) ligados ao acceptor de elétrons (2,1,3-benzotiadiazol) por um sistema  $\pi$ -conjugado (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D) com potencial aplicação em células solares orgânicas entre outros dispositivos opto-eletrônicos. O esquema sintético planejado apresentou baixo rendimento na etapa final, com o objetivo de melhorar o rendimento na síntese, uma rota sintética alternativa foi utilizada, obtendo o composto de interesse com propriedades fotoluminescentes com rendimento de 95%. Os intermediários e o composto de interesse foram caracterizados quanto as suas estruturas químicas e propriedades térmicas, sendo o composto de interesse, também caracterizado quanto as suas propriedades fotofísicas, eletroquímica e morfológica em filmes. Esse composto absorve radiação eletromagnética em solução nas regiões do UV-Vis, entre 265 a 470 nm ( $\epsilon \approx 4,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e *band gap* de 2,72 eV, apresenta fluorescência em solução na região do verde no espectro eletromagnético ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 502 \text{ nm}$ ) e deslocamento de Stokes de 82 nm com rendimento quântico de  $\Phi_{\text{F}} = 0,45$ . O composto de interesse é solúvel em clorofórmio e diclorometano, apresenta a formação de filmes por *spin coating*, e estabilidade térmica até aproximadamente 235 °C em atmosfera inerte e 254 °C em atmosfera oxidante. Os resultados obtidos serão discutidos ao longo desta dissertação e demonstram que o material apresenta potencial aplicação na indústria eletrônica.

**Palavras-chaves:** benzotiadiazol, tetrazol, material fotossensível, aplicação opto-eletrônica.



## ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of a compound formed by electron donor groups (alkylated tetrazoles rings) linked to the electron acceptor (2,1,3-benzothiadiazol) by a  $\pi$ -conjugated system (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D) with potential application in organic solar cells and other optoelectronic devices. The synthetic scheme planned showed low performance in the final stage, with the aim of improving the synthesis yield, an alternative synthetic route was used, obtaining the compound of interest with photoluminescent properties with yield of 95%. Intermediaries and the compound of interest were characterized according to their chemical structures and thermal properties, and the compound of interest, also characterized as their photophysical, electrochemical and morphological properties in films. This compound absorbs electromagnetic radiation in solution in the UV-Vis region, from 265 at 470 nm ( $\epsilon \approx 4.0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and the *band gap* of 2.72 eV, fluoresces in solution in the region green in the electromagnetic spectrum ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 502 \text{ nm}$ ) and Stokes shift of 82 nm with quantum yield  $\Phi_{\text{F}} = 0.45$ . The compound of interest is soluble in chloroform and dichloromethane, exhibit the formation of films by *spin coating*, and thermal stability up to approximately 235 °C in an inert atmosphere to 254 °C in an oxidant atmosphere. The results will be discussed throughout this thesis and demonstrate that the material has potential application in the electronics industry.

**Keywords:** benzothiadiazol, tetrazol, photosensitive material, application opto-electronics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composto com propriedades fotoluminescentes .....	36
Figura 2- Ilustração de uma junção <i>p-n</i> .....	40
Figura 3 - Diagrama de nível de energia para um éxciton na heterojunção de uma Célula Solar Orgânica .....	41
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico.....	43
Figura 5 - Etapas de criação e separação do éxciton .....	43
Figura 6 - Moléculas geralmente aplicadas em células solares orgânicas: ZnPc (Zinco-ftalocianina), Me- Pcdi (N,N'- dimetilperileno-3,4,9,10-dicarboximida), Fureleno C <sub>60</sub> , e o PCBM .....	44
Figura 7 - Exemplo de polímeros usados em células solares orgânicas	45
Figura 8 - Ilustração de vários tipos de heterojunções .....	46
Figura 9 - Ilustração da estrutura básica de uma célula solar orgânica .	47
Figura 10 - Exemplos de moléculas e polímeros conjugados .....	52
Figura 11 - Formação dos orbitais moleculares da molécula de H <sub>2</sub> .....	53
Figura 12 - Diagrama de bandas contínuas formado pela interação entre os orbitais moleculares de fronteira do benzeno e do poli (para fenileno vinileno) .....	54
Figura 13 - Representação das transições eletrônicas possíveis .....	56
Figura 14 - Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol .....	57
Figura 15 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico .....	58
Figura 16 – Espécies aniônicas do sistema tetrazólico .....	58
Figura 17 - Espectro eletromagnético .....	61
Figura 18 - Representação das transições eletrônicas .....	62
Figura 19 - Representação da transferência de cargas intramolecular ..	65
Figura 20 - Diagrama de energia de um sistema fotoluminescente.....	69
Figura 21 - Espetro de UV-vis .....	71
Figura 22 - Derivada do espectro de absorção .....	72
Figura 23 - Exemplo de obtenção do <i>E<sub>g</sub></i> de um material semicondutor a partir do espectro de absorção utilizando a equação de Tauc.....	73
Figura 24 - Obtenção do nível de energia de HOMO utilizando um Voltamograma cíclico de um material semicondutor orgânico.....	74
Figura 25 - Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol - (1) empregando cloreto de tionila .....	86
Figura 26 - Espectro de infravermelho do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1).....	87



Figura 27 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1) em $\text{CDCl}_3$ (100,6 MHz).....	88
Figura 28 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1) em $\text{CDCl}_3$ (100,6 MHz).....	89
Figura 29 - Mecanismo de formação do regioisômero 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2).....	90
Figura 30 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2).....	91
Figura 31 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2) em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	92
Figura 32 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2) em $\text{CDCl}_3$ (100,6 MHz).....	93
Figura 33 - Ilustração da reação de Sonogashira.....	94
Figura 34 - Ilustração do mecanismo geral da reação de Sonogashira..	95
Figura 35 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3).....	96
Figura 36 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3) em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	97
Figura 37 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3) em $\text{CDCl}_3$ (100,6 MHz).....	98
Figura 38 - Mecanismo proposto de saída do TMS.....	99
Figura 39 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol - (4).....	100
Figura 40 - Reação de formação do anel tetrazólico.....	100
Figura 41 - Mecanismos gerais de preparação de derivados tetrazóis.	101
Figura 42 - Espectro de infravermelho do intermediário (5).....	102
Figura 43 - Espectro de massas do intermediário (5).....	103
Figura 44 - Mecanismo de alquilação do anel tetrazólico.....	104
Figura 45 - Espectro do intermediário 5-(4-Bromofenil)-2-dodecanotetrazol - (6).....	105
Figura 46 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do intermediário (6) em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	106
Figura 47 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário (6) em $\text{CDCl}_3$ (100,6 MHz).....	107
Figura 48 - Aproximação do espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário (6).....	107
Figura 49- Espectro de IR do intermediário (7).....	109



Figura 50 - RMN de $^1\text{H}$ do intermediário (7) em $\text{CDCl}_3$ (300 MHz)..	110
Figura 51 - RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário (7) em $\text{CDCl}_3$ (75 MHz)...	111
Figura 52 - Mecanismo proposto para a desproteção do alcino do intermediário (7).....	112
Figura 53 - Espectro de IR do intermediário (8) .....	113
Figura 54 - RMN de $^1\text{H}$ do intermediário (8) em $\text{CDCl}_3$ (300 MHz)..	114
Figura 55 - RMN de $^{13}\text{C}$ do intermediário (8) em $\text{CDCl}_3$ (75 MHz)...	115
Figura 56 - Espectro de massas do intermediário (8) .....	116
Figura 57 - Espectro de IR do composto (9) .....	117
Figura 58 - RMN de $^1\text{H}$ do composto (9) em $\text{CDCl}_3$ (300 MHz) .....	118
Figura 59 – Tipos de carbonos do composto (9) .....	119
Figura 60 - RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (9) em $\text{CDCl}_3$ (75 MHz).....	119
Figura 61 – Reações finais para formação do composto (9) .....	120
Figura 62 - Representação gráfica da distribuição de cargas dos orbitais HOMO.....	120
Figura 63 - Composto (9) em pó (a) e dissolvido em clorofórmio (b)	121
Figura 64 - Espectro de Absorção e Emissão do composto (9) em clorofórmio a $20^\circ\text{C}$ .....	122
Figura 65 - Derivada de ordem 1 do espectro de UV-Vis do composto (9) .....	123
Figura 66 - Espectro de UV-Vis do composto (9) exposto a radiação ultravioleta em função do tempo .....	125
Figura 67 - Voltamograma do composto (9) .....	126
Figura 68 - Termograma do composto (9) em atmosfera inerte .....	128
Figura 69 - Termograma do composto (9) em atmosfera oxidante .....	129
Figura 70 - Termogramas dos intermediários e composto (9).....	130
Figura 71 - Imagens de AFM do substrato de silício .....	131
Figura 72 – Imagens do composto (9) dissolvido em clorofórmio e depositado por casting.....	131
Figura 73 (a e b) – Fotos do substrato de silício com composto (9) dissolvido em clorofórmio depositados em silício por spin coating ...	132
Figura 74 - Imagens de AFM do composto (9) dissolvido em clorofórmio e depositado por spin coating .....	132
Figura 75 - Mistura do composto (9) em resina e depositado sobre substrato de silício por spin coating .....	133
Figura 76 - Substrato de silício revestido com resina dopada com o composto (9) e depositada por spin coating .....	133



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Esquema sintético empregado para obtenção do composto (9) .....	85
Esquema 2 - Esquema sintético alternativo .....	108



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Deslocamento químico ( $\delta$ , ppm) dos hidrogênios e carbonos da metila nos <i>N</i> -metiltetrazóis, em DMSO e referência interna TMS... 59	59
Tabela 2 - Deslocamento químico do carbono por RMN de $^{13}\text{C}$ nos <i>N</i> -metiltetrazóis isoméricos em DMSO e referência interna TMS..... 60	60
Tabela 3 - Dados de Espectroscopia de Absorção e Emissão do composto ( <b>9</b> )..... 124	124
Tabela 4 - Comparação entre os valores de energias de HOMO e LUMO (eV) e $E_g$ (eV) obtidos por cálculo DFT e experimental ..... 127	127



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $e^-$ : Elétron  
 $h^+$ : Buraco ou vazio deixado pelo elétron  
EA: Eletroafinidade  
ITO: Óxido de Estanho e Índio  
PI: Potencial de Ionização  
 $E_g$ : *Band gap*  
 $\pi$ : Orbital Molecular Ligante Pi  
 $\pi^*$ : Orbital Molecular Antiligante Pi  
 $\sigma$ : Ligação Sigma  
nm: Nanômetro  
 $\lambda$ : Comprimento de Onda  
 $S_0$ : Estado singlete do nível fundamental  
 $S_1$ : Primeiro estado excitado singlete  
 $S_2$ : Segundo estado excitado singlete  
 $T_1$ : Estado excitado triplete  
 $\Phi$ : Rendimento quântico  
 $\Phi_F$ : Rendimento quântico de fluorescência  
 $h$ : Constante de Planck  
C: Velocidade da Luz  
 $\lambda_{Eg}$ : comprimento de onda do *Band Gap*  
U: frequência de onda  
A: coeficiente de absorção  
 $P_{ox}$ : Potencial de Oxidação  
 $P_{red}$ : Potencial de Redução  
 $E_g^{opt}$ : Band gap óptico  
ABS: Absorbância  
BTD: Unidade 2,1,3-Benzotiadiazol  
THF: Tetraidrofurano  
DMF: Dimetilformamida  
eV: elétron-Volt  
 $\epsilon$ : Absortividade molar



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>37</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	37
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	<b>39</b>
3.1 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO INORGÂNICO .....	39
3.2 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO .....	41
3.3 TIPOS DE CÉLULAS SOLARES .....	47
<b>3.3.1 Células de silício monocristalino</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.2 Células de silício policristalino</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.3 Células de filmes finos</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.4 Semicondutor composto</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.5 Células solares sensibilizadas por corantes</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.6 Células solares orgânicas</b> .....	<b>50</b>
3.4 MATERIAIS ORGÂNICOS CONJUGADOS .....	51
3.5 ESTRUTURA DOADOR-ACEPTOR DE ELÉTRONS NA CONSTRUÇÃO DE MOLÉCULAS .....	54
3.6 REAÇÃO DE ACOPLAMENTO DE SONAGASHIRA .....	56
3.7 O SISTEMA 2,1,3-BENZOTIADIAZOL .....	56
3.8 UNIDADE TETRAZOL .....	57
3.9 ABSORÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	60
<b>3.9.1 Regras de seleção</b> .....	<b>63</b>
<b>3.9.2 Cromóforos</b> .....	<b>64</b>
<b>3.9.3 Transições eletrônicas de bandas de transferência de carga</b> ..	<b>65</b>
<b>3.9.4 Efeito exercido pelo solvente nas transições <math>n \rightarrow \pi^*</math> e <math>\pi \rightarrow \pi^*</math></b> .....	<b>66</b>
<b>3.9.5 Efeito exercido pela conjugação no deslocamento do espectro molecular</b> .....	<b>67</b>
3.10 EMISSÃO E FLUORESCÊNCIA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	67
<b>3.10.1 Processos de desativação na emissão</b> .....	<b>67</b>
<b>3.10.2 Tipos de transições eletrônicas na fluorescência</b> .....	<b>68</b>
<b>3.10.3 Rendimento Quântico</b> .....	<b>70</b>
3.11 DESLOCAMENTO DE STOKES .....	70



3.12 DETERMINAÇÕES DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE HOMO, LUMO E <i>BAND GAP</i> ( <i>E<sub>g</sub></i> ) .....	70
3.13 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO ( $\Phi_F$ ) E DESLOCAMENTO DE STOKES .....	75
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>77</b>
4.1 INSTRUMENTOS .....	77
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS .....	78
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	78
4.3.1 Síntese do intermediário 2,1,3 – benzotiadiazol - (1).....	78
4.3.2 Síntese do intermediário 4,7 – dibromo – 2,1,3 – benzotiadiazol - (2).....	79
4.3.3 Síntese do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3) .....	79
4.3.4 Síntese do intermediário 4,7 – dietinil – 2,1,3 – benzotiadiazol - (4).....	80
4.3.5 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil) tetrazol - (5) .....	80
4.3.6 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-dodecanotetrazol - (6).....	81
4.3.7 Síntese do composto 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol - (9).....	81
4.3.8 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)]-2-dodecanotetrazol - (7).....	82
4.3.9 Síntese do intermediário 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno - (8).....	83
4.3.10 Síntese do composto (9) - 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol – Rota alternativa .....	83
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>85</b>
5.1 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (1) .....	85
5.2 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DIBROMO-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (2).....	89
5.3 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DITRIMETILSILANIL-ETINIL-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (3).....	93
5.4 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DIETINIL-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (4).....	98
5.5 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL) - TETRAZOL - (5).....	100
5.6 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL)-2-DODECANOTETRAZOL – (6).....	103



5.7 SÍNTESE DO COMPOSTO FINAL 4,7-BIS (1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (9).....	108
5.8 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4-[4-(2-DODECIL-2H-TETRAZOL-5-IL)-FENIL]-2-METIL-BUT-3-IN-2-OL - (7).....	109
5.9 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO - (8) .....	111
5.10 SÍNTESE DO COMPOSTO FINAL 4,7-BIS (1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (9) .....	117
5.11 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	121
<b>5.11.1 Cinética de foto decomposição do composto (9) em solução</b>	<b>124</b>
5.12 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS .....	125
5.13 ANÁLISE TÉRMICA.....	127
5.14 ANÁLISES DE MICROSCÓPIA DE FORÇA ATÔMICA - AFM DOS FILMES PREPARADOS COM O COMPOSTO (9).....	130
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>135</b>
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>137</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>139</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A excessiva emissão na atmosfera, na água, e no solo, de poluentes oriundos das atividades econômicas proveniente da queima de combustíveis fósseis, além dos impactos gerados por outras fontes de energia, impulsiona governos e pesquisadores na busca de alternativas econômica e ecologicamente viáveis e que sejam fontes renováveis de energia (ANTONI, 2012). Dentre estas, a energia solar satisfaz os requisitos de energia limpa. Neste contexto a geração de energia através de processos fotovoltaicos tem sido uma das áreas de energia renovável mais pesquisada no mundo (ANTONI, 2012).

O sol tem capacidade de suprir a demanda energética mundial em torno de 7000 vezes. Todas as necessidades de energia poderiam ser supridas se 2,6% do deserto do Saara fosse coberto com células solares (MMA, 2014; ICONEONG, 2014). No Brasil, a energia incidente fornecida pelo sol durante um ano (aproximadamente 15 trilhões de MWh) corresponde a 21000 vezes a produção anual de petróleo ou 50000 vezes o consumo nacional de energia elétrica em 1999. E apenas uma parte do milionésimo dessa energia representa 57% da produção brasileira de carvão mineral (MMA, 2014; ICONEONG, 2014).

A conversão da energia eletromagnética em elétrica teve início em 1839 com o físico francês Edmond Becquerel, descobrindo que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz. Ele observou que placas metálicas, de platina ou prata, mergulhadas num eletrólito, produziam uma pequena diferença de potencial quando expostas à luz. Em 1873, Willoughby Smith demonstrou o fenômeno da fotocondutividade no selênio (FALCÃO, 2005).

Após a descoberta de Smith, em 1877, dois inventores norte americanos, W.G. Adams e R.E. Day, utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver o primeiro dispositivo sólido fotovoltaico de produção de eletricidade pela exposição à luz. No entanto, esses dispositivos apresentavam baixa eficiência de conversão, e um desenvolvimento maior da energia fotovoltaica teve de esperar os grandes desenvolvimentos científicos da primeira metade do século XX (VALLÊRA, BRITO, 2006). Essas descobertas impulsionaram o desenvolvimento das células fotovoltaicas, retomando com mais força o interesse por essa tecnologia. Algumas dessas descobertas foram a explicação do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, o advento

da mecânica quântica, a teoria de bandas e a física dos semicondutores, assim como as técnicas de purificação e dopagem associadas ao desenvolvimento do transistor de silício (VALLÊRA, BRITO, 2006).

Entre 1940 a 1950 ocorreu o desenvolvimento do processo Czochralski para produção de silício cristalino de alta pureza, isso impulsionou um maior desenvolvimento nas células solares. Em 1954, CHAPIN e colaboradores, dos laboratórios Bell, reportaram uma eficiência de 6% para células de silício monocristalino. Desenvolvimentos tecnológicos permitiram alcançar para estas células eficiência de 14% já em 1958 (FALCÃO, 2005; CHAPIN, FULLER, PEARSON, 1954; FAHRENBRUCH, BUBE, 1983).

Apesar dos avanços das células solares até o final dos anos 50, as mesmas ainda apresentavam altos custos de produção, o que dificultava sua comercialização. No entanto, devido aos bons resultados as mesmas foram utilizadas no setor aeroespacial, como fonte de energia para satélites (FAHRENBRUCH, BUBE, 1983). Na década de 1970 foi retomado o interesse de tornar as células solares mais acessíveis, devido a crise do petróleo. Esse fato impulsionou diversas pesquisas com a intenção de desenvolver células mais eficientes e com custos menores (FAHRENBRUCH, BUBE, 1983).

Atualmente, o interesse para o desenvolvimento e aplicação das células solares, têm sido reforçado pelas preocupações com a degradação ambiental, os riscos no uso da energia nuclear, além do inevitável esgotamento das reservas de combustíveis fósseis no futuro. Países como os EUA, Israel, Itália, França, Grécia, Alemanha, Austrália e Japão têm aplicado a energia solar para o aquecimento de água em massa. No Japão, por exemplo, o uso é obrigatório (BRASILESCOLA, 2014). Essa tecnologia tem sido aplicada nas residências, iluminação de ruas, baterias em geral, telecomunicações, setor aeroespacial, e eletrificação de escolas e postos de saúde em áreas isoladas.

Além disso, usinas solares têm sido implementadas em vários países, um exemplo, é o Parque Solar de Strasskirchen, Strasskirchen, Alemanha. Inaugurada em 2009, conta com uma capacidade de 54 MW, essa central pertence a uma nova geração de usinas solares fotovoltaicas de grande escala. Esse tipo de usina tem se proliferado na Alemanha desde 2008. Na época, oito das dez maiores usinas geradoras fotovoltaicas do mundo estavam na Espanha, mas em abril de 2010 a Alemanha passou a liderar o ranking (ALLIANZ, 2014).

A planta de Strasskirchen tem capacidade geradora suficiente para suprir 15 mil moradias. Seu parque possui cerca de 25 mil módulos solares que utilizam tecnologia de célula solar cristalina e estão espalhados em uma área equivalente a 270 campos de futebol. Sua produção reduz em 35 mil toneladas por ano as emissões de dióxido de carbono (ALLIANZ, 2014).

Atualmente em torno de 80% da produção mundial de células fotovoltaicas envolve a utilização de silício cristalino (HOFFMANN, 2006). No entanto, a necessidade de desenvolver células solares com custos menores e propriedades mecânicas versáteis, tem incentivado o investimento de vários governos em estudos para tornar essa tecnologia economicamente atraente e acessível. Vários grupos de pesquisa tem investigado o desenvolvimento de células solares com materiais alternativos. Uma tecnologia relativamente nova, utiliza materiais orgânicos, como, moléculas, oligômeros ou polímeros como camada fotoativa nas células solares (MULLIGAN, WILSON, BRYANT, VAUGHAN, ZHOU, BELCHER, DASTOOR, 2014; SHAHEEN, BRABEC, SARICIFTCI, PADINGER, FROMHERZ, HUMMELEN, 2001; DHANABALAN, VAN, VAN, VAN, JANSSEN, 2001). As células que utilizam essa tecnologia são chamadas de Células Solares Orgânicas.

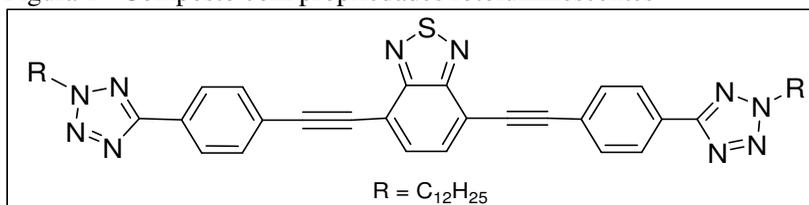
A aplicação de materiais orgânicos como camada fotoativa em células solares, tem apresentado grandes aplicações e perspectivas. As células solares orgânicas podem apresentar estruturas versáteis e flexíveis e o processo de fabricação é praticamente o mesmo já desenvolvido e utilizado na indústria plástica, não necessitando de alta temperatura e pressão (BUNDGAARD, Krebs, 2007; AGNIHOTRI, 2014).

Além da perspectiva de baixar custos de produção, a flexibilidade abre uma série de possibilidades tecnológicas e arquitetônicas, sendo uma vantagem quando comparado as células solares baseadas em silício. As células de silício apresentam melhor eficiência de conversão, no entanto, tem altos custos de produção e poucas oportunidades de redução destes. A sua rigidez, dificulta a sua aplicação tanto tecnológica quanto em termos de harmonia com a forma de veículos e construções.

Neste estudo, é apresentada a síntese e a caracterização química, térmica, fotoelétrica e morfológica de um composto com propriedades fotoluminescentes (Figura 1). A molécula é formada por grupos doadores de elétrons (anéis tetrazóis alquilados) ligados ao acceptor de

elétrons (unidade 2,1,3-benzotiadiazol) por um sistema  $\pi$ -conjugado (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D).

Figura 1 - Composto com propriedades fotoluminescentes



Fonte: O autor, 2014

Os grupos tetrazóis são ricos em elétrons, podendo funcionar como doadores de elétrons excitados com a absorção de luz. Esses elétrons podem entrar em ressonância com o sistema  $\pi$ -conjugado (grupos fenila ligado ao 2,1,3-benzotiadiazol pelas triplas ligações) e serem atraídos pelo acceptor de elétrons 2,1,3-benzotiadiazol, que funcionaria como uma bomba de elétrons. Esses elétrons fornecidos pela molécula proposta poderiam ser atraídos por um material semiconductor acceptor (com alta afinidade eletrônica) numa heterojunção para a formação de uma célula solar orgânica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral foi a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotossensíveis com potencial aplicação em tecnologia de fotoconversão da molécula proposta contendo as unidades benzotiadiazol e tetrazol separadas por uma unidade que permita a conjugação no sistema.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de moléculas contendo as unidades 2,1,3-benzotiadiazol e tetrazol;
- Caracterização química de todos os compostos intermediários e final (ponto de fusão, análises espectroscópicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono);
- Estudo das propriedades térmicas dos compostos intermediários e produto final via análise Termogravimétrica - TG;
- Estudo das propriedades fotoelétricas do composto final via espectroscopia de absorção no UV-Vis, Fluorescência e Voltametria Cíclica;
- Estudo de foto decomposição por irradiação ultravioleta do composto final;
- Estudo da morfologia dos filmes do composto final via Microscopia de Força Atômica - AFM.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

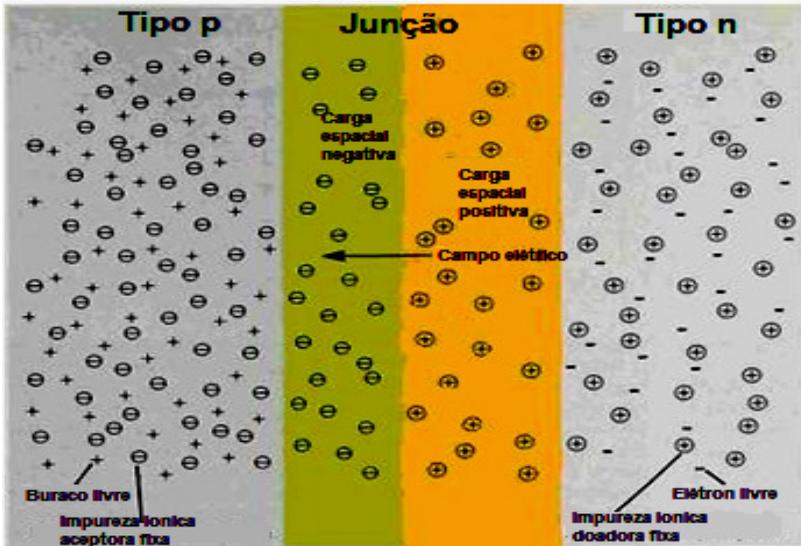
#### 3.1 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO INORGÂNICO

Um dispositivo fotovoltaico tem a capacidade de converter a luz solar diretamente em corrente elétrica. O efeito fotovoltaico dá-se em materiais denominados semicondutores que se caracterizam pela presença de bandas de energia, onde os elétrons quando absorvem a radiação solar, são transferidos da banda de valência para a banda de condução. Tradicionalmente, isto é feito através da formação de um diodo a partir da junção de duas regiões em um semicondutor inorgânico, um dopado tipo  $n$  e o outro tipo  $p$  (BERKLEY, 2009; KININGER, 2003; CRESESB, 2014).

O silício é o semicondutor mais usado atualmente na fabricação de células solares. Seus átomos possuem quatro elétrons na camada valência que se ligam covalentemente com os átomos de silício vizinhos, formando uma rede cristalina. Dopando a rede cristalina com átomos contendo cinco elétrons na camada de valência, como o fósforo, por exemplo, haverá um elétron "sobrando" não ligado a rede cristalina, apenas ligado a seu átomo de origem. Isto faz com que, com pouca energia térmica, este elétron se livre, indo para a banda de condução. Diz-se assim, que o fósforo é um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante  $n$  ou impureza  $n$ . (CRESESB, 2014; KININGER, 2003).

Na introdução de átomos com apenas três elétrons de ligação, como é o caso do boro, haverá a "falta" de um elétron para satisfazer as ligações com os átomos de silício da rede. Esta "falta" de elétron é denominada buraco ou lacuna e ocorre que, com pouca energia térmica, um elétron de um sítio vizinho pode passar a esta posição, fazendo com que o buraco se desloque. O átomo de boro funciona como um acceptor de elétrons, sendo chamado de dopante tipo  $p$  (CRESESB, 2014; KININGER, 2003).

A inserção no silício puro de átomos de boro em uma pastilha e de fósforo na outra, formará a junção  $p-n$  (Figura 2). Nesta junção ocorre que os elétrons livres do lado  $n$  passam ao lado  $p$  onde encontram os buracos (lacunas) que os capturam; gerando um acúmulo de elétrons no lado  $p$ , tornando-o negativamente carregado e uma redução de elétrons do lado  $n$ , que o torna eletricamente positivo (CRESESB, 2014; CHAAR, LAMONT, ZEIN, N, 2011; BERKLEY, 2009).

Figura 2- Ilustração de uma junção  $p-n$ 

Fonte: BERKLEY, 2009

Estas cargas ficam aprisionadas dando origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado  $n$  para o lado  $p$ ; este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar os elétrons livres remanescentes no lado  $n$ . Quando a junção  $p-n$  é exposta a radiação solar, os fótons com energia maior que o *gap*, irão excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétron-buraco. Se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial chamada de Efeito Fotovoltaico (CRESESB, 2014; CHAAR, LAMONT, ZEIN, N, 2011; BERKLEY, 2009).

Se as duas extremidades da junção das pastilhas de silício forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de elétrons. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas inorgânicas (CRESESB, 2014; CHAAR, LAMONT, ZEIN, N, 2011; BERKLEY, 2009).

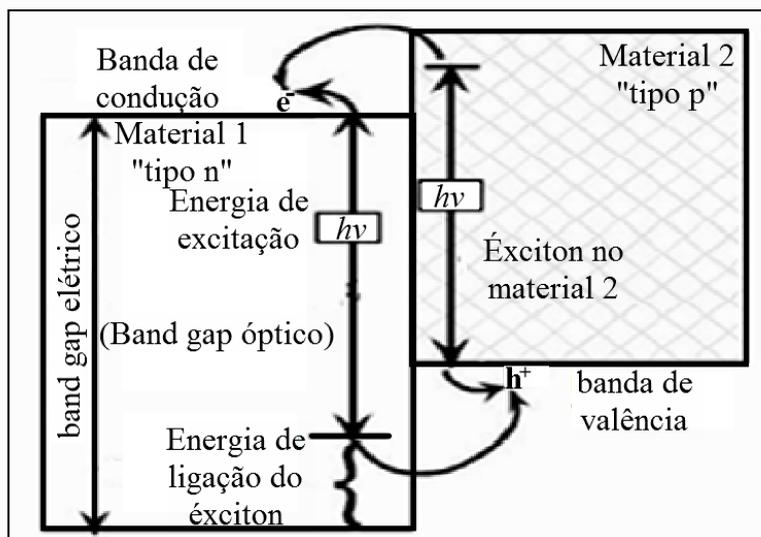
Quase todas as células solares atualmente em produção comercial, são deste modelo de junção  $p-n$ .

### 3.2 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

O comportamento externo das células solares orgânicas é o mesmo observado nas inorgânicas descrito anteriormente, no entanto, o mecanismo pelo qual a tensão e corrente são gerados é bastante diferente. Quando um elétron é excitado pela incidência da luz, rapidamente se recombina com seu buraco a menos que algo faça com que eles se separem antes da recombinação acontecer (GREGG, 2003).

Por essa razão, as células solares orgânicas geralmente consistem de dois materiais, um que prefere elétrons e outro que prefere buracos (ver Figura 3). Um fóton incidente cria um éxciton (par excitado elétron-buraco) no material fotossensível, no entanto, os éxcitons são tão intimamente ligados que estão mais estáveis como estados excitados móveis do que duas partículas separadas (GREGG, 2003).

Figura 3 - Diagrama de nível de energia para um éxciton na heterojunção de uma Célula Solar Orgânica



Fonte: GREGG, 2003

Os éxcitons gerados numa distância de difusão no material de heterojunção maior que aproximadamente  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  m, não contribuirão em nada na formação da corrente elétrica, pois os mesmos

vão recombinar antes que tenham a oportunidade de dissociar. Aqueles gerados perto o suficiente da interface serão atraídos e dissociados ou refletidos na superfície. Uma alta taxa de extinção assegura que a maioria dos éxcitons sejam transformados em portadores de carga, em vez de recombinarem ou refletirem (BERKLEY, 2009; CHAARA, LAMONTA, ZEINB, 2011; BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2013).

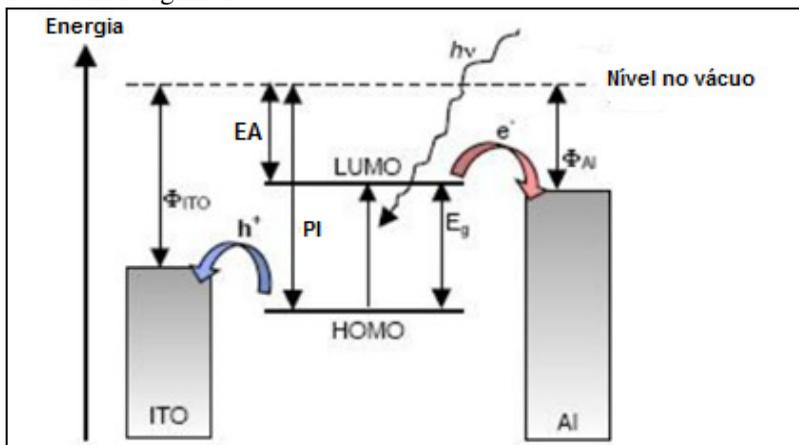
Com a finalidade de obter éxcitons para formar portadores de carga na interface da heterojunção, o deslocamento das bandas de energia dos dois materiais deve ser maior que a energia de ligação do éxciton, como mostrado na Figura 05 (GREGG, 2003; BERKLEY, 2009).

Os éxcitons criados pela absorção da luz nos materiais semicondutores orgânicos 1 e 2 (Figura 3) não possuem energia suficiente para dissociar no corpo do material, mas o deslocamento da banda na interface entre o material 1 e 2 fornece um caminho exotérmico favorável para a dissociação dos éxcitons em ambas as fases, produzindo elétrons no material 1 e buracos no material 2 (GREGG, 2003).

Uma vez que os portadores de cargas são gerados e transportados da heterojunção para os eletrodos, eles devem ser extraídos. É muito importante a escolha de materiais apropriados de modo que os portadores de carga tenham um caminho energeticamente favorável para os eletrodos, mantendo alguma tensão na saída (BERKLEY, 2009; CHAARA, LAMONTA, ZEINB, 2011; BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2001).

A Figura 4 ilustra os níveis de energia que permitem a extração de cargas. Com a incidência da luz, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco ( $h^+$ ) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo. Na Figura,  $\Phi_{ITO}$  e  $\Phi_{Al}$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, EA é a eletroafinidade, PI é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida (SPANGGAARD, KREBS, 2004).

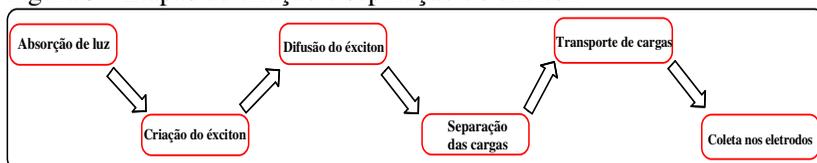
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico



Fonte: SPANGGAARD, KREBS, 2004

Assim, existem três características que devem ser preenchidas pelos materiais: a absorção de luz no espectro UV-Vis, um material semicondutor com alta afinidade eletrônica que receberá os elétrons quando ocorrer a separação dos éxcitons (o receptor), e um material semicondutor que receberá os buracos (o doador). Normalmente, a primeira função é realizada por um único material. Os materiais condutores devem ser semicondutores de modo que o dispositivo mantenha uma tensão de saída, e não apenas produzir fotocondutividade (HOPPE, SARICIFTCI, 2004; SPANGGAARD, KREBS, 2004). A Figura 5 demonstra as etapas de criação e separação do éxciton.

Figura 5 - Etapas de criação e separação do éxciton

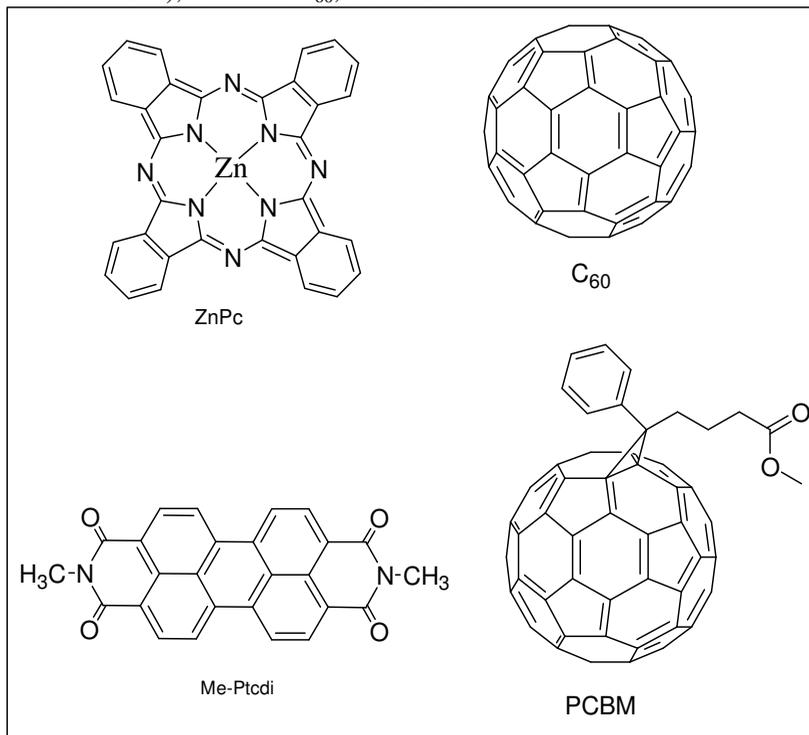


Fonte: CANESTRARO, 2011

Se os portadores de carga são gerados longe dos eletrodos, os materiais também precisam ser condutores de cargas eficientes, de modo

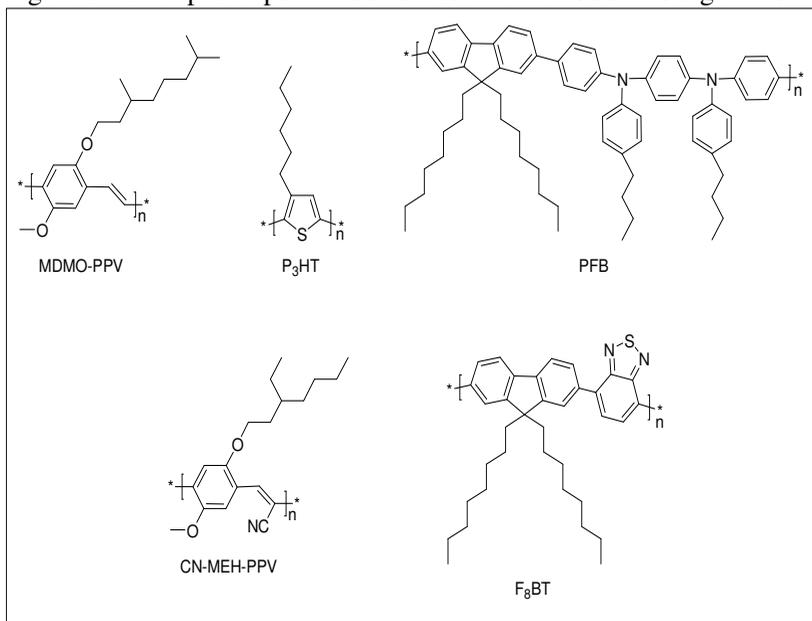
que as cargas não sejam perdidas antes da coleta. Muitas combinações de materiais que se enquadram nestes requisitos têm sido testadas. Esses materiais podem ser classificados em três categorias principais: moleculares, poliméricos, e híbridos. A Figura 6 mostra alguns exemplos de moléculas orgânicas que são utilizadas como doadores e receptores em dispositivos fotovoltaicos. Essas moléculas podem ser incorporadas em polímeros para utilização em filmes fotovoltaicos (Figura 7) (HOPPE, SARICIFTCI, 2004).

Figura 6 - Moléculas geralmente aplicadas em células solares orgânicas: ZnPc (Zinco-ftalocianina), Me-Ptcdi (N,N'- dimetilperileno-3,4,9,10-dicarboximida), Furelino C<sub>60</sub>, e o PCBM



Fonte: HOPPE, SARICIFTCI, 2004

Figura 7 - Exemplo de polímeros usados em células solares orgânicas



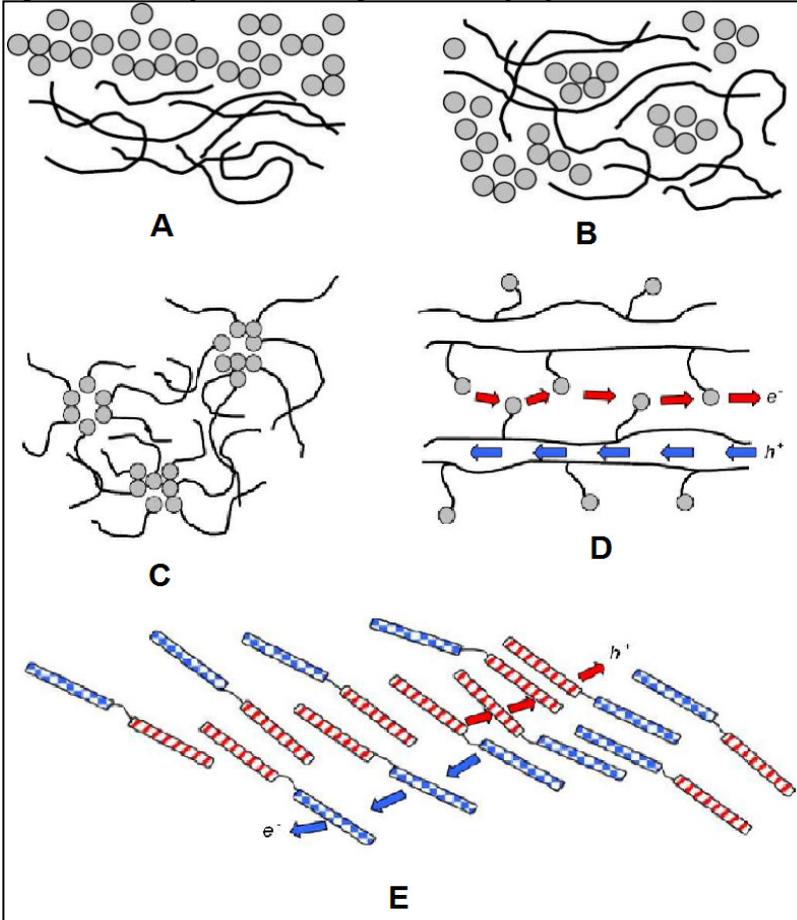
Fonte: HOPPE, SARICIFTCI, 2004

Além das características eletrônicas dos materiais de base (doador e aceptor), deve-se considerar sua interação física. Os éxcitons somente irão se separar em portadores de carga na interface dos dois materiais, portanto, é desejável maximizar a área de superfície da interface em relação ao volume. Isto pode ser realizado através de películas muito finas de material um sobre o outro, ou misturando os dois materiais e formando o que é conhecido como massa de heterojunção, que irá maximizar a junção da área de superfície, mantendo um caminho para os portadores de carga chegarem aos eletrodos (SPANGGAARD, KREBS, 2004).

A Figura 8 ilustra heterojunções de diferentes níveis de complexidade. Nas heterojunções **A**, **B**, **C** e **D**, as esferas representam o material orgânico aceptor (por exemplo o C<sub>60</sub>) e as linhas o material orgânico doador. Em **A** é representada uma heterojunção em camadas, em **B** uma mistura dos dois materiais, em **C** os materiais estão ligados covalentemente, em **D** os materiais estão na forma de um duplo cabo, em **E** tem-se um díbolo de copolímeros, onde os retângulos em

vermelho representam os copolímeros doadores e os em azul os aceptores (SPANGGAARD, KREBS, 2004; BERKLEY, 2009).

Figura 8 - Ilustração de vários tipos de heterojunções

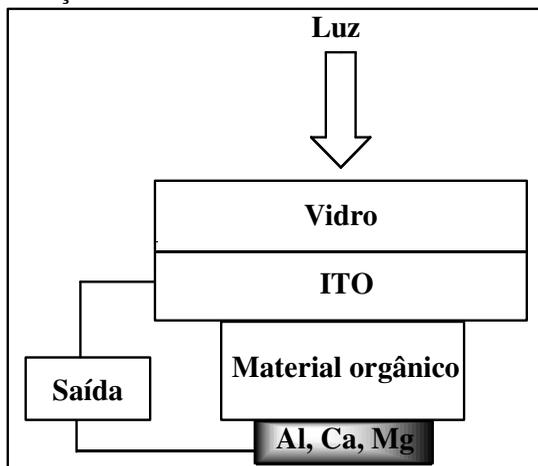


Fonte: SPANGGAARD, KREBS, 2004; BERKLEY, 2009

Ao construir uma célula solar orgânica, a camada orgânica é apenas um dos componentes necessários. O dispositivo deve ser projetado de forma que a luz tenha um caminho transparente para que possa atingir o material fotoativo, e os eletrodos tenham a capacidade de

captar as partículas fotogeradas, criando corrente elétrica de forma eficiente. A Figura 9 mostra uma vista esquemática básica.

Figura 9 - Ilustração da estrutura básica de uma célula solar orgânica



.Fonte: Adaptado de BERKLEY, 2009

Na face onde a luz irá incidir é necessário um eletrodo condutor transparente. O óxido de índio-estanho (ITO) é muito utilizado para este fim. Também é empregado um substrato de vidro ou material flexível que proporciona um suporte mecânico. Na outra face, um eletrodo que consiste de uma película fina de metal (como Au ou Al), pode ser evaporado no dispositivo. Entre os eletrodos é aplicado o material orgânico fotoativo, que pode ser composto por moléculas ou polímeros (HOPPE, SARICIFTCI, 2004; MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD; 2013).

### 3.3 TIPOS DE CÉLULAS SOLARES

#### 3.3.1 Células de silício monocristalino

Os átomos de silício são tetraedricamente ligados aos quatro átomos vizinhos. No silício cristalino, uma estrutura tetraédrica contínua é formada como uma estrutura cristalina ordenada. Atualmente, a maior parte dos módulos solares está baseada em pastilhas de silício. A

maioria das células solares de silício têm sido fabricadas como pastilhas finas cortadas de grandes lingotes monocristalinos cilíndricos preparados pelo processo Czochralski (CZ) de crescimento de cristais (BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2013). A máxima eficiência de células solares de silício monocristalino está em torno de 23% (CHAARA, LAMONTA, ZEINB, 2011)

### **3.3.2 Células de silício policristalino**

Esse tipo de célula tem eficiência menor em comparação com as células de silício monocristalino. No entanto, o custo de produção é mais baixo, isso porque a perfeição cristalina é menor que no caso do silício monocristalino e o processamento mais simples. O material de partida é o mesmo que para o silício monocristalino, o qual é fundido e posteriormente solidificado direcionalmente, o que resulta num cristal com grande quantidade de grãos, no contorno dos quais se concentram os defeitos que tornam este material menos eficiente do que o silício monocristalino em termos de conversão fotovoltaica (KAZMERSKI, 1999).

O silício policristalino é a tecnologia fotovoltaica mais tradicional, mas o fato de fazer uso de pastilhas representa uma maior limitação em termos de redução de custos de produção, tendo em vista a quantidade de material utilizado na fabricação das células. Eficiências estão em torno de 19,8% (KAZMERSKI, 1999).

### **3.3.3 Células de filmes finos**

Em comparação com células de silício cristalino, a tecnologia de filme fino tem a promessa de reduzir o custo do gerador fotovoltaico, com a redução de material na fabricação, sem comprometer o tempo de vida da célula bem como qualquer risco para o ambiente. Ao contrário das formas cristalinas de células solares, onde as peças de semicondutores são prensados entre os painéis de vidro para criar os módulos, os painéis com filmes finos são criados por deposição de camadas finas de certos materiais sobre substratos de vidro ou aço inoxidável, utilizando ferramentas de pulverização (BECKER, AMKREUTZ, SONTHEIMER, PREIDEL, LOCKAU, HASCHKE, JOGSCHIES, KLIMM, MERKEL, PLOCICA, STEFFENS, RECH, 2013).

A vantagem desta metodologia reside no fato que a espessura das camadas depositadas são de apenas alguns micrometros (menores que  $10 \mu\text{m}$ ) em comparação com as pastilhas cristalinas que apresentam várias centenas de micrometros de espessura, outra vantagem é a possibilidade da criação de módulos fotovoltaicos flexíveis. A vantagem resultante é uma diminuição no custo da mão de obra, devido ao alto rendimento no processo de deposição bem como a redução no custo dos materiais (BECKER, AMKREUTZ, SONTHEIMER, PREIDEL, LOCKAU, HASCHKE, JOGSCHIES, KLIMM, MERKEL, PLOCICA, STEFFENS, RECH, 2013).

A limitação está no fato das camadas serem muito finas, resultando em menos material para absorção fotovoltaica, assim as eficiências dos módulos solares de filme fino são inferiores aos módulos cristalinos. No entanto, a versatilidade e robustez dos módulos fotovoltaicos de filmes finos resultou num aumento na fabricação dos mesmos (BECKER, AMKREUTZ, SONTHEIMER, PREIDEL, LOCKAU, HASCHKE, JOGSCHIES, KLIMM, MERKEL, PLOCICA, STEFFENS, RECH, 2013).

### **3.3.4 Semicondutor composto**

É uma complicada célula de camadas cristalinas com diferentes *band gaps*, que são adaptados para absorver a maior parte da radiação solar. Também as células de semicondutores compostos têm mostrado maior robustez quando expostas à radiação solar. Uma vez que cada tipo de semicondutor tem um *band gap* de energia diferente, que permite então a absorção de luz de forma mais eficiente. Estes dispositivos de heterojunção de várias camadas com diferentes *band gaps* são sintonizados utilizando o espectro completo (CHAAR, LAMONT, ZEIN, 2011; BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2013).

### **3.3.5 Células solares sensibilizadas por corantes**

Geralmente, estes tipos de células consistem de um semicondutor, tal como o silício, e um líquido eletrolítico, que é uma solução condutora geralmente formada pela dissolução de um sal em um solvente líquido, como a água. O semicondutor e os eletrólitos trabalham em conjunto para dividir os pares elétron-buraco intimamente

ligados produzidos quando incide luz solar na célula. A fonte dos portadores de carga fotoinduzida é um corante fotossensível que dá as células solares seu nome: "sensibilizadas por corante" (o corante mais comum é o iodeto) (LUDINA, MAHMOUD, MOHAMAD, KADHUM, SOPIAN, KARIM, 2014).

A utilização de corantes sensibilizados pela luz em células para aplicação fotovoltaica remonta de várias décadas quando os cientistas estavam tentando imitar a ação da clorofila nas plantas (CHAAR, LAMONT, ZEIN, 2011; BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2013)

A maior eficiência de células solares sensibilizadas por corantes é em torno de 11%, esta tecnologia contém solventes voláteis em seus eletrólitos que podem permear através da fase orgânica e também apresentam problemas para vedação das células. Células que contém estes solventes são, portanto, pouco atraentes para uso ao ar livre devido aos potenciais riscos ambientais. Pesquisadores desenvolveram células solares que utilizam eletrólitos livres de solventes orgânicos, mas as eficiências são muito baixas (LUDINA, MAHMOUD, MOHAMAD, KADHUM, SOPIAN, KARIM, 2014).

Apesar de todos os inconvenientes a promessa de um baixo custo para as células e a incorporação em tintas, entre outras coisas, faz com que esta tecnologia seja atraente. Atualmente a maior atenção tem sido o desenvolvimento de corantes mais eficientes na absorção de luz e para a melhoria da confiabilidade, bem como a eliminação de solventes dos eletrólitos mantendo um rendimento razoável. Com eficiências entre 5 a 11%. (LUDINA, MAHMOUD, MOHAMAD, KADHUM, SOPIAN, KARIM, 2014)

### **3.3.6 Células solares orgânicas**

Células solares orgânicas são de particular interesse em ambas a ciência e indústria, porque elas são inerentemente baratas, estruturalmente versáteis, e facilmente fabricadas em grandes áreas e substratos flexíveis (FANG, LIU, LAI, ZHONG, XU, DU, LI, 2010).

As células solares orgânicas são construídas como filmes finos (tipicamente 100 nm) de semicondutores orgânicos tais como polímeros e pequenas moléculas como o pentaceno, polifenileno vinileno, ftalocianina de cobre e fulerenos. A eficiência média está entre 4 a 5% obtidos a partir de polímeros condutores (HOPPE, SARICIFTCI, 2004).

Recentemente, foi divulgado pela empresa Heliatek na Alemanha, o desenvolvimento que permite uma eficiência superior aos 7% em células solares orgânicas transparentes, e 12% de eficiência nas células solares orgânicas opacas (não-transparente). O processo baseia-se em pequenas moléculas (oligômeros) que são depositados em baixas temperaturas em um processo a vácuo rolo-a-rolô, formando um filme (HELIATEK, 2014).

O maior interesse por estas células encontra-se na sua flexibilidade e possibilidade de ser reciclável. Como esses materiais são em grande parte fabricados como um plástico em oposição ao silício tradicional, o processo de fabricação é rentável (material de baixo custo e alto rendimento de produção), com poucos desafios técnicos (não requerem condições de alto vácuo ou alta temperatura).

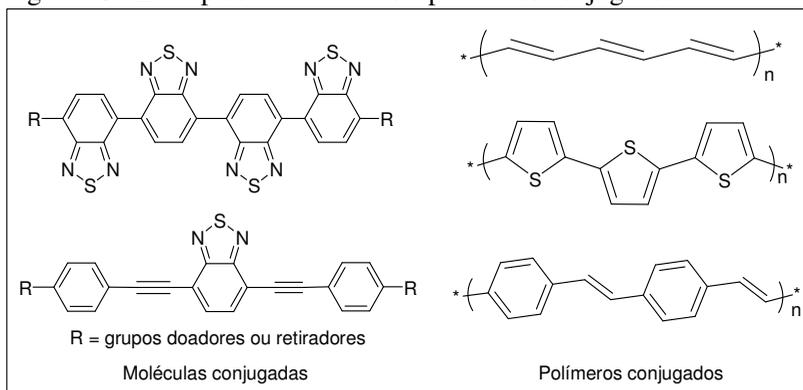
As transições de elétrons entre o par doador-aceitador constitui a base de funcionamento da célula, onde a luz excita os elétrons do doador de elétrons causando a transferência para a molécula receptora, deixando assim um buraco para que o ciclo continue. As cargas foto geradas são, então, transportadas e coletadas nos eletrodos opostos para que sejam utilizados, antes que o par elétron-buraco se recombinem (HOPPE, SARICIFTCI, 2004; BAHRAMI, MOHAMMADNEJAD, SOLEIMANINEZHAD, 2013).

### 3.4 MATERIAIS ORGÂNICOS CONJUGADOS

Para construção de células solares orgânicas é necessário o desenvolvimento de polímeros e moléculas capazes de absorver a energia solar e convertê-la em energia elétrica com boa eficiência. Pequenas moléculas ou oligômeros amorfos são materiais promissores para células solares orgânicas, devido a fácil purificação, propriedades isotrópicas, e excelente habilidade para formar filmes (HE, HE, SUN, WU, LI, BAI, 2008). Moléculas e polímeros  $\pi$ -conjugados têm sido uma área de interesse para uma variedade de aplicações eletrônicas e optoeletrônicas (BEHRAMAND, MOLIN, GALLARDO, 2012).

As moléculas e polímeros fotossensíveis e condutores são sistemas  $\pi$ -conjugados, onde a característica principal é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia (YAMAMOTO, 2010). A Figura 10 mostra exemplos de moléculas e polímeros conjugados.

Figura 10 - Exemplos de moléculas e polímeros conjugados

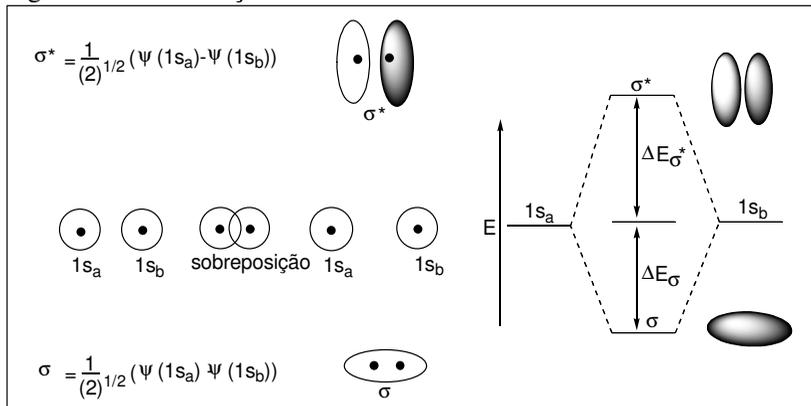


Fonte: FANG, XU, ZHONG, DU, ZENG, REN, SUN, 2009; CANESTRARO, 2011

Segundo a Teoria do Orbital Molecular, a sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais atômicos que participam das ligações químicas produz um orbital molecular “ligante” de menor energia e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular “antiligante” de maior energia (o símbolo estrela \* irá denotar orbital antiligante) (NORDARI, 2005; ATKINS, 1990).

A Figura 11 é um exemplo de representação da formação dos orbitais moleculares na molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) pelas combinações lineares de orbitais atômicos, ou seja, a soma e a diferença das funções de onda dos mesmos.

Figura 11 - Formação dos orbitais moleculares da molécula de H<sub>2</sub>



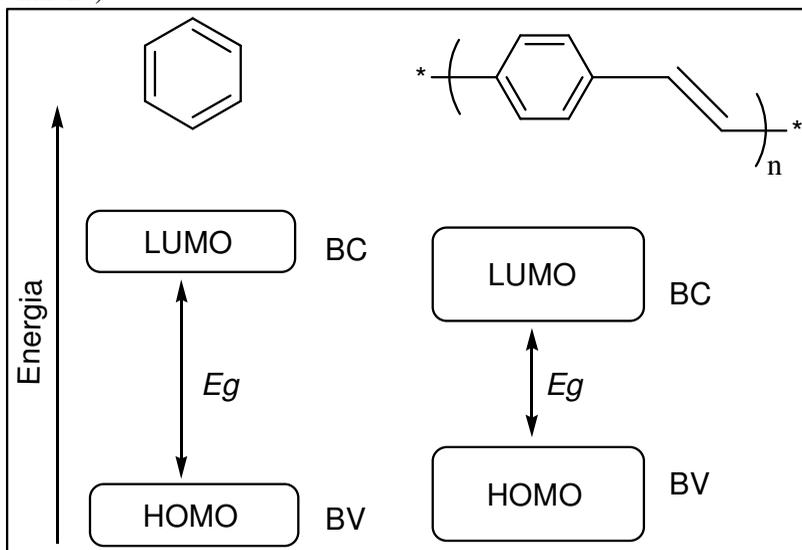
Fonte: COMPANION, 1975

Em moléculas ou polímeros π-conjugados ocorre a interação entre os orbitais moleculares, produzindo uma distribuição de estados eletrônicos semelhante a uma estrutura de bandas. Na Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira, o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) está relacionado ao orbital π ligante mais energético e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) está relacionado ao orbital π\* antiligante menos energético (NODARI, 2005; ATKINS, 1990).

Comparando com os semicondutores inorgânicos, de maneira aproximada, a banda de orbitais moleculares HOMO seria a banda de valência (BV), e a banda dos orbitais moleculares LUMO a banda de condução (BC) para os semicondutores orgânicos. A diferença de energia entre o HOMO e LUMO é considerada como a energia da banda proibida (*band gap*) do material (*E<sub>g</sub>*) ou energia da descontinuidade (ATKINS, 1990; POPE, SWENBERG, 1999).

Com o aumento da conjugação, também ocorrem o aumento do número de orbitais HOMO e LUMO, gerando um alargamento das bandas HOMO e LUMO e conseqüentemente diminuindo a diferença energética (*E<sub>g</sub>*) entre as mesmas (ver Figura 12) (NADORI, 2005).

Figura 12 - Diagrama de bandas contínuas formado pela interação entre os orbitais moleculares de fronteira do benzeno e do poli (para fenileno vinileno)



Fonte: CANASTRARO, 2011

Pode-se dizer também, que o alargamento das bandas dos orbitais moleculares HOMO e LUMO provocam a deslocalização dos elétrons  $\pi$  na molécula. Essa deslocalização reduz a energia necessária para a transição eletrônica, deslocando os máximos de absorção para comprimentos de onda maiores.

### 3.5 ESTRUTURA DOADOR-ACEPTOR DE ELÉTRONS NA CONSTRUÇÃO DE MOLÉCULAS

Para facilitar as transições eletrônicas e a transferência de cargas intramolecular em moléculas com potencial aplicação fotovoltaica em células solares orgânicas e outros dispositivos ópto-eletrônicos, tem-se aplicado o conceito de doador-aceptor (D-A) na construção dessas moléculas ou polímeros, e assim manipulando e reduzindo o *band gap*, o que possibilitou o desenvolvimento de uma grande variedade de moléculas e polímeros conjugados (KIM, LEE, LEE, SONG, SONG, SEO, PASTORE, ANSELMINI, FANTACCI, ANGELIS,

NAZEERUDDIN, GRAETZEL, 2011; WONG, LIN, TSAI, LIN, HUANG, CHOU, WU, 2012; LI, LI, ZENG, YIN, JIANG, 2012).

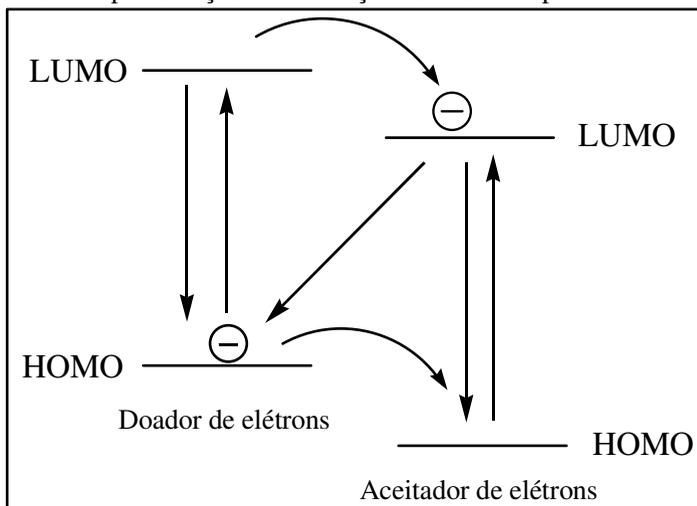
A estratégia é preparar sistemas  $\pi$ -conjugados com alternância regular de grupos doadores ricos em elétrons e aceptores deficientes em elétrons facilitando a transferência de carga intramolecular e as transições  $\pi$ - $\pi^*$  e conseqüentemente reduzindo o *band gap* (HYUN, TAMILAVAN, SONG, JIN, 2012).

Esse conceito tem sido bem sucedido como estratégia para obtenção de moléculas  $\pi$ -conjugadas com grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons, e especificamente, estruturas dipolar D- $\pi$ -A, quadrupolar, D- $\pi$ -A- $\pi$ -D ou A- $\pi$ -D- $\pi$ -A, e octupolar, D(- $\pi$ -A)<sub>3</sub> ou A(- $\pi$ -D)<sub>3</sub>. (SISSA, TEREZIANI, PAINELLI, ABBOTTO, BELLOTTO, MARINZI, GARBIN, FERRANTE, BOZIO, 2010).

Dentro deste contexto, a classe de materiais baseada na unidade 2,1,3-benzotiadiazol se mostrou promissora. Monômeros e polímeros baseados na unidade 2,1,3-benzotiadiazol têm sido utilizadas como materiais ativos em dispositivos optoeletrônicos tais como diodos orgânicos de emissão de luz, transistores de efeito de campo, e células fotovoltaicas (JACOB, ANANT, MANGOLD, LUCAS, LAQUAI, 2011).

A Figura 13 representa as transições eletrônicas entre os orbitais HOMO e LUMO numa molécula ou polímero utilizando o conceito doador-aceptor. A molécula absorve energia quando estimulada com a luz, e o elétron que está no estado fundamental (orbital HOMO) se excita e passa para um nível mais energético (LUMO). Nesse estágio o elétron pode voltar para o estado fundamental e emitir a energia em forma de luz ou pode “pular” para um orbital molecular LUMO da parte aceptora de elétrons da molécula, aumentando a probabilidade de se transformar num elétron de condução (YAMAMOTO, 2010; NADORI, 2005).

Figura 13 - Representação das transições eletrônicas possíveis



Fonte: Adaptado de ANTONI, 2012

### 3.6 REAÇÃO DE ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA

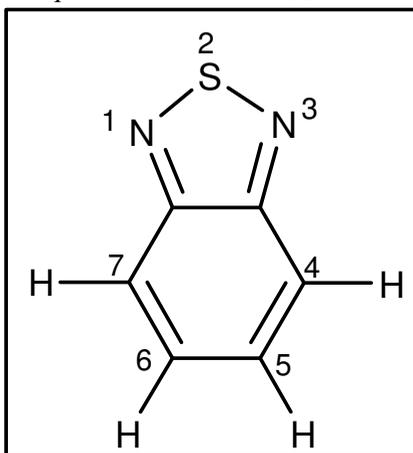
Essa metodologia foi desenvolvida por Sonogashira e Hagihara, (SONOGASHIRA, TOHDA, HAGIHARA, 1975; FINNEGAN, HENRY, 1962) e consiste na aplicação de complexos de paládio como catalisadores na reação de Stephens-Castro (CASTRO, STEPHENS, 1963). O método de Sonogashira tem sido aplicado extensivamente na síntese de compostos altamente conjugados com potencial aplicação em dispositivos opto eletrônicos. A construção destes compostos ocorre através da formação da ligação entre carbonos  $sp^2$  e  $sp$ . O mecanismo desta reação será discutido no item 5.3 na seção de Discussão e Resultados.

### 3.7 O SISTEMA 2,1,3-BENZOTIADIAZOL

A unidade 2,1,3-benzotiadiazol tem sido largamente utilizada por vários grupos de pesquisa na preparação de materiais fotossensíveis orgânicos com potencial aplicação em células solares orgânicas ou outros dispositivos opto- eletrônicos, tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores orgânicos de efeito de campo

(OFETs) (JACOB, ANANT, MANGOLD, LUCAS, LAQUAI, 2011). A Figura 14 apresenta a estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol e a respectiva numeração dos átomos.

Figura 14 - Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol



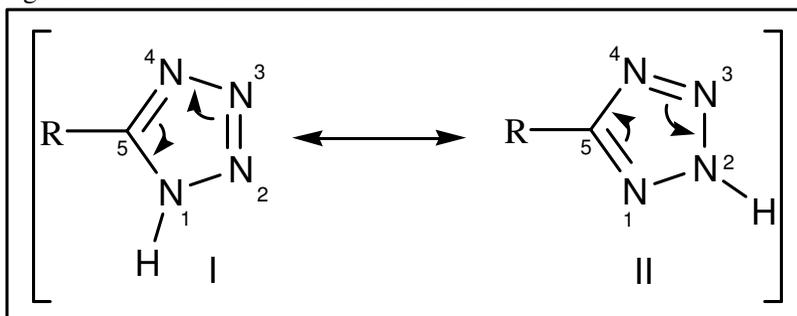
Fonte: O auto, 2014

Essa unidade é um excelenteceptor de elétrons (forte afinidade eletrônica) devido a sua polarização no sentido do anel tiadiazol. Quando ligada a grupos doadores, formando estruturas doador-aceptor, facilita a transferência de cargas intramolecular, reduzindo e ajustando o *band gap* de moléculas ou polímeros  $\pi$ -conjugados para a região do visível no espectro de radiação solar (FANG, LIU, LAI, ZHONG, XU, DU, LI, 2010; GRISORIO, MAZZEO, COLLA, MELCARNE, GIGLI, SURANNA, MASTRORILLI, 2011). Isso é muito importante, pois a maior quantidade da radiação solar se encontra na faixa do visível.

### 3.8 UNIDADE TETRAZOL

O anel tetrazólico constitui-se num sistema do tipo 6- $\pi$  azapirrol, com duas formas tautoméricas em equilíbrio, (I e II, Figura 15) (Magnago, 2002; BUTLER, MCEVOY, SCOTT, TOBIN, 1977).

Figura 15 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico

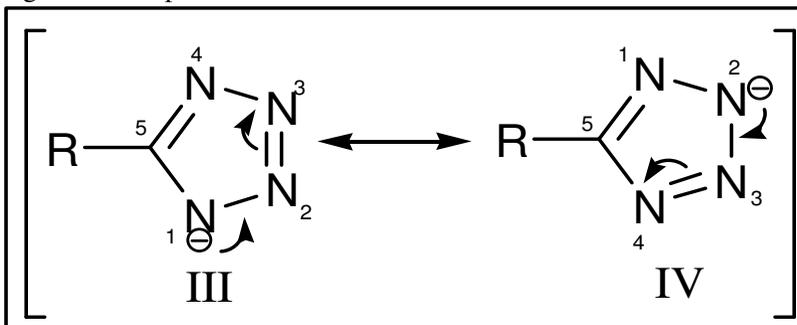


Fonte: Magnago, 2002; BUTLER, MCEVOY, SCOTT, TOBIN, 1977

O sistema  $\pi$  do anel tetrazólico apresenta cinco orbitais atômicos em cada forma tautomérica, sendo que, três átomos de nitrogênio têm um par de elétrons isolados em um orbital de hibridização do tipo  $sp^2$ , e o quarto nitrogênio apresenta o par de elétrons localizado num orbital “p” que faz parte do sistema  $\pi$  aromático. O anel tetrazol contém seis elétrons  $\pi$  requeridos para a regra de Hückel, um par de elétrons é proveniente de um dos nitrogênios, enquanto os outros quatro elétrons  $\pi$  provêm dos outros quatro átomos no anel aromático. (MOLIN, 2003; MAGNAGO, 2002; BUTLER, MCEVOY, SCOTT, TOBIN, 1977).

A Figura 16 apresenta as espécies aniônicas do sistema tetrazólico, os tetrazolatos III e IV, sendo que os mesmos possuem elevado caráter nucleofílico.

Figura 16 – Espécies aniônicas do sistema tetrazólico



Fonte: Molin, 2003

Esses íons produzem em suas reações de alquilação, principalmente com haletos de alquila, misturas dos isômeros alquilados nos nitrogênios N1 e N2, e as proporções são relativamente dependentes das condições reacionais, como a influência do substituinte da posição 5 do anel e da estrutura do haleto de alquila (RAAP, HOWARD, 1968).

É possível identificar e caracterizar a presença da mistura de regioisômeros por espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ). Para os compostos isoméricos o deslocamento químico é diferente. No RMN de  $^1\text{H}$ , os hidrogênios metilênicos ligados ao nitrogênio 1 estão mais blindados, cerca de 0,15 a 0,35 ppm, em relação aos seus correspondentes no nitrogênio 2. No RMN de  $^{13}\text{C}$ , o átomo de carbono ligado ao nitrogênio 1 é mais blindado, cerca de 5,0 a 10,0 ppm se comparado ao seu correspondente ligado no nitrogênio 2 (Tabela 1) (BUTLER, MCEVOY, SCOTT, TOBIN, 1977; BUTLER, GARVIN, 1981).

Tabela 1 - Deslocamento químico ( $\delta$ , ppm) dos hidrogênios e carbonos da metila nos *N*-metiltetrazóis, em DMSO e referência interna TMS

Substituinte R	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
Cl	4,24	34,11	4,52	39 – 41
4'-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,20	35,10	4,40	39,70
2',6'-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,98	33,70	4,52	39,90
H	4,27	33,70	4,46	38,80
Me	4,10	33,15	4,30	39 – 41
NH <sub>2</sub>	3,82	31,40	4,16	39 – 41

Fonte: MOLIN, 2003; BUTLER, MCEVOY, SCOTT, TOBIN, 1977; BUTLER, GARVIN, 1981

Também, observa-se uma distinção dos valores de deslocamento químico do carbono por RMN de  $^{13}\text{C}$  entre as formas isoméricas dos nitrogênios 1 e 2 alquilados para o átomo de carbono 5 de compostos tetrazólicos conhecidos (BUTLER, GARVIN, 1981), como apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 - Deslocamento químico do carbono por RMN de  $^{13}\text{C}$  nos *N*-metiltetrazóis isoméricos em DMSO e referência interna TMS

Substituinte R	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	154,1	164,3
$\text{C}_6\text{H}_5$	154,2	164,2
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	153,1	163,3
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	152,7	162,5

Fonte: MOLIN, 2003; BUTLER, GARVIN, 1981

Os tetrazóis e seus derivados representam uma importante classe de heterocíclicos no qual exibem um grande número de aplicações práticas (PAGACZ-KOSTRZEWA, JESARIEW, PODRUCZNA, WIERZEJEWSKA, 2013). Os seus heterocíclicos têm sido largamente aplicados como medicamentos na indústria farmacêutica, como corantes ou na agricultura. Os tetrazóis são uma importante classe de compostos heterocíclicos, podem ser usados não somente como precursores para uma variedade de heterocíclicos contendo nitrogênio, mas também como materiais com aplicações em diversas áreas como farmacêuticas, explosivos, sistemas de gravação de dados, e inibidores de corrosão (HE, CAO, ZHANG, WANG, AISA, 2011).

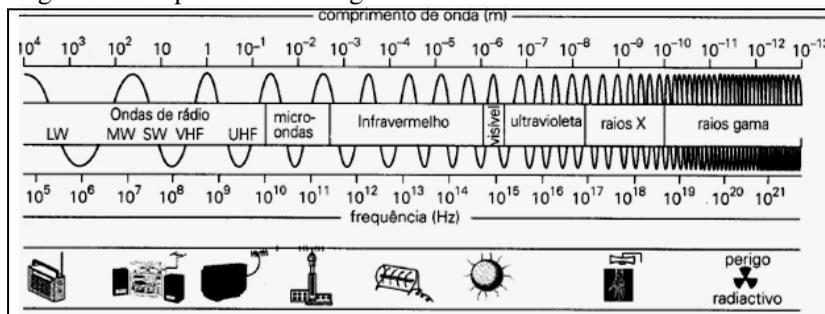
### 3.9 ABSORÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os compostos orgânicos apresentam a propriedade de absorver energia eletromagnética na forma de luz, pois contêm elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos. Esses elétrons são aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, estão associados a mais de um átomo. Também, elétrons não-ligantes ou isolados externos de átomos, como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio, contribuem para a absorção eletromagnética (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Essa energia absorvida pode promover a transição de elétrons do estado fundamental de menor energia para um estado excitado de maior energia. Quando estes elétrons relaxam e voltam ao seu estado de menor energia, a energia excedente é liberada na forma de calor ou radiação eletromagnética.

As faixas do espectro eletromagnético geralmente utilizadas nos estudos de absorção e emissão em compostos orgânicos estão nas faixas do ultravioleta próximo (185 a 400 nm) e visível (400 a 700 nm). A Figura 17 apresenta todas as regiões do espectro eletromagnético.

Figura 17 - Espectro eletromagnético

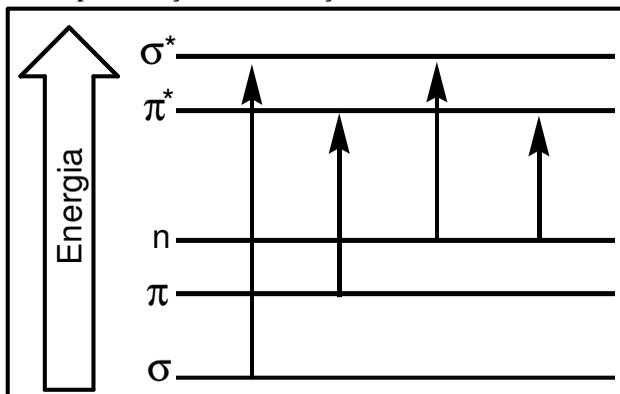


Fonte: LEITO, PRADO, 2012.

Em moléculas ou polímeros altamente conjugados as transições eletrônicas dependem das energias quantizadas que serão absorvidas nos orbitais moleculares. Devido que esses orbitais possuem elétrons no estado fundamental de menor energia, que são capazes de absorver energia de radiação eletromagnética e serem excitados a estados de maior energia, ocorrendo as transições eletrônicas. A maior probabilidade de transição é a partir do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) (POPE, SWENBERG, 1999; PAIVA, LAMPTMAN, KRIZ, 2001).

A absorção de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e visível em compostos orgânicos ocorre devido a grupos funcionais que contêm elétrons de valência de baixa energia de excitação. São possíveis quatro tipos de transições conhecidas:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Figura 18 - Representação das transições eletrônicas



Fonte: SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002

**Transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :** Quando a molécula absorve energia o elétron que se encontra num orbital ligante  $\sigma$  é excitado ao orbital antiligante  $\sigma^*$ . Nesse tipo de transição eletrônica a energia necessária é grande e corresponde a frequências no ultravioleta a vácuo. Um exemplo são os hidrocarbonetos saturados como o hexano ( $\lambda_{\text{max}} = 135 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (ROUESSAC, ROUESSAC, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

**Transições  $n \rightarrow \sigma^*$ :** São transições que ocorrem em compostos contendo átomos com pares de elétrons não ligantes (como por exemplo, O, S e N). Estas transições necessitam menos energia que as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . A energia necessária está em comprimentos de ondas no intervalo de 150-300 nm, com a maioria dos picos de absorção aparecendo abaixo de 200 nm. As absorvidades molares para este tipo de transição estão entre 100 a 3000  $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ROUESSAC, ROUESSAC, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

**Transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ :** São as transições eletrônicas de maior interesse no estudo de espectroscopia de absorção em compostos orgânicos. Para ocorrência destas transições é necessário um ou mais grupos insaturados na molécula, fornecendo elétrons  $\pi$ . Os picos de absorção destas transições aparecem numa região de baixa energia do

espectro (200 – 700 nm), o que facilita os procedimentos experimentais. As transições  $n \rightarrow \pi^*$  apresentam absorvidades molares geralmente pequenas, entre 10 a 100  $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Já as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , tem absorvidades molares que variam de 1000 a 10000  $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (ROUESSAC, ROUESSAC, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.9.1 Regras de seleção

As transições eletrônicas em moléculas orgânicas ocorrem entre níveis de energia, e para que as mesmas ocorram certos requisitos tem que ser respeitados. Esses requisitos são chamados de Regras de Seleção.

A Regra de Laporte diz que uma transição eletrônica entre orbitais envolve a mudança do número quântico momento angular ( $l$ ) tal que  $\Delta l = \pm 1$ . Assim para uma transição do orbital 1s para 2p ou 1s para 3p são permitidas, mas de 1s para 2s ou 1s para 3d são proibidas (WARDLE, 2009; WIETHAUS, 2010).

Quando numa transição eletrônica envolve transições entre estados singlete e triplete estas são chamadas de transições proibidas ou muito fracamente permitidas pela Regra de Seleção de Spin. Quando não ocorre mudança na multiplicidade de spin  $s$ , portanto  $\Delta S = 0$  as transições são consideradas permitidas. Um exemplo é o antraceno, que possui transições do tipo  $S_0 \rightarrow T_1$ , com um coeficiente de absorção molar,  $\epsilon$ , em torno de  $10^8$  vezes menor do que na transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Esta regra tem origem nos cálculos em mecânica quântica, que não consideram as interações dos elétrons com outros elétrons ou com o núcleo. O acoplamento spin-órbita resulta no spin dos elétrons sendo afetado pelo movimento orbital. Como resultado disto, um estado singlete pode apresentar alguma característica triplete e um estado triplete algumas características singlete, assim o resultado é uma mistura de estados e a regra de seleção de spin não pode ser rigidamente aplicada. Isto ocorre em especial para átomos que possuem massa atômica elevada (efeito do átomo pesado) (WARDLE, 2009; WIETHAUS, 2010).

Outra regra a ser considerada é a Regra de Seleção por Simetria de Orbital. A mesma se baseia na teoria de mecânica quântica a qual a intensidade de absorção pela molécula é explicada através da função de onda do estado final e inicial ( $\psi$  e  $\psi^*$ , respectivamente). Essa regra

considera que uma transição eletrônica irá ocorrer mais rapidamente quando  $\psi$  e  $\psi^*$  estiverem mais próximos ou semelhantes um do outro, isto é quando o acoplamento entre o estado inicial e final for forte. Assim, um coeficiente de absorvidade molar,  $\epsilon$ , elevado, é devido as transições eletrônicas mais prováveis (taxa de absorção elevada) e quanto maior for o grau de acoplamento entre as funções de onda  $\psi$  e  $\psi^*$ , maior será a absorvidade molar. Um exemplo disto são as absorções fracas da transição  $n \rightarrow \pi^*$  comparado com a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  é uma consequência da simetria de orbitais. Existem casos em que  $n \rightarrow \pi^*$  deveria ser proibida, (PAIVA, LAMPTMAN, KRIZ, 2001) mas na prática devido ao acoplamento vibracional e ao movimento eletrônico das moléculas (acoplamento vibrônico) ocorre transições fracamente permitidas. Assim o acoplamento vibronico é resultado da falha da aproximação de Born-Oppenheimer. (WARDLE, 2009; WIETHAUS, 2010).

Na construção de moléculas com aplicação em células solares orgânicas ou outros dispositivos opto eletrônicos, a inserção de grupos insaturados e anéis aromáticos na molécula aumentam a conjugação e a probabilidade de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Com o aumento da conjugação, ocorre uma redução da energia necessária para a transição, e verifica-se a absorção em comprimentos de ondas maiores. Se o número de conjugações for suficiente a absorção pode aparecer na região do visível e a molécula apresentar cor. Essas transições apresentam absorvidades molares entre  $10^3$  a  $10^4$   $M^{-1}cm^{-1}$ , este parâmetro é importante, pois determina a capacidade da molécula em absorver a luz numa determinada região do espectro solar (MORRISON, BOYD, 1996).

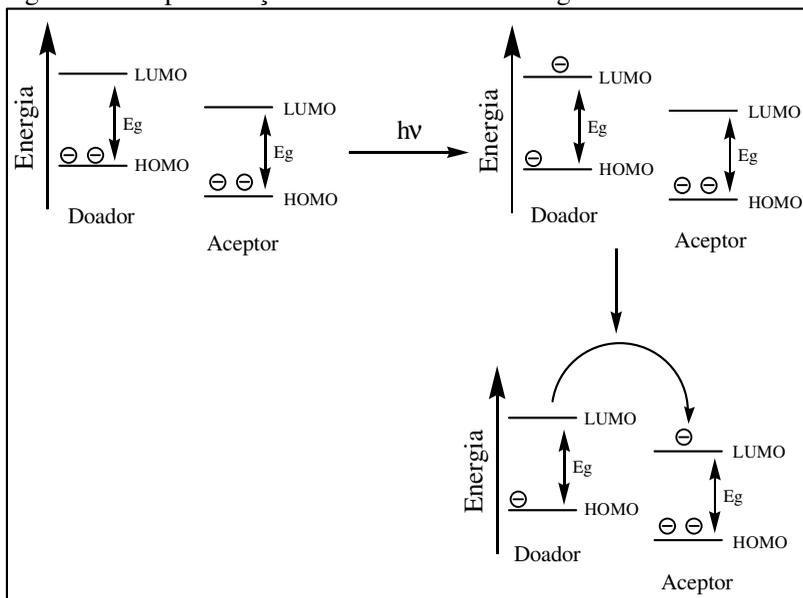
### 3.9.2 Cromóforos

Cromóforos são grupos funcionais que contem elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas. Com o aumento desses grupos na molécula ocorre o deslocamento dos picos de máxima absorção para comprimentos de onda maiores (WIETHAUS, 2010).

### 3.9.3 Transições eletrônicas de bandas de transferência de carga

As transferências de cargas intramoleculares ocorrem em moléculas ou polímeros que possuem grupos doadores e aceptores de elétrons ligados a um sistema  $\pi$  conjugado. Os grupos doadores devem apresentar alto potencial de ionização, enquanto que os grupos aceptores, alta afinidade eletrônica. Neste caso, a absorção envolve a transferência dos elétrons excitados que se encontram nos orbitais LUMO dos grupos doadores para os orbitais de menor energia dos grupos aceptores (ver Figura 19) (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002). As absorções geradas devido as transições de cargas intramoleculares ocorrem em comprimentos de onda maiores (região do visível) com absorvidade molar ( $\epsilon$ ) em torno de  $10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (COWAN, DRISKO, 1976).

Figura 19 - Representação da transferência de cargas intramolecular



Fonte: Adaptado de WIETHAUS, 2010

Devido às características citadas acima, as transições eletrônicas intramoleculares fotoinduzidas tem um papel fundamental nos processos

foto físicos de compostos com estrutura doadora – aceptora ligados por um sistema  $\pi$ -conjugados (D- $\pi$ -A). Assim, o interesse em moléculas doadoras-aceptoras e as diferentes posições de substituição, têm aumentado de maneira significativa. Essas moléculas têm sido largamente usadas em células fotovoltaicas orgânicas, sensores fluorescentes e como componentes para técnicas analíticas de alta-sensibilidade (XIA, ZHOU, SUN, WANG, SONG, GE, 2014).

### 3.9.4 Efeito exercido pelo solvente nas transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Nas transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  as bandas de absorção geralmente são deslocados para comprimentos de onda menores (deslocamento hipsocrômico) ao se aumentar a polaridade do solvente. Geralmente uma tendência oposta (deslocamento batocrômico) é observada para transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  (JAFFÉ, H.H.; ORCHIN, M., 1962).

Esse deslocamento hipsocrômico aparentemente surge devido a maior solvatação do par de elétrons  $n$  não-ligado, o que abaixa a energia do orbital  $n$ . Os efeitos desta solvatação pode chegar a deslocamento para o azul de 30 nm ou mais, quando utilizados solventes polares hidroxilados, como água ou alcoóis. Esses solventes formam ligações de hidrogênio entre os prótons do solvente e o par de elétrons  $n$  não-ligado. Assim, ocorre a redução da energia dos orbitais  $n$  a aproximadamente igual a energia da ligação de hidrogênio. Na transição  $n \rightarrow \pi^*$  o elétron  $n$  remanescente não consegue manter a ligação de hidrogênio, e, a energia do estado excitado  $n \rightarrow \pi^*$  não é afetada por esse tipo de interação com o solvente. Portanto, um deslocamento para o azul é observado, correspondendo aproximadamente à energia da ligação de hidrogênio (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocorre um deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente. Esse efeito é pequeno, geralmente menor que 5 nm, e é mascarado em transições  $n \rightarrow \pi^*$  pelo efeito hipsocrômico. As forças de atração de polarização entre o solvente e o absorvente tendem a reduzir os níveis de energia dos estados excitados e não-excitados. No entanto, o efeito no estado excitado é maior e ao se aumentar a polaridade do solvente, as diferenças de energia são menores. Desde modo, são produzidos deslocamentos batocrômicos pequenos (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.9.5 Efeito exercido pela conjugação no deslocamento do espectro molecular

A conjugação aumenta a deslocalização dos elétrons  $\pi$ , os orbitais moleculares envolvem quatro ou mais centros atômicos. O resultado desta deslocalização é a redução do nível de energia do orbital  $\pi^*$ , diminuindo o caráter antiligante deste orbital. Como consequência, os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de onda maiores (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.10 EMISSÃO E FLUORESCÊNCIA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Existem compostos orgânicos que tem a propriedade de absorver energia radiante e emitir parte desta energia na forma de luz. Esse fenômeno é chamado de fluorescência (MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS, 2002). A fluorescência é um tipo de luminescência que consiste no processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (estados eletrônicos singletes) (HU, ZHANG, 2013).

A velocidade de absorção de um fóton por uma molécula é muito alta, e o tempo desse processo requer  $10^{-14}$  a  $10^{-15}$  s. No processo de emissão de fluorescência a velocidade é significamente menor, e tem relação inversa com a magnitude da absorvidade molar do pico de absorção do processo de excitação. Para absorvidades molares entre  $10^3$  a  $10^5$ , os tempos de vida dos estados excitados são de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  s. Para sistemas com baixa absorvidade molar, nos quais a probabilidade do processo de transição é menor, os tempos de vida do estado excitado podem ser maiores e se encontram na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  s. No processo de fosforescência os tempos de vida estão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  s ou mais (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

#### 3.10.1 Processos de desativação na emissão

Após a excitação dos elétrons em uma molécula, ocorre a volta destes ao seu estado fundamental de energia, e assim, a liberação da energia por processos radiativos e não-radiativos. Os processos radiativos envolvem a emissão de um fóton de radiação, sendo este chamado de fluorescência ou fosforescência, e os processos não-

radiativos envolvem uma relaxação vibracional e emissão de energia na forma de calor (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

A fluorescência de uma molécula vai depender do processo mais favorecido para o estado fundamental em termos de tempo de vida. Assim, se a desativação por fluorescência é mais rápida em relação aos processos não-radiativos, é observado a fluorescência. Mas, se os processos não-radiativos apresentam velocidade menor, a fluorescência não ocorre ou é pouco intensa (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.10.2 Tipos de transições eletrônicas na fluorescência

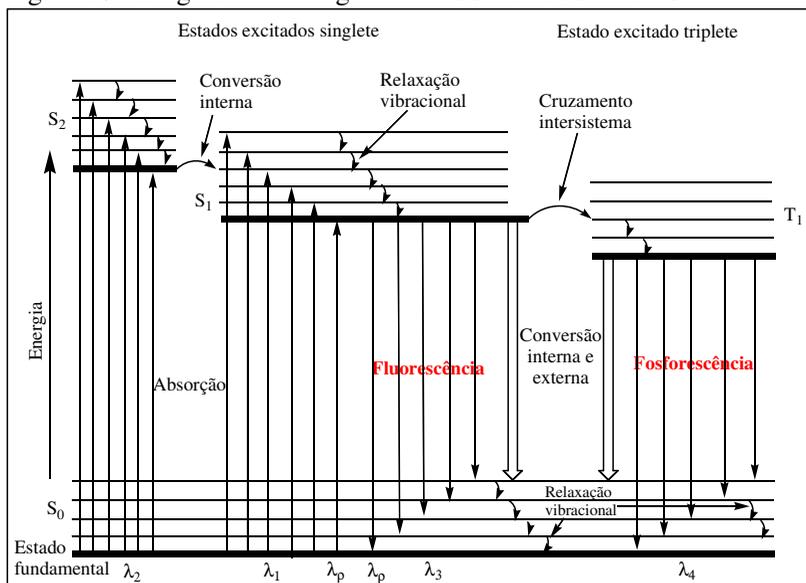
Difícilmente a fluorescência resulta da absorção de radiação ultravioleta em comprimentos de onda menores que 250 nm, pois tal radiação pode causar desativação dos estados excitados por dissociação. Assim, a fluorescência provocada por transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geralmente não é observada (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Os tipos de transições eletrônicas mais importantes para que ocorra o fenômeno da fluorescência em moléculas orgânicas são  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . As transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  provocam fluorescência significativa, enquanto que as transições  $n \rightarrow \pi^*$  apresenta fluorescência pouco intensa. Outra transição que provoca fluorescência intensa são as transições eletrônicas de bandas de transferência de carga (MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS, 2002).

Compostos contendo grupos funcionais aromáticos apresentam fluorescência mais intensa devido às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de baixa energia, pois apresentam uma maior quantidade de elétrons excitados a orbitais moleculares de maior energia, aumentando a probabilidade de que o processo de decaimento ao estado fundamental seja radiativo. Compostos contendo grupos alifáticos, alicíclicos carbonílicos ou estruturas de ligações duplas altamente conjugadas podem apresentar fluorescência. No entanto, em menor número se comparado a sistemas aromáticos (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Essas transições ocorrem a partir da excitação de elétrons deslocalizados presentes nas ligações duplas conjugadas. A Figura 20 apresenta o diagrama sugerido por A. Jablonski para os níveis de energia e demonstra os processos de absorção e emissão de luz (JABLONSKI, A., 1935).

Figura 20 - Diagrama de energia de um sistema fotoluminescente



Fonte: SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002

O diagrama apresenta os níveis de energia de uma molécula fotoluminescente. O estado fundamental da molécula representado pela linha grossa abaixo é um estado singlete ( $S_0$ ). O estado singlete ( $S_0$ ) representa o estado energético de todas as moléculas em uma solução na temperatura ambiente (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Na parte superior do diagrama estão três linhas grossas representando os níveis energéticos para os estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados. A esquerda do diagrama apresenta os estados singlete excitados  $S_1$  e  $S_2$  e a direita o primeiro estado excitado triplete ( $T_1$ ). Podemos observar os vários níveis de energia vibracionais relacionados aos estados eletrônicos (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Como podemos observar no diagrama, a molécula sofre excitação pela absorção de duas bandas de radiação, uma no comprimento de onda  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e a outra em  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Também, é possível no processo de excitação a conversão energética em estados excitados vibracionais. O diagrama não apresenta a excitação direta ao estado triplete, devido que o mesmo necessita a mudança de multiplicidade, o que tem baixa

probabilidade de ocorrer (transições de baixa probabilidade são chamadas de proibidas) (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.10.3 Rendimento Quântico

Para avaliar quantitativamente a emissão por fluorescência, é calculado o rendimento quântico ( $\Phi$ ). Por definição, o rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) expressa a proporção de moléculas excitadas que desativam emitindo um fóton de fluorescência (FERY-FORGUES, LAVABRE, 1999). O rendimento quântico é uma das propriedades fundamentais para a avaliação e desenvolvimento de materiais orgânicos como possíveis candidatos a materiais fotoluminescentes para aplicações em dispositivos ópticos e luminescentes, pois auxilia no entendimento dos fenômenos radiativos que ocorrem nos materiais fotoluminescentes (HU, ZHANG, 2013; LAKOWICZ, 2006; BRUTTING, 2005).

### 3.11 DESLOCAMENTO DE STOKES

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

### 3.12 DETERMINAÇÕES DOS NÍVEIS DE ENERGIA DE HOMO, LUMO E BAND GAP ( $E_g$ )

O *band gap óptico* ( $E_g$ ) de moléculas e polímeros  $\pi$ -conjugados pode ser obtido através dos espectros de absorção dos compostos, utilizando a seguinte relação (QUIRINO, 2007; VIEIRA, 2008):

$$E_g = hc/\lambda_{Eg} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

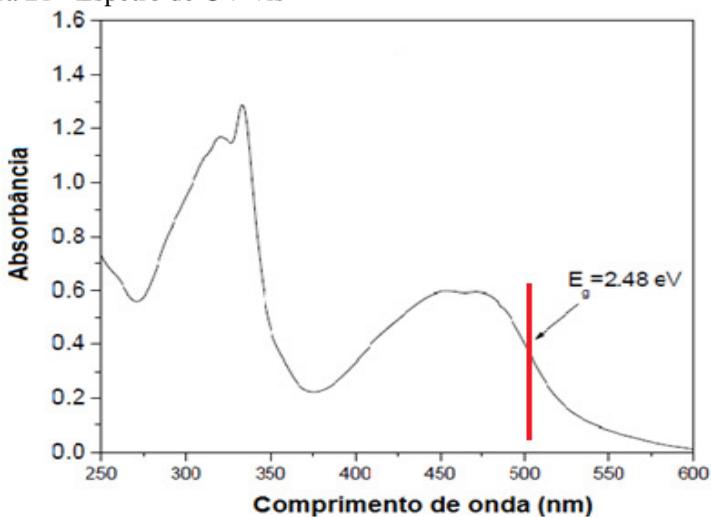
$h$  = constante de Planck =  $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s

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

$\lambda_{Eg}$  = comprimento de onda (m) do *Band Gap*

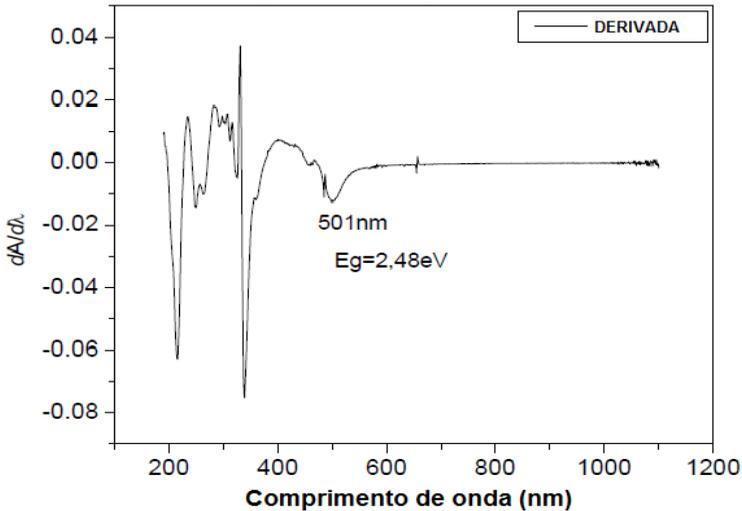
Os comprimentos de onda dos band gap ópticos ( $\lambda_{Eg}$ ) para os compostos de interesse são obtidos pelo ponto de inflexão da curva de absorbância (Figura 21), ou pela derivada das curvas dos espectros de absorção, como mostra a Figura 22 (QUIRINO, 2007; VIEIRA, 2008).

Figura 21 - Espectro de UV-vis



Fonte: QUIRINO, 2007; VIEIRA, 2008

Figura 22 - Derivada do espectro de absorção



Fonte: QUIRINO, 2007; VIEIRA, 2008

Também a partir do espectro de absorção, pode-se estimar o *Band Gap* ( $E_g$ ) utilizando a equação de Tauc (SERBENA, 2005).

$$(\alpha hU)^{1/n} = A(hU - E_g) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $U$  é a frequência de onda,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é a energia de banda proibida. O valor do expoente  $n$  é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material. Sendo:

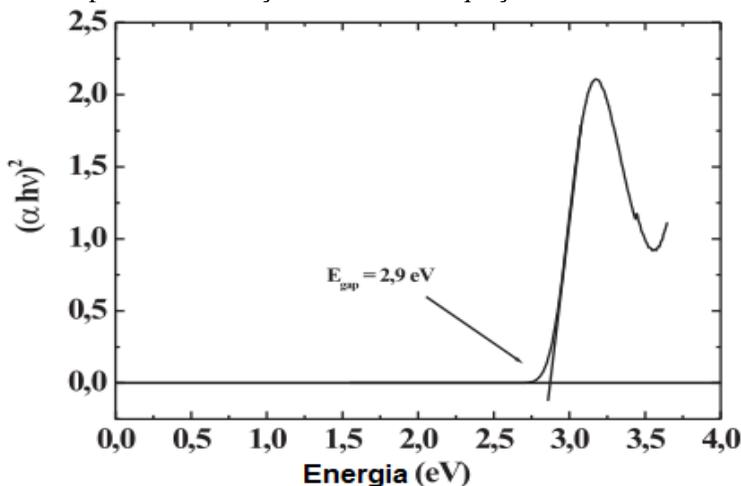
- $n = 1/2$ , para transição direta permitida;
- $n = 3/2$ , para transição direta proibida;
- $n = 2$ , para indireta transição permitida;
- $n = 3$ , para transição indireta proibida.

Devem-se converter os comprimentos de onda em unidades de energia (elétron-Volt) através da relação:

$$E = hc/\lambda \quad (\text{Eq. 3})$$

A partir do gráfico do coeficiente de absorção em função da energia, ajusta-se uma reta tangente ao princípio da curva, que corresponde ao valor de  $E_g$ , conforme a Figura 23 (SERBENA, 2005).

Figura 23 - Exemplo de obtenção do  $E_g$  de um material semiconductor a partir do espectro de absorção utilizando a equação de Tauc



Fonte: SERBENA, 2005

A Técnica de Voltametria Cíclica é um dos métodos mais utilizados para estimar as energias de HOMO e LUMO de materiais orgânicos através dos limiares de oxidação e redução. Os valores dos parâmetros eletroquímicos de potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE), estão relacionados, respectivamente, com os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO. E a diferença entre o PI e AE fornece o valor do *band gap* eletroquímico (que pode ser comparado ao *band gap* óptico), que está associado as transições eletrônicas dos materiais orgânicos  $\pi$ -conjugados (QUIRINO, 2007; SERBENA, 2005).

Considerando o uso do eletrodo de referência Ag/AgCl, pode-se utilizar as seguintes equações para estimar as energias de HOMO, LUMO e  $E_g$  por eletroquímica (SERBENA, 2005; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005).

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

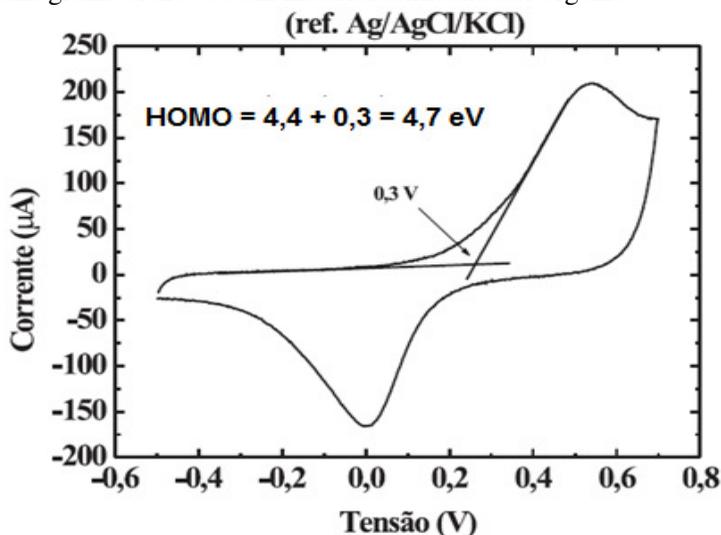
$$E = E_{\text{LUMO}} = P_{\text{red}} + 4,4 \text{ eV} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_{\text{gap}} = PI - AE = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo,  $P_{\text{ox}}$  o potencial de oxidação e o  $P_{\text{red}}$  o potencial de redução, ambos obtidos através do Voltamograma cíclico da molécula de interesse.

A Figura 24 é um exemplo do uso de um voltamograma cíclico para estimar as energias de HOMO: traça-se duas tangentes, uma antes da oxidação do material orgânico e outra após. A intersecção das duas retas somada a um fator de correção da energia que depende do eletrodo de referência fornece a energia do HOMO. Aplicando um potencial de redução, a energia de LUMO é obtida de maneira análoga (SERBENA, 2005).

Figura 24 - Obtenção do nível de energia de HOMO utilizando um Voltamograma cíclico de um material semiconductor orgânico



Fonte: SERBENA, 2005

### 3.13 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO ( $\Phi_F$ ) E DESLOCAMENTO DE STOKES

É possível determinar o rendimento quântico por fluorescência de uma amostra utilizando a Espectroscopia de Luminescência Molecular em relação a um padrão de fluorescência com rendimento quântico conhecido. Este método tem sido citado em diversos trabalhos científicos devido a sua simplicidade e baixo custo (HU, ZHANG, 2013).

No entanto, a existência de fenômenos como, a extinção por colisão, reabsorção, formação de agregados não emissivos, entre outros, podem levar a uma diminuição da radiação emitida real e a subestimação do rendimento quântico. Para minimizar os erros relacionados com a solução, um método eficiente tem sido trabalhar com a menor concentração possível (HU, ZHANG, 2013). Usualmente, tem se realizado as medições de fluorescência com soluções com absorvância em torno de 0,05 (FERY-FORGUES, DOMINIQUE LAVABRE, 1999).

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

$$\Phi_F = N^{\circ} \text{ de fótons emitidos} / N^{\circ} \text{ de fótons absorvidos} \quad (\text{Eq. 7})$$

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

$$\Phi_{F(X)} = (A_s / A_x) (F_x / F_s) (n_x / n_s)^2 \Phi_{F(S)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde  $\Phi_F$  é o rendimento quântico de fluorescência,  $A$  é a absorvância no comprimento de onda de excitação,  $F$  é a área sob a curva de emissão corrigida (expresso em número de fótons), e  $n$  é o índice de refração dos solventes utilizados. Os subscritos  $s$  e  $x$  se referem ao padrão e a amostra desconhecida, respectivamente. Nesta equação, absorção  $A$  representa o número de fótons absorvidos e  $F$  a área do número de fótons emitidos (ver Eq. 8) (FERY-FORGUES, DOMINIQUE LAVABRE, 1999).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 INSTRUMENTOS

Os compostos sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de absorção no infravermelho, equipamento modelo IR Prestige 21, marca Shimadzu, em pastilhas de KBr, da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC e o Espectrofotômetro de Infravermelho, modelo FTLA, modelo: FTLA 2000, marca: ABBT da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Também foram realizadas análises espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , executadas na Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos nos equipamentos Varian 400 MHz NMR AS 400 (CQ/UFSC) e Varian Inova e Varian VNMRs, ambos operando a 300MHz (IQ/UFRGS).

A determinação da massa molar foi realizada por espectrometria de massa obtido no aparelho CL-ESI/ApCI-ITD (Esquire 3000+ Bruker Daltonics), do CERMAV em Grenoble - França.

As propriedades fotoelétricas do composto final foram determinadas utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu - modelo UV-1800 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e um Potenciostato da Biologic – modelo SP-200, ambos do LAPEM - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. O espectro de fluorescência foi obtido em Espectrofotômetro Hitachi modelo F-4500, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para os estudos de foto decomposição foram utilizados uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 8W de potência da G-LIGHT (LT5 8W GER G13) e uma câmara de U.V..

Os estudos das propriedades térmicas dos intermediários e produto final foram determinados utilizando um Analisador Termogravimétrico da Shimadzu – modelo TGA-50 do LAPEM - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Os filmes realizados por Spin Coating foram obtidos sob vácuo, numa Glove Box da marca MBRAUN, modelo MB 200B, utilizando como substrato placas de silício.

Para os estudos de morfologia foi utilizado um Microscópio de Força Atômica marca SHIMADZU - modelo SPM-9700 do LAPEM - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

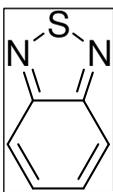
## 4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

Os reagentes que foram empregados nas sínteses são de pureza analítica e de procedência da Sigma-Aldrich Chemical Company e Vetec – Química Fina Ltda. Os reagentes não necessitaram de purificação prévia e tinham pureza adequada para as sínteses e análises realizadas neste trabalho. Os solventes orgânicos de grau comercial foram secos por métodos tradicionais. As análises de cromatografia em camada delgada foram realizadas em placas de alumínio da Merck GF254, 0,2 mm de sílica-gel. As purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica gel grau técnico, tamanho de poro de 60 Å, 70-230 mesh, 63-200 µm da Aldrich.

Para a realização do filme polimérico foi utilizada uma resina termoplástica acrílica estirenada (WT014), fornecida pela empresa Resicolor Indústria de Produtos Químicos Ltda.

## 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.3.1 Síntese do intermediário 2,1,3 – benzotiadiazol - (1)



Em um balão de 500 mL de duas bocas e fundo redondo, foram colocados 10,0 g (94,22 mmol) de *o*-fenilenodiamina, 300 mL de diclorometano e 50 mL de trietilamina. A mistura foi agitada até completa dissolução da diamina e foi adicionado 14,0 mL (192,8 mmol) de cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>) gota a gota. Após completa adição, a mistura foi mantida sob refluxo e acompanhada por CCD usando uma mistura de acetato de etila e tolueno (5:1 v/v) como eluente. Após o refluxo e com a mistura em temperatura ambiente, a mesma foi concentrada em rota evaporador. Ao sólido resultante foi adicionado 350 mL de água e HCl concentrado até pH 2. O composto foi purificado através de destilação por arraste a vapor. O destilado foi extraído com clorofórmio (4 x 50 mL), seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. O solvente foi então evaporado sob pressão reduzida, fornecendo 10,9 g (86 % de

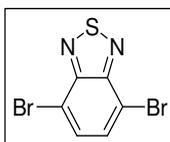
rendimento) do composto puro em forma de óleo que lentamente solidificou. Ponto de fusão: 43 – 44 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3088, 3053, 1613.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,97 (dd, 2H,  $J = 3,13$  Hz e 6,64 Hz); 7,56 (dd, 2H,  $J = 3,13$  Hz e 7,03 Hz).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,6 MHz)  $\delta$  (ppm): 154,7; 129,2; 121,5.

### 4.3.2 Síntese do intermediário 4,7 – dibromo – 2,1,3 – benzotiadiazol - (2)



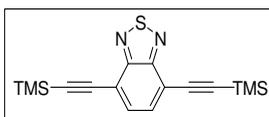
Para um balão de duas bocas de 500 mL com fundo redondo, foram transferidos 10,0 g (73,43 mmols) de 2,1,3 –benzotiadiazol (1) e 150 mL de ácido bromídrico (HBr) (48%). Foi acoplado um condensador de refluxo em uma entrada e, na outra, um funil de adição à pressão constante, o qual continha uma solução de 35,2 g (440,5 mmols) de bromo ( $\text{Br}_2$ ) e 100 mL de ácido bromídrico (HBr) (48%). O  $\text{Br}_2$  foi adicionado gota a gota por um período de três horas sob refluxo, então foram adicionados outros 100 mL de ácido bromídrico (HBr) (48%) e mantido o refluxo por um período adicional de 6 horas, a reação foi acompanhada por CCD usando uma mistura de tolueno e acetato de etila (5:1 v/v) como eluente. Após, em temperatura ambiente, foi adicionado uma solução saturada de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e agitado até o consumo total do bromo ( $\text{Br}_2$ ) em excesso. A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi lavado com acetona e éter etílico e na sequência, seco a vácuo. Foi obtido 18,2 g de um sólido amarelo (rendimento de 84 %). Ponto de fusão: 187 – 188 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3078, 3045, 1634.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,71(s, 2H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,6 MHz)  $\delta$  (ppm): 152,9; 132,3; 113,8.

### 4.3.3 Síntese do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3)



Em um balão de 25 mL de três bocas foram adicionados 1,59 g (5,420 mmol) do intermediário (2), 1,41 g (14,35 mmol) de trimetilsililacetileno, 0,070 g (0,2670 mmol) de trifenilfosfina, 0,070 g (0,368 mmol) de iodeto de cobre, 0,020 g

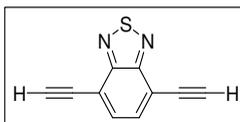
(0,02850 mmol) de dicloreto de Bis(trifenilfosfina)paládio(II) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) e 15 mL de trietilamina previamente seca. A mistura foi agitada e aquecida a uma temperatura de 90 °C por 4 horas em atmosfera inerte (argônio), a reação foi acompanhada por CCD usando uma mistura de éter etílico e hexano (2:8 v/v) como eluente. Após o refluxo, a temperatura ambiente, o solvente foi evaporado e o sólido obtido purificado por cromatografia utilizando éter etílico e hexano (2:8 v/v) como eluente. Após purificação foi obtido um sólido amarelo (rendimento de 90 %) com ponto de fusão de 103 – 104 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2958, 2918, 2899, 2848, 2150.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,69 (s, 2H); 0,32 (s, 18H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,6 MHz)  $\delta$  (ppm): 154,2; 133,2; 117,3; 103,7; 100,0; 0,0.

#### 4.3.4 Síntese do intermediário 4,7 – dietinil – 2,1,3 – benzotiadiazol - (4)

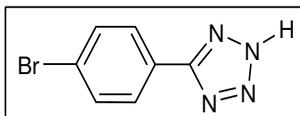


O intermediário (3) foi dissolvido em 25 mL de metanol e reagido com 2,60 g (27,62 mmol) de fluoreto de potássio dihidratado ( $\text{KF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) em temperatura ambiente por 18 horas e a reação foi acompanhada por CCD usando uma mistura

de éter etílico e hexano (2:8 v/v) como eluente. O solvente foi removido por evaporação em rota evaporador e o sólido obtido foi cromatografado com éter etílico como eluente. Foi obtido um sólido marrom com ponto de fusão maior que 300 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3275, 3055, 2102.

#### 4.3.5 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil) tetrazol - (5)



Em um balão de duas bocas de 250 mL foram adicionados 5,05 g (27,74 mmols) de 4-bromobenzonitrila, 28 mL de DMF (*N,N*-dimetilformamida), 9,05 g (169,2 mmols) de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e

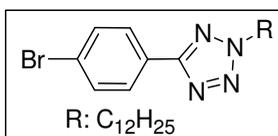
11,3 g (173,8 mmols) de azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ). A mistura reacional foi mantida em refluxo por 11 horas e acompanhada por CCD usando uma mistura de acetato de etila e tolueno (5:1 v/v) como eluente. Após este período, a temperatura ambiente, a mistura é vertida em água e gelo

ocorrendo a precipitação. O sólido obtido foi separado por filtração e purificado por recristalização em etanol/água (1:1). Obtêm-se cristais de cor amarelada (rendimento de 68%) e ponto de fusão de 259 - 260 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3444, 3086, 3061, 3000 – 1900, 1602.

ESI Anal. Calcd. para  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrN}_4\text{Na}$ :  $m/z$  246,96;  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 246,9.

#### 4.3.6 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-dodecanotetrazol - (6)



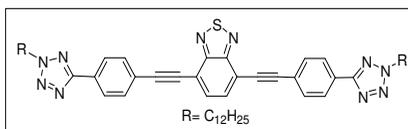
Em um balão de 100 mL de uma boca e fundo redondo, foram adicionados 2,50 g (11,11 mmols) do 5-(4-bromofenil) tetrazol (5), 30 mL de acetona, 1,68 g (12,16 mmols) de carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e 3,11g (12,48 mmols) do 1 – bromododecano ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ). A mistura foi mantida sob agitação magnética em refluxo por 44 horas e acompanhada por CCD usando uma mistura de tolueno e acetato de etila (9:1 v/v) como eluente. Após, a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e evaporadora sob pressão reduzida. O sólido obtido foi purificado por recristalização em etanol. Obtêm-se um sólido branco (79 % de rendimento) de ponto de fusão de 54 - 55 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2918, 2848, 1602.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,02 (d, 2H,  $J = 8,60$  Hz); 7,62 (d, 2H,  $J = 8,21$  Hz); 4,62 (t, 2H,  $J = 7,03$  Hz); 2,10 a 1,95 (m, 2H); 1,45 a 1,30 (m, 2H); 1,30 a 1,15 (m, 16H); 0,87 (t, 3H,  $J = 6,25$  Hz e 7,03 Hz).

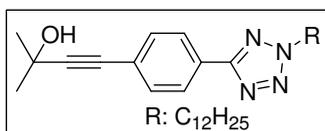
RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,6 MHz)  $\delta$  (ppm): 156,8; 124,8; 120,9; 119,2; 117,2; 46,0; 24,6; 22,3; 22,0; 21,5; 19,0; 15,3; 6,8.

#### 4.3.7 Síntese do composto 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol - (9)



Para um balão de 100 mL de três bocas foram adicionados 0,2512 g (0,638 mmol) do intermediário (6), 10 mL de trietilamina seca, 0,020 g (0,0285 mmol) de dicloreto de Bis(trifenilfosfina)paládio(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) e 0,05 g

(0,190 mmol) de trifenilfosfina. Sob atmosfera inerte (argônio), a mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual 0,0234 g (0,123 mmol) de Iodeto de cobre (CuI) foi adicionado. Após, 0,051 g (0,277 mmol) do intermediário (4) foi dissolvido em 10 mL de trietilamina seca e adicionado gota a gota à mistura reacional durante 40 min, e a mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e éter etílico (8:2 v/v) como eluente). Após, a temperatura ambiente, o solvente foi evaporado e o bruto reacional foi cromatografado em sílica gel utilizando como eluente n-hexano/éter etílico (8:2 v/v). Foi obtido 0,0389 g do composto (9) impuro (rendimento de 17 %) e ponto de fusão 214 – 217 °C.



#### 4.3.8 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)]-2-dodecanotetrazol - (7)

Em um balão de 100 mL de três bocas protegido por um tubo secante de cloreto de cálcio, foram adicionados 2,00 g (5,084 mmol) do intermediário (6), 60 mL de Et<sub>3</sub>N/THF (1:1) secos, 0,183 g (0,2607 mmol) de dicloreto de Bis(trifenilfosfina)paládio(II) (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e 0,0693 g (0,2642 mmol) de trifenilfosfina. Sob atmosfera inerte (argônio), a mistura foi aquecida até 55 °C, nesta temperatura foi adicionado 0,0254 g (0,1333 mmol) de iodeto de cobre (CuI) e 0,850 mL (8,720 mmol) de 2-metil-3-butin-2-ol dissolvido em 10 mL de Et<sub>3</sub>N/THF (1:1) secos, foi adicionado gota a gota à mistura reacional durante 30 min, e a mistura mantida sob refluxo por 6 horas e acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e éter etílico (7:3 v/v) como eluente. Após, foi desligado o aquecimento, e a mistura a temperatura ambiente foi filtrada em cama de Celite® e concentrada em rota evaporador sob pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/éter etílico (9:1) como eluente. Após purificação foi obtido 1,94 g (rendimento de 96 %). O produto apresentou ponto de fusão de 64 - 65 °C.

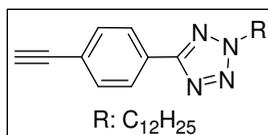
IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3313, 3055, 2958, 2920, 2850.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,09 (d, 2H, J = 8,20 Hz); 7,52 (d, 2H, J = 8,20 Hz); 4,64 (t, 2H, J = 7,03 e 7,32 Hz), 2,55 (s, 1H); 2,06

(q, 2H, J = 7,03 Hz); 1,65 (s, 6H); 1,45 a 1,32 (m, 2H); 1,32 a 1,22 (m, 16H); 0,89 (t, 3H, J = 6,44 Hz e 6,74 Hz).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 164,9; 164,4; 132,1; 127,1; 126,6; 124,6; 95,5; 81,6; 65,5; 53,3; 31,9; 31,4; 29,5; 29,3; 28,8; 26,3; 22,6; 14,1.

#### 4.3.9 Síntese do intermediário 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno - (8)



Para um balão de 100 mL foram adicionados 1,94 g (4,895 mmol) do intermediário (7), 54 mL de tolueno e 0,250 g (6,250 mmol) de hidróxido de sódio (NaOH). Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi

lentamente aquecida e uma mistura de 5 mL de acetona/tolueno foi destilada durante 4h, a reação foi acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e éter etílico (6:4 v/v) como eluente. A solução a temperatura ambiente, foi filtrada em cama de Celite<sup>®</sup> e concentrada em rota evaporador sob pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5). O rendimento após purificação foi de 89 %. O produto apresentou ponto de fusão de 56 - 57 °C.

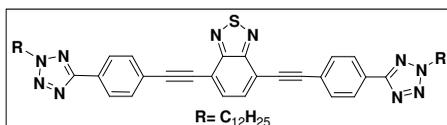
IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3286, 2954, 2916, 2846.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,10 (d, 2H, J = 8,22 Hz); 7,59 (d, 2H, J = 8,22 Hz); 4,63 (t, 2H, J = 7,04 Hz); 3,18 (s, 1H); 2,04 (q, 2H, J = 7,04 Hz); 1,40 a 1,30 (m, 2H); 1,30 a 1,17 (m, 16H); 0,86 (t, 3H, J = 6,46 Hz).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 164,3; 132,5; 127,7; 126,6; 123,9; 83,1; 78,8; 53,2; 31,8; 29,5; 29,3; 28,8; 26,3; 22,6; 14,1.

ESI Anal. Calcd. para  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Na}$ : m/z 361,24;  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 361,3.

#### 4.3.10 Síntese do composto (9) - 4,7-bis (1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno)-2,1,3-benzotiadiazol – Rota alternativa



Em um balão de 100 mL de três bocas, foram adicionados 0,174 g (0,5962 mmol) do intermediário (2), 50 mL de

Et<sub>3</sub>N seca, 0,0219 g (0,03120 mmol) de dicloreto de Bis(trifenilfosfina)paládio(II) (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e 0,0793 g (0,3023 mmol) de trifenilfosfina. A mistura foi aquecida até 55 °C, sendo adicionados 0,0306 g (0,1607 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Após, 0,429 g (1,269 mmol) de intermediário (**8**) dissolvido em 15 mL de Et<sub>3</sub>N seca foi adicionado gota a gota à solução durante 40 min. A mistura foi mantida sob refluxo por 2 horas e a reação foi acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e éter etílico (8:2 v/v) como eluente. Após a mistura foi filtrada em papel e o sólido retido foi dissolvido em clorofórmio e filtrado novamente, ficando o produto isento de material inorgânico. O clorofórmio foi evaporado em rota evaporador sob pressão reduzida, obtendo um sólido amarelo. O rendimento da reação foi de 95 %. O produto apresentou ponto de fusão de 218 °C.

IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3037, 2953, 2920, 2848, 2204.

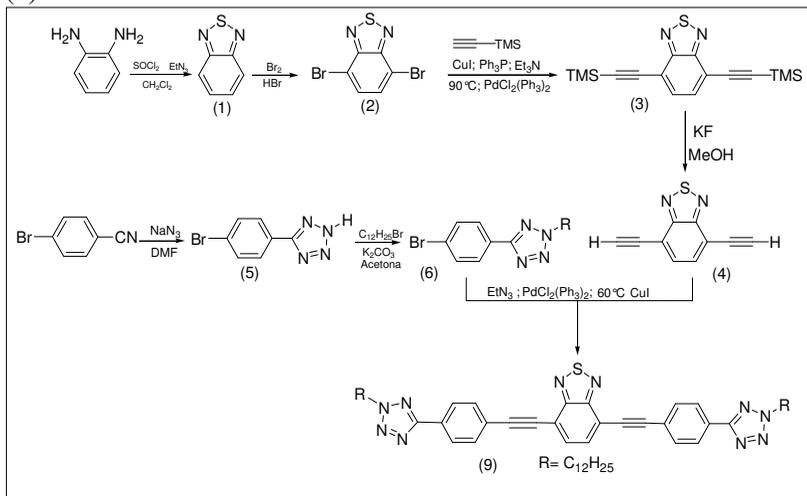
RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,21 (d, 4H, J = 8,20 Hz ); 7,85 (s, 2H); 7,82 (d, 4H, J = 8,20 Hz); 4,68 (t, 4H, J = 7,03 Hz ); 2,25 a 2,00 (m, 4H); 1,55 a 1,35 (m, 4H); 1,35 a 1,15 (m, 32H); 0,86 (t, 6H, J = 6,44 Hz).

RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 164,3; 154,3; 132,6; 132,4; 127,9; 126,7; 124,2; 117,1; 97,0; 86,8; 53,3; 46,0; 31,8; 29,5; 29,4; 28,8; 22,6; 14,1; 8,6.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O esquema sintético para obtenção do composto **(9)** é apresentado na Figura abaixo.

Esquema 1 - Esquema sintético empregado para obtenção do composto **(9)**



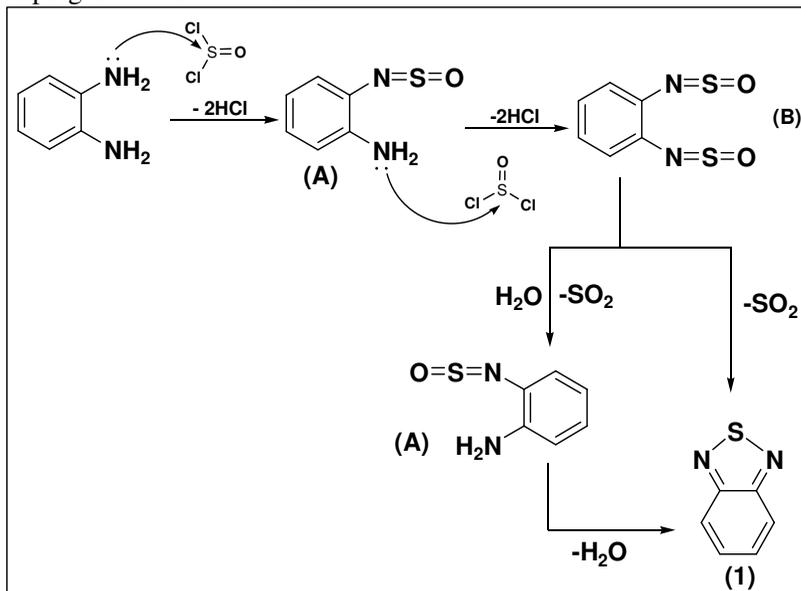
Fonte: O autor, 2014

### 5.1 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (1)

A primeira etapa consiste na formação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol a partir do 1,2-fenilenodiamino. Segundo a literatura, a unidade 2,1,3-benzotiadiazol pode ser obtida por meio de vários métodos. O método mais utilizado emprega a reação entre 1,2-fenilenodiamino e cloreto de tionila (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005). Nesta reação, o 1,2-fenilenodiamino reage com cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) em presença de uma base (triethylamina;  $\text{Et}_3\text{N}$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - solvente), resultando no heterociclo **(1)** com rendimento de 80%, após purificação por extração líquido-líquido. O intermediário **(1)** apresentou ponto de fusão de 43-44 °C (p.f.<sub>Lit.</sub> = 44 °C) (KHALESTSKII, PESIN, CHIN-CHUN, 1956).

O mecanismo proposto para esta reação envolve sequências de etapas possíveis que levam a formação do 2,1,3-benzotiadiazol (CONTE, 2009). Inicialmente ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio da amina sobre o átomo de enxofre deficiente de elétrons do cloreto de tionila, formando as espécies (A) e (B) (Figura 28), com eliminação de HCl. Na sequência, podem ocorrer duas possibilidades para a formação do intermediário (1), dependendo das condições experimentais. Em presença de umidade ocorre a eliminação de SO<sub>2</sub> formando novamente a espécie (A) e numa segunda etapa a eliminação de H<sub>2</sub>O com a formação do intermediário (1). Por outra via, sob atmosfera inerte, meio anidro e aquecimento, o composto (B) sofre eliminação do SO<sub>2</sub> e formação do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1). A Figura 25 apresenta a proposta de mecanismo para a formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.

Figura 25 - Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol - (1) empregando cloreto de tionila

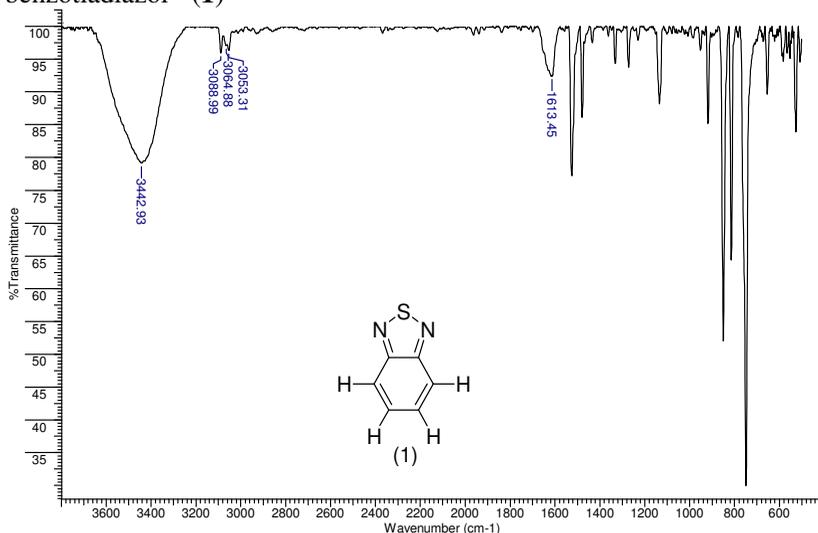


Fonte: Adaptado de CONTE, 2009

O intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

A Figura 26 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1). O mesmo apresenta as bandas características de deformação axial da ligação C-H do anel aromático em 3088 e 3053  $\text{cm}^{-1}$ ; e a deformação axial da ligação C=N em 1613  $\text{cm}^{-1}$  (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; TUZIMOTO, 2010; CONTE, 2009). Em 3442  $\text{cm}^{-1}$  observamos um sinal que pode ser atribuído a banda de deformação axial da ligação N-H, proveniente do processo de síntese que envolve meio ácido.

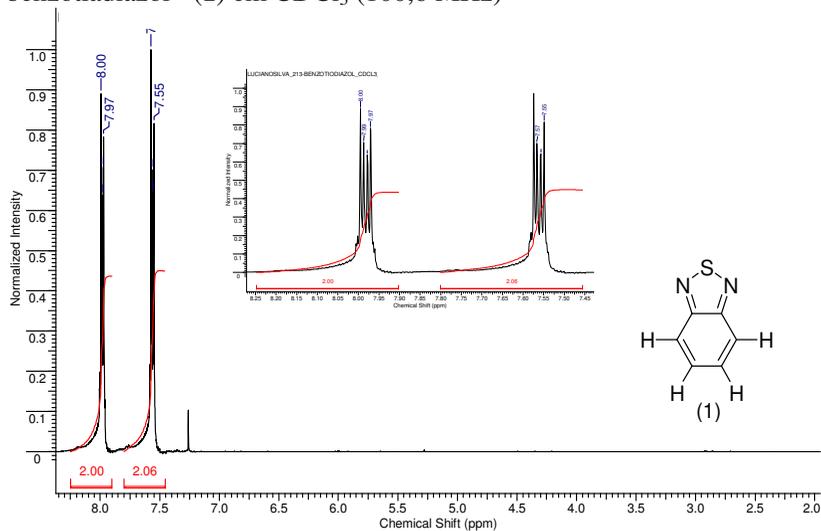
Figura 26 - Espectro de infravermelho do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 27), do intermediário (1), observamos dois sinais, correspondendo a um sistema de spins  $A_2X_2$ . O primeiro em 7,97 (dd, 2H,  $J = 3,13$  Hz e  $J = 6,64$  Hz) e 7,56 ppm, (dd, 2H,  $J = 3,13$  Hz e  $J = 7,03$  Hz). Os valores de deslocamentos químicos obtidos estão de acordo com a literatura (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; TUZIMOTO, 2010; CONTE, 2009).

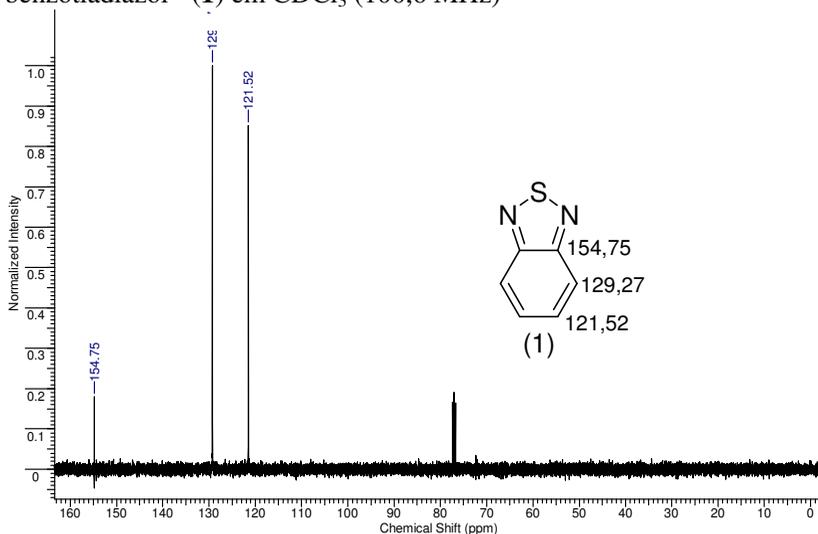
Figura 27 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (**1**) em  $\text{CDCl}_3$  (100,6 MHz)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz) (Figura 28) do intermediário (**1**), observamos três sinais de deslocamentos químicos referentes aos três tipos de carbonos presentes na molécula, em 154,75; 129,27 e 121,52 ppm, todos carbonos de sistema aromático.

Figura 28 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário 2,1,3-benzotiadiazol - (1) em  $\text{CDCl}_3$  (100,6 MHz)



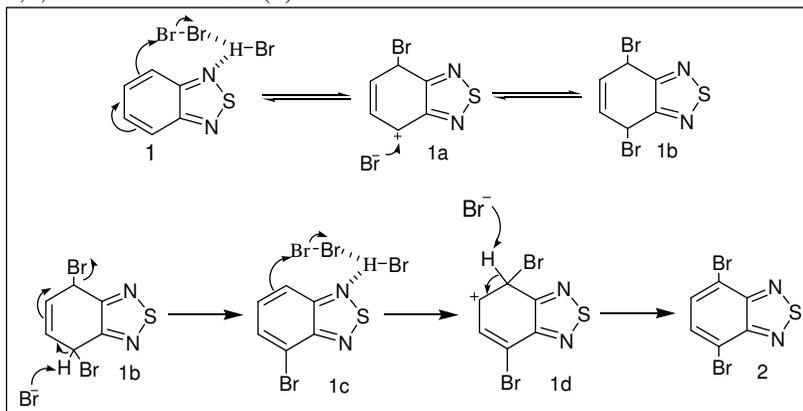
Fonte: O autor, 2014

## 5.2 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DIBROMO-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (2)

Na etapa seguinte, o intermediário (1) foi tratado com bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) em presença de ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ) concentrado. O  $\text{Br}_2$  foi adicionado gota a gota por um período de três horas sob refluxo com a intenção da formação exclusiva do regioisômero 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. Uma adição rápida poderia gerar o composto tetrabromado estável e sem interesse no esquema sintético proposto. Durante a reação foi observado a deposição de um sólido vermelho nas paredes do balão. Após purificação foi obtido o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) com rendimento de 80 % e ponto de fusão de 187-188 °C (p.f.<sub>Lit.</sub> = 188-189 °C) (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; PILGRAM, ZUPAN, SKILES, 1970).

O mecanismo proposto para a formação do regioisômero bromado nas posições 4 e 7 do anel é apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Mecanismo de formação do regioisômero 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol – (2)



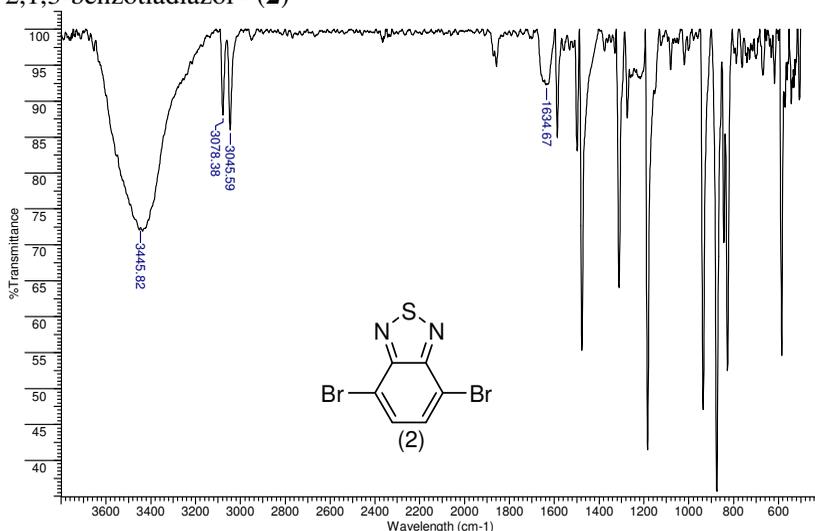
Fonte: Adaptado de VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005

Na primeira etapa ocorre uma adição eletrofílica na posição 4 do núcleo benzotiadiazol **1**, com a entrada de um átomo de bromo, formando a espécie **1a**. O íon brometo liberado, ou o ácido bromídrico, efetua o ataque nucleofílico na posição 7 do núcleo levando à formação do intermediário **1b**. O bromo molecular precisa ser adicionado lentamente ao meio reacional, pois nesse momento o excesso do mesmo, levaria à formação de um intermediário tetrabromado estável, a partir de uma segunda reação de adição eletrofílica a ligação dupla no sistema **1b**. Esse intermediário tetrabromado já foi isolado e caracterizado. Após a primeira adição eletrofílica controlada, ocorre a eliminação de HBr no meio reacional, o que devolve a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado **1c**, o qual pode ser isolado e caracterizado. Com o aumento da concentração do sistema monobromado 2,1,3-benzotiadiazol **1c** inicia-se o processo de entrada do segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005).

O intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol-(2) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

A Figura 30 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário (2). No mesmo aparecem as bandas características de deformação axial da ligação C-H do sistema aromático em 3078 e 3045  $\text{cm}^{-1}$  e os estiramentos da ligação C=N em 1634  $\text{cm}^{-1}$ . Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; CONTE, 2009). Em 3442  $\text{cm}^{-1}$  continuamos observando um sinal que pode ser atribuído a banda de deformação axial da ligação N-H, proveniente do processo de síntese que envolve a protonação do nitrogênio em meio ácido.

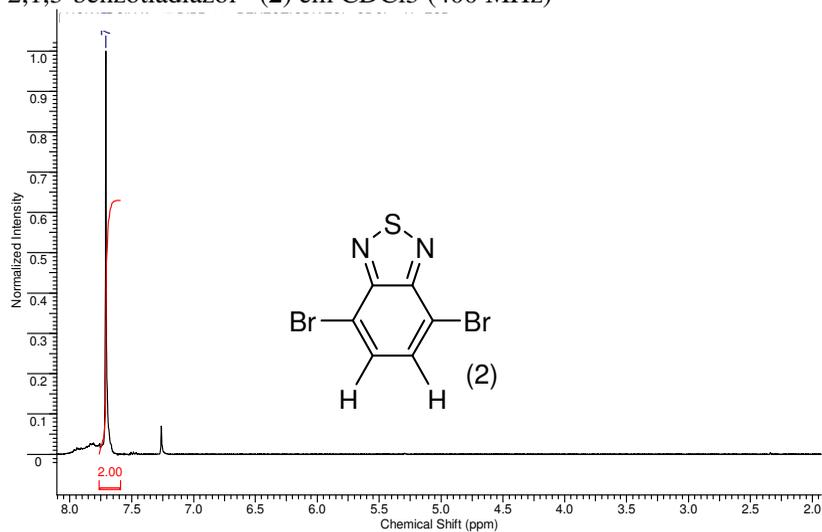
Figura 30 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2)



Fonte: O autor, 2014

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$ , do intermediário (2), observamos um sinal em 7,71 ppm (s, 2H). Esse valor de deslocamento químico para o intermediário (2) está de acordo com a literatura (VIEIRA, CRISTIANO, BORTOLUZZI, GALLARDO, 2008; NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; CONTE, 2009).

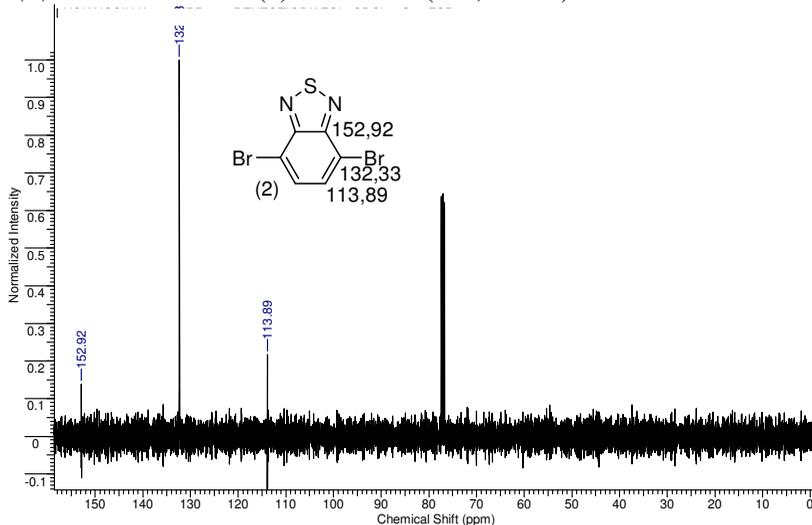
Figura 31 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2) em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz) (Figura 32) do intermediário (2), observamos três sinais de deslocamentos químicos referentes aos três tipos de carbonos presentes na molécula, em 152,92; 132,33 e 113,89 ppm, todos carbonos de sistema aromático.

Figura 32 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol - (2) em  $\text{CDCl}_3$  (100,6 MHz)



Fonte: O autor, 2014

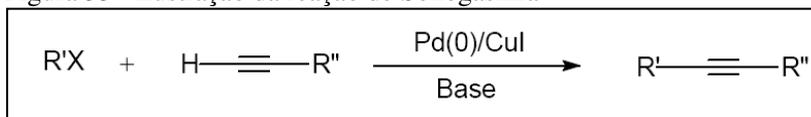
### 5.3 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DITRIMETILSILANIL-ETINIL-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (3)

A reação de obtenção do intermediário (3) foi realizada a partir do intermediário (2) com o trimetilsililacetileno, utilizando a metodologia descrita por Sonogashira e Hagihara, sendo este tipo de acoplamento conhecido como reação de Sonogashira (NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; SONOGASHIRA, TOHDA, HAGIHARA, 1975). Após purificação por cromatografia em coluna foi obtido o intermediário (3) com 90% de rendimento e ponto de fusão de 103-104 °C (p.f.Lit. = 104 °C) (Brombosz, 2010).

Esta reação mostrou-se um método muito versátil empregado para a funcionalização de acetilenos terminais. A vantagem da utilização do método de Sonogashira para preparação de alcinos simetricamente substituído está no fato de apresentarem bom rendimento. As condições experimentais também são mais suaves devido o fato de minimizar o efeito de solubilidade dos sais de cobre em solventes orgânicos, problemas estes encontrados tanto nas reações de acoplamento de

Cadiot-Chodkiewicz, quanto nas reações de acoplamento de Egliton e de Glaser. A Figura 33 apresenta uma representação geral da reação de Sonogashira.

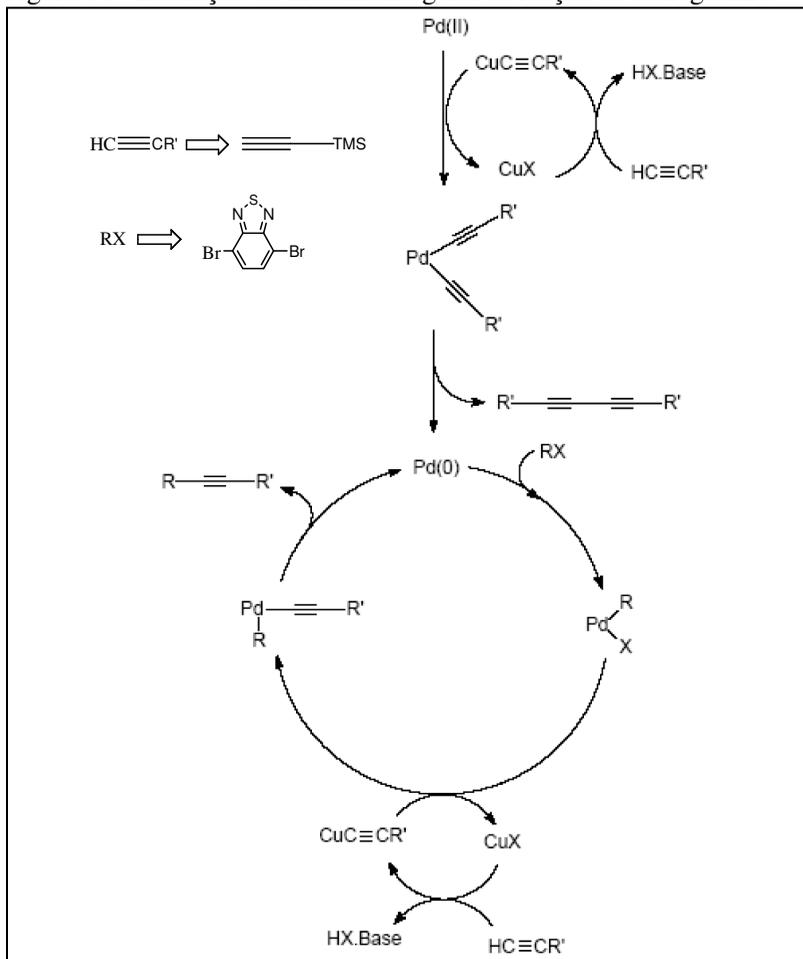
Figura 33 - Ilustração da reação de Sonogashira



Fonte: SONOGASHIRA, NEGISHI, 2002

O provável mecanismo da reação de Sonogashira catalisada por Pd/CuX é apresentado na Figura 34. O ciclo catalítico envolve basicamente uma sequência de três etapas: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva (SONOGASHIRA, TOHDA, HAGIHARA, 1975; SONOGASHIRA, NEGISHI, 2002). Diversos complexos de paládio são empregados como precursores catalíticos desta reação, onde o complexo Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> é comumente utilizado. Outros complexos bastante utilizados são Pd(OAc)<sub>2</sub> ou Pd(MeCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Estes complexos são utilizados como fonte de paládio (0), para que se inicie o ciclo catalítico (SONOGASHIRA, TOHDA, HAGIHARA, 1975; SONOGASHIRA, NEGISHI, 2002).

Figura 34 - Ilustração do mecanismo geral da reação de Sonogashira



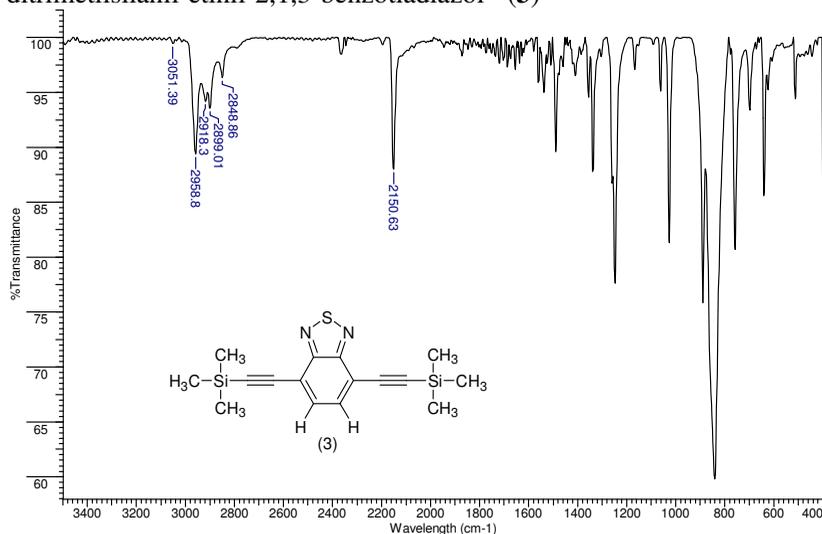
Fonte: Adaptado de FINNEGAN, HENRY, 1962

O intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 35 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3). Observamos a banda de deformação axial da ligação C-H do anel

aromático em  $3051\text{ cm}^{-1}$ ; a deformação axial da ligação C-H alifática das metilas do trimetilsilano em  $2958, 2918, 2899$  a  $2848\text{ cm}^{-1}$ ; em  $2150\text{ cm}^{-1}$  aparece a banda característica de deformação axial da ligação tripla assimétrica. Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura (BRENO, 2006).

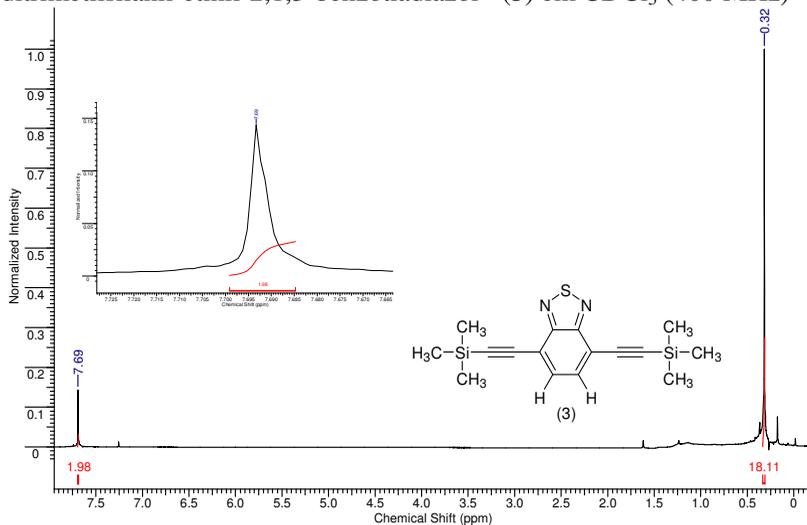
Figura 35 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3)



Fonte: O autor, 2014

A Figura 36 é o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$ , do intermediário (3), observamos o sinal em 7,69 ppm (s, 2H), referente a região característica dos deslocamentos químicos para hidrogênios aromáticos. Na região dos hidrogênios alifáticos aparece um singlete de integração em 0,32 ppm (s, 18H), referente aos hidrogênios das metilas.

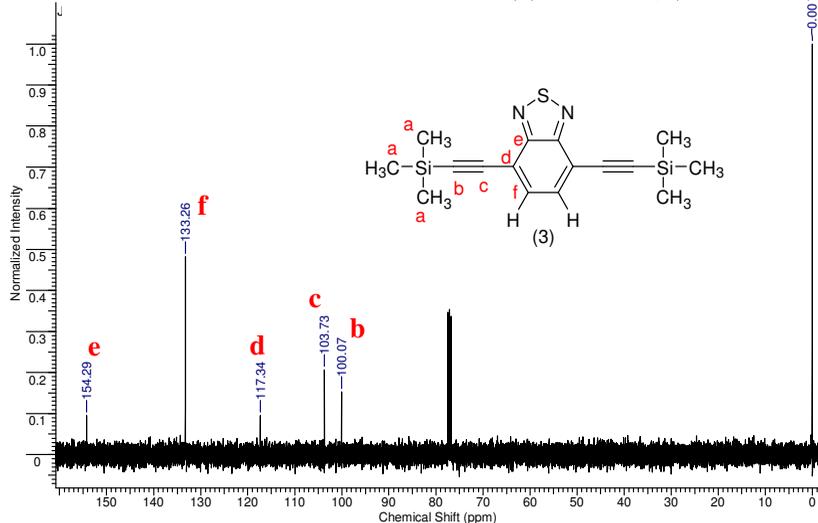
Figura 36 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (**3**) em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz) (Figura 37) do intermediário (**3**), observamos seis sinais de deslocamentos químicos referentes aos seis tipos de carbonos presentes na molécula.

Figura 37 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol - (3) em  $\text{CDCl}_3$  (100,6 MHz)



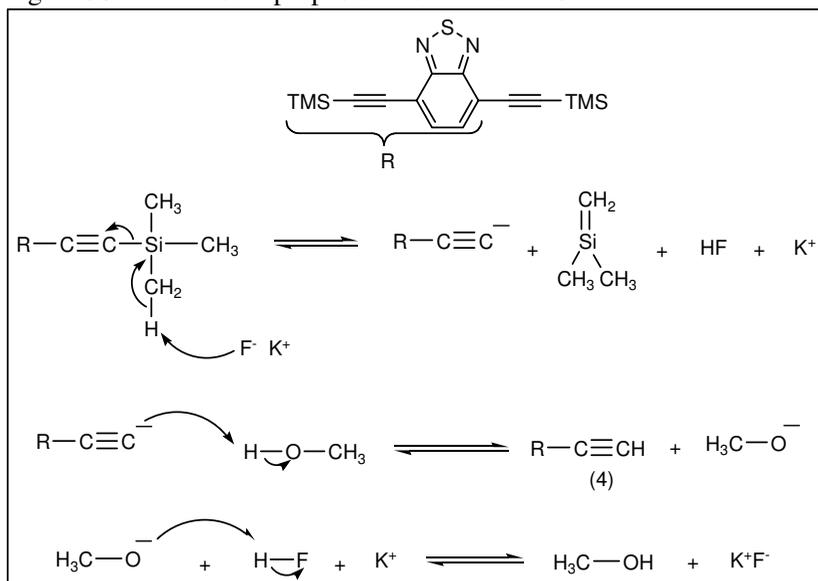
Fonte: O autor, 2014

#### 5.4 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4,7-DIETINIL-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (4)

O intermediário (4) foi obtido a partir da reação de desproteção do intermediário (3), utilizando fluoreto de potássio em metanol. Após reação, o mesmo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica, com rendimento de 80% e ponto de fusão acima de 300 °C (p.f.Lit. = 287,1 ± 25°C) (CHEMSPIDER, 2014). O intermediário (4) apresentou instabilidade ao ar, sendo que, imediatamente após purificação, foi submetido a um segundo protocolo de acoplamento Sonogashira juntamente com o intermediário (6) para a obtenção do composto (9).

O mecanismo de desproteção (Figura 38) do alcino terminal ocorre inicialmente com a retirada de um cátion hidrogênio de uma das metilas ligadas ao átomo de silício. Com isso, forma-se dois grupos, um com uma dupla ligação entre o carbono e o silício, um alcineto terminal (carbânion). O carbânion formado reage capturando o próton da molécula de metanol ocorrendo a formação do acetileno terminal.

Figura 38 - Mecanismo proposto de saída do TMS

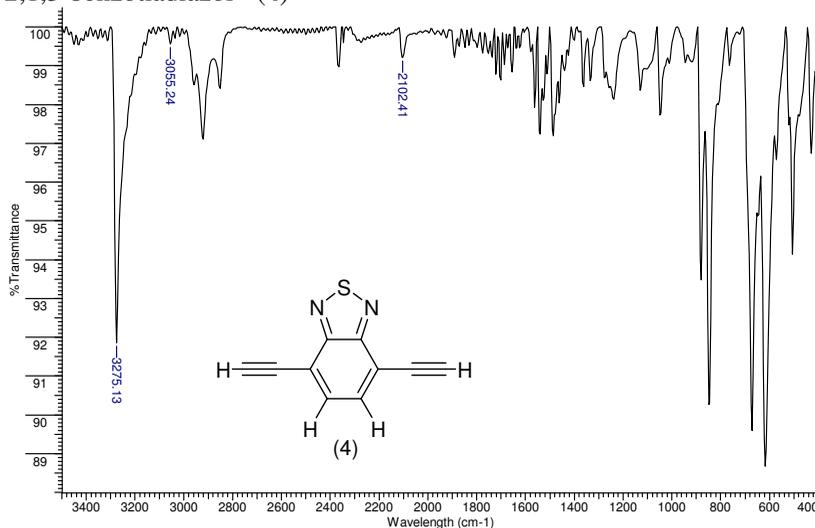


Fonte: O autor, 2014

O intermediário 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol - (4) foi caracterizado por técnica de FTIR. Devido a sua instabilidade não foi possível a caracterização por RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 39 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol - (4). O mesmo apresenta as bandas características de deformação axial da ligação  $\equiv\text{C}-\text{H}$  em  $3275 \text{ cm}^{-1}$  e a deformação axial da ligação  $\text{C}-\text{H}$  do anel aromático em  $3055 \text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{C}$  tripla desprotegida em  $2102 \text{ cm}^{-1}$  (ANTONI, 2012; ICONEONG, 2014).

Figura 39 - Espectro de infravermelho do intermediário 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol - (4)

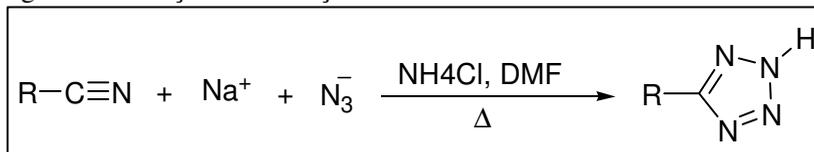


Fonte: O autor, 2014

## 5.5 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL) - TETRAZOL - (5)

O intermediário (5) foi obtido a partir da reação entre 4-bromobenzonitrila e ázida de sódio. Após a purificação por recristalização, foi obtido rendimento de 68 % e ponto de fusão de 259 - 260 °C (p.f.Lit. = 260 °C) (CHEMICALBOOK, 2014). O esquema geral para obtenção de anéis tetrazóis é ilustrado na figura abaixo.

Figura 40 - Reação de formação do anel tetrazólico

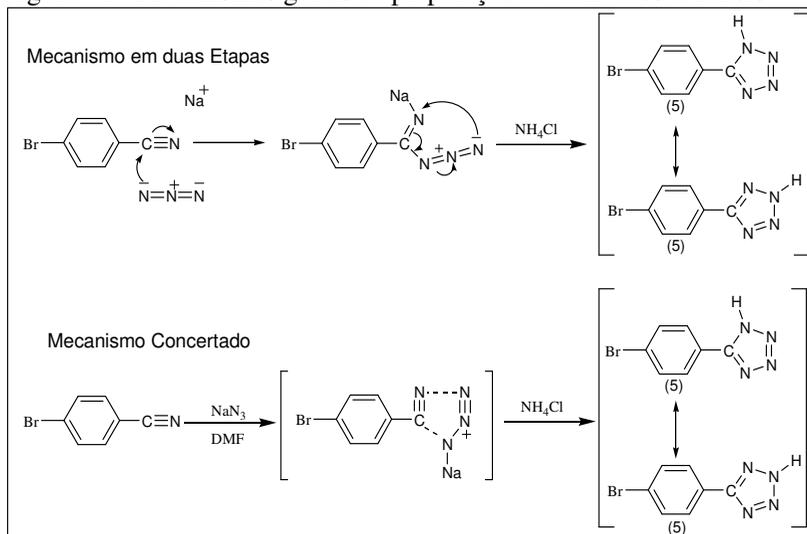


Fonte: O autor, 2014

Os mecanismos propostos por Finnegan fundamentam-se no ataque nucleofílico do íon ázida sobre o carbono do grupamento nitrila,

seguido da ciclização da iminoazida para a formação do anel tetrazólico (cicloadição 1,3-dipolar), Figura 41. Aparentemente, a formação de uma carga residual,  $\delta^+$ , sobre o átomo de carbono resulta em sensível aumento na velocidade reacional segundo descreve Finnegan (FINNEGAN, HENRY, 1962; SANTOS, 2006).

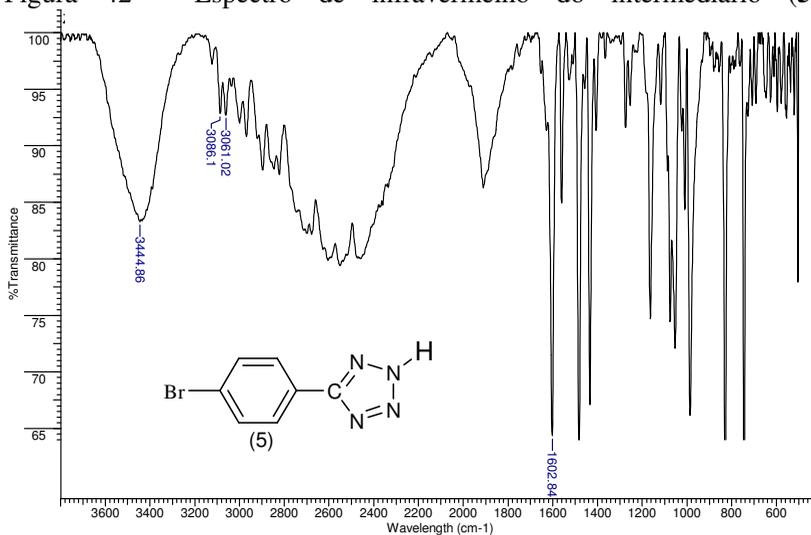
Figura 41 - Mecanismos gerais de preparação de derivados tetrazóis



Fonte: FINNEGAN, HENRY, 1962; SANTOS, 2006

O intermediário 5-(4-bromofenil)-tetrazol - (5) foi caracterizado por FTIR e espectrometria de massas. A Figura 42 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário 5-(4-bromofenil)-tetrazol - (5). O mesmo apresentou o conjunto típico de bandas entre de  $3000$  a  $1900\text{ cm}^{-1}$  característico do anel tetrazol protonado, além das bandas características de deformação axial da ligação N-H em  $3444\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial da ligação C-H do anel aromático em  $3086$  e  $3061\text{ cm}^{-1}$ , e a deformação axial da ligação C=N do anel tetrazol em  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Além das bandas características apresentadas no espectro, outra confirmação da obtenção do intermediário (5) é o desaparecimento da banda de deformação axial característica da ligação  $-\text{C}\equiv\text{N}$  na região de  $2200$  a  $2260\text{ cm}^{-1}$  do reagente precursor (4-bromobenzonitrila).

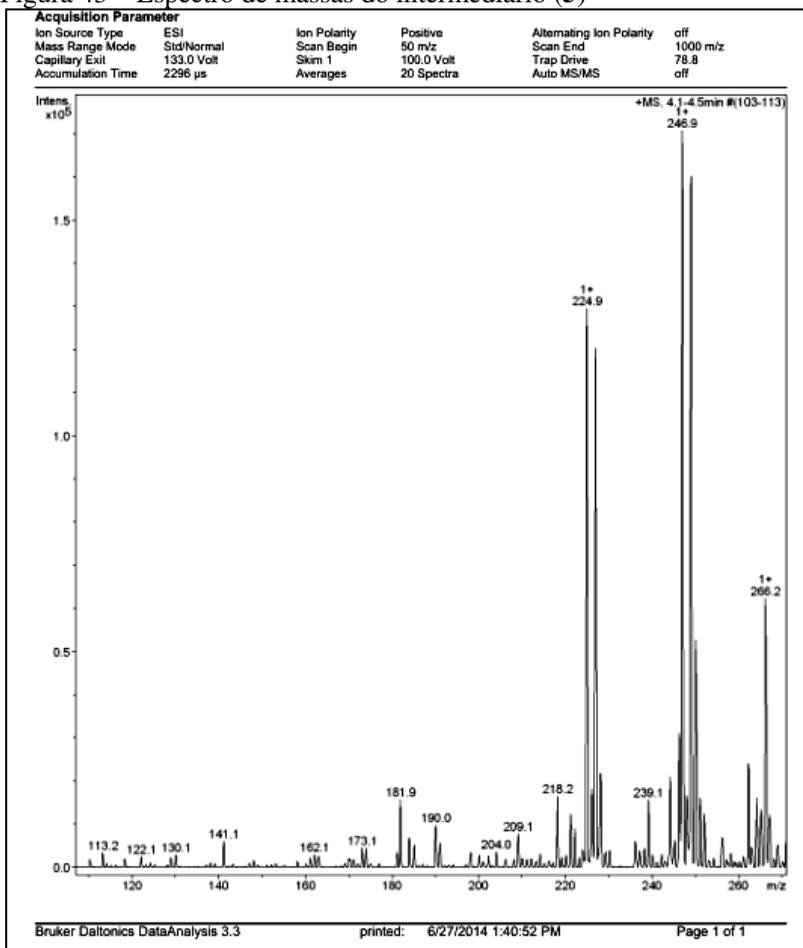
Figura 42 - Espectro de infravermelho do intermediário (5)



Fonte: O autor, 2014

A Figura 43 é o espectro de massas do intermediário (5). O mesmo apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calcd. para  $C_7H_5BrN_4Na$ :  $m/z$  246,96;  $[M^+Na]^+$ ; encontrado: 246,9, confirmando a caracterização química do intermediário.

Figura 43 – Espectro de massas do intermediário (5)



Fonte: O autor, 2014

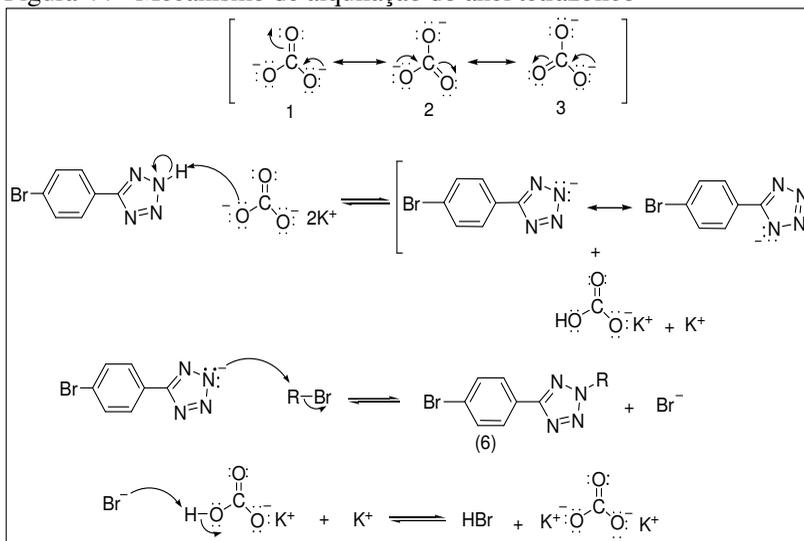
## 5.6 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL)-2-DODECANOTETRAZOL – (6)

Esta etapa consiste da reação de alquilação do intermediário (5) com brometo de alquila ( $C_{12}H_{25}Br$ ), na presença de carbonato de potássio em acetona e em refluxo por 44 horas. Após a purificação por

recristalização em etanol foi obtido um rendimento de 78 % e ponto de fusão de 54 – 55 °C.

No mecanismo da reação de alquilação (Figura 44), o íon carbonato deprotona o anel tetrazólico, deixando o nitrogênio com o par de elétrons. Esta espécie coexiste em um equilíbrio tautomérico. Esta espécie formada atua como um nucleófilo em uma  $S_{N2}$ , deslocando o íon brometo do haleto de alquila (**R-Br**). O carbono  $sp^3$  ao qual ocorre a  $S_{N2}$  é um carbono deficiente de elétrons devido ao efeito indutivo do átomo bromo. O resultado é a formação da ligação entre a cadeia alquílica e o nitrogênio do anel tetrazólico, intermediário (**6**).

Figura 44 - Mecanismo de alquilação do anel tetrazólico



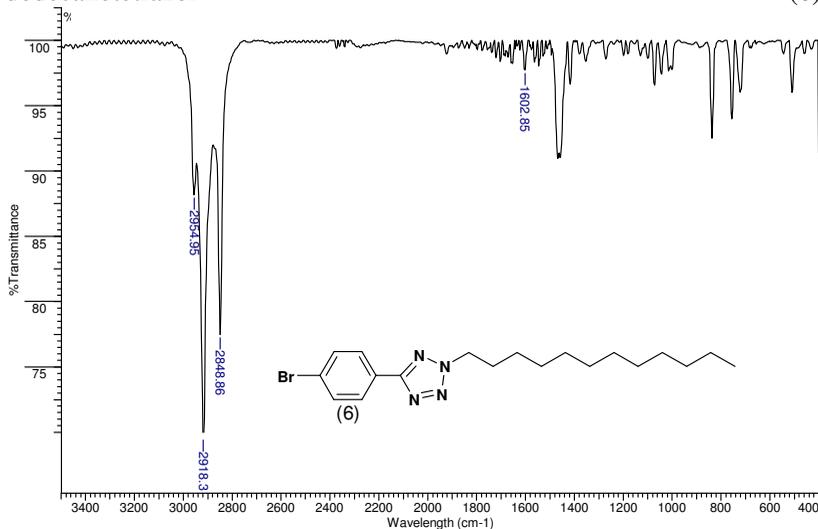
Fonte: O autor, 2014

O intermediário 5-(4-Bromofenil)-2-dodecanotetrazol-(**6**) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 45 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário (**6**). Observamos o desaparecimento do conjunto de bandas entre 3000 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ , característico da de deformação axial da ligação N-H do anel tetrazol. Entretanto, observamos uma banda em 3444  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída a banda de deformação axial da ligação N-H provavelmente devido a protonação do anel em função do meio ácido.

Também, observamos as bandas em 2954, 2918 e 2848  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação axial da ligação C-H na cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ).

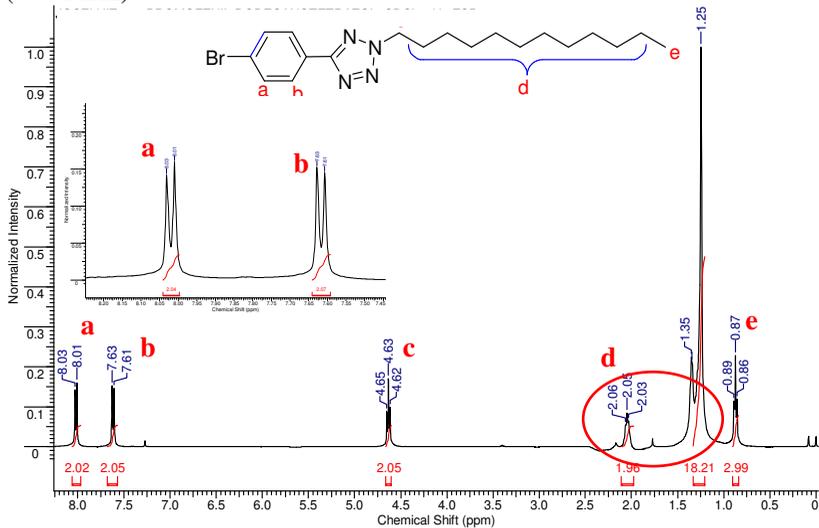
Figura 45 - Espectro do intermediário 5-(4-Bromofenil)-2-dodecanotetrazol (6)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 46), do intermediário (6), observamos sete sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a** e **b**) em 8,02 (d, 2H,  $J = 8,60$  Hz) e 7,62 ppm (d, 2H,  $J = 8,60$  Hz) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins  $A_2X_2$ . Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos cinco sinais, em 4,62 ppm (**c**) (t, 2H,  $J = 7,03$  Hz); entre 2,10 a 1,95 ppm (**d**) (m, 2H) e 1,45 a 1,30 ppm (**d**) (m, 2H) e entre 1,30 a 1,15 ppm (**d**) (m, 16H), em 0,87 ppm (**e**) (t, 3H,  $J = 6,25$  Hz e 7,03 Hz).

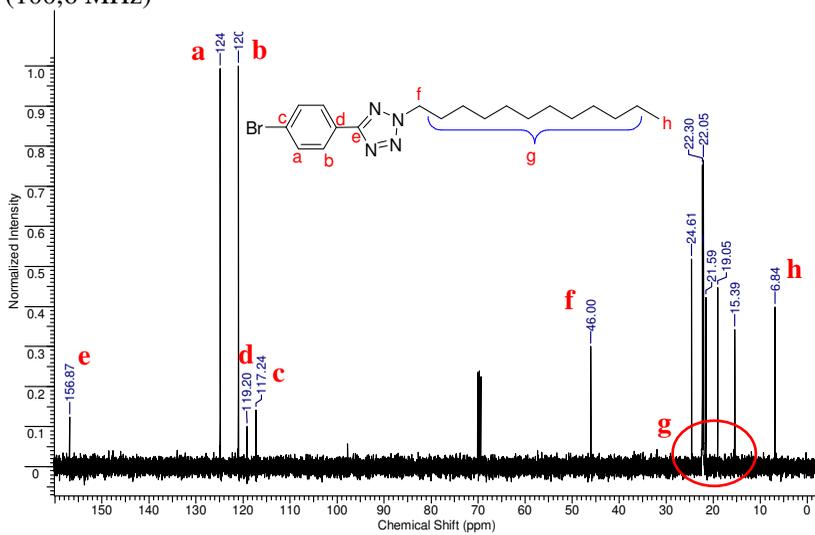
Figura 46 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário (6) em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



Fonte: O autor, 2014

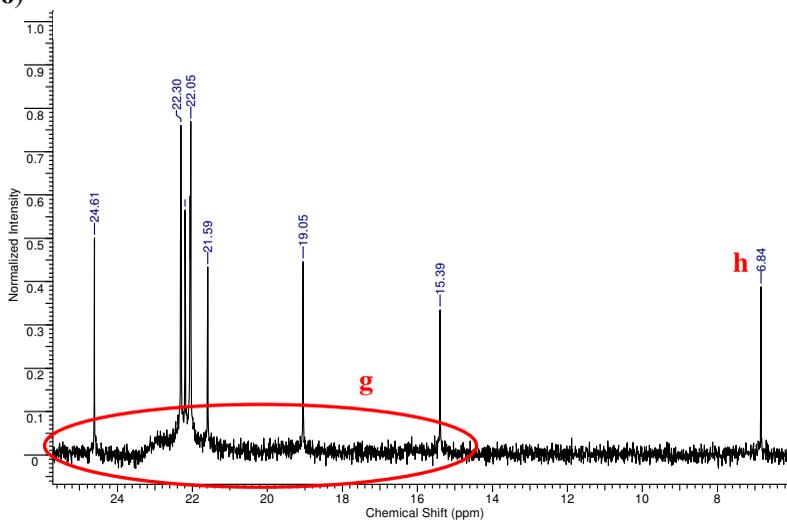
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz) (Figura 47) do intermediário (6), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula.

Figura 47 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário (6) em  $\text{CDCl}_3$  (100,6 MHz)



Fonte: O autor, 2014

Figura 48 – Aproximação do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário (6)



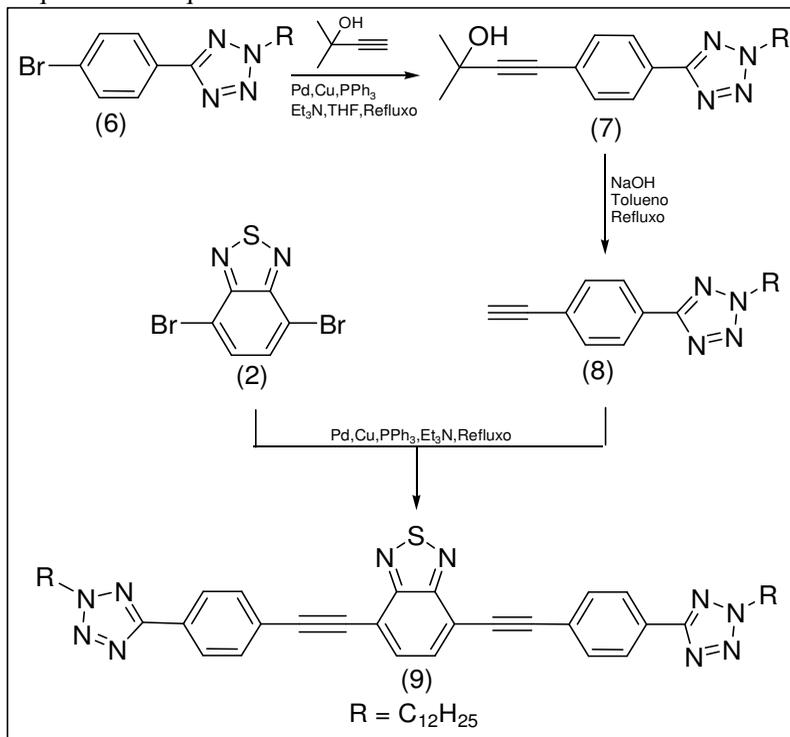
Fonte: O autor, 2014

## 5.7 SÍNTESE DO COMPOSTO FINAL 4,7-BIS (1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (9)

A etapa final consiste na reação de acoplamento entre os intermediários (4) e (6) através do protocolo de Sonogashira descrito anteriormente. Esta reação apresentou a formação de uma mistura de subprodutos. Após exaustivas separações por cromatografia, obtivemos o produto desejado em rendimento muito baixo.

Com o objetivo de melhorar o rendimento na síntese do composto (9), uma nova rota sintética foi planejada. Esta consistiu na inserção da unidade alcino no intermediário (6) e posterior reação com o intermediário (2), conforme apresentado no Esquema 2.

Esquema 2 - Esquema sintético alternativo



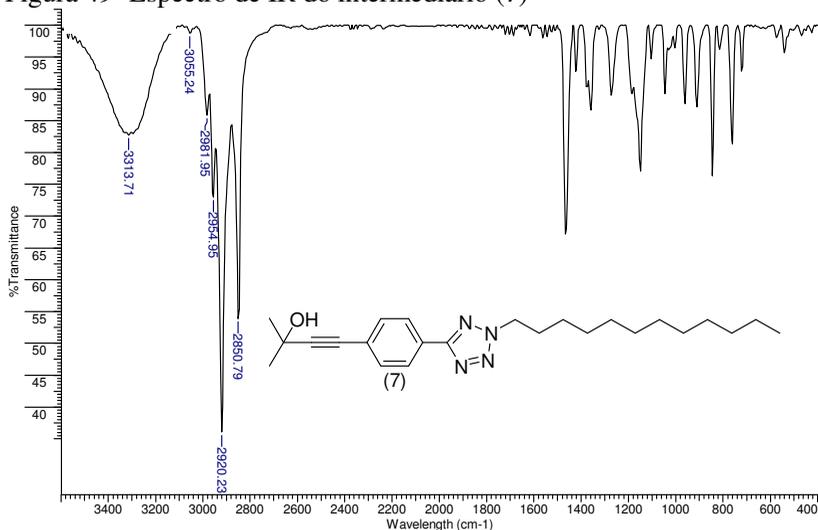
## 5.8 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 4-[4-(2-DODECIL-2H-TETRAZOL-5-IL)-FENIL]-2-METIL-BUT-3-IN-2-OL - (7)

O intermediário (6) foi reagido com 2-metil-3-buten-2-ol utilizando a reação de acoplamento de Sonagashira. Foi obtido um sólido amarelado que foi purificado por cromatografia em sílica-gel, utilizando hexano/éter etílico como eluente. Sendo obtido 96 % de rendimento e ponto de fusão de 64 - 65 °C na síntese do intermediário (7).

O intermediário (7) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN de ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 49 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário (7). O espectro apresenta a banda característica em 3313  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação axial da hidroxila; em 3055  $\text{cm}^{-1}$ , deformação axial da ligação C-H de aromáticos; as bandas entre 2981, 2955, 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação axial de C-H da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao anel tetrazol.

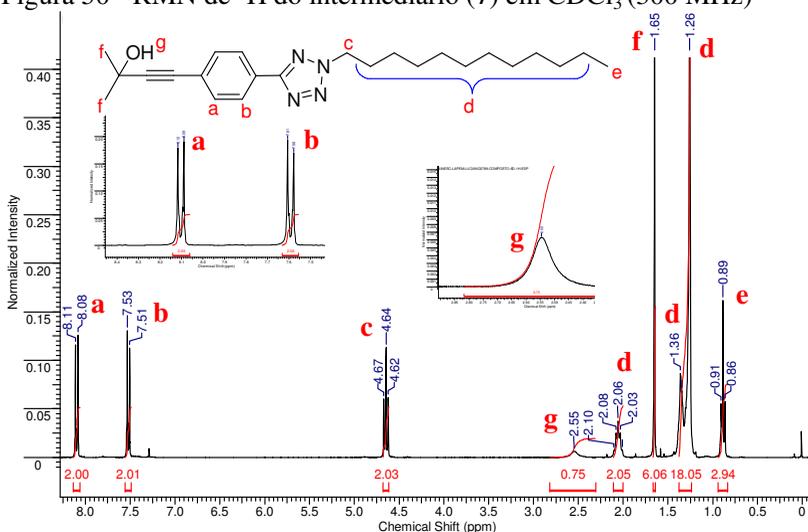
Figura 49- Espectro de IR do intermediário (7)



No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) (Figura 50) em  $\text{CDCl}_3$ , do intermediário (7), observamos nove sinais, sendo dois conjuntos de

hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a** e **b**) em 8,09 ppm (d, 2H,  $J = 8,20$  Hz) e 7,52 ppm (d, 2H,  $J = 8,20$  Hz) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins  $A_2X_2$ . Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos sete sinais, em 4,64 ppm (**c**) (t, 2H,  $J = 7,32$  Hz e 7,03 Hz); em 2,55 ppm (**g**) (s, 1H) e 2,06 ppm (**d**) (q, 2H,  $J = 7,03$  Hz); em 1,65 ppm (**f**) (s, 6H); entre 1,45 a 1,32 ppm (**d**) (m, 2H) e 1,32 a 1,22 ppm (**d**) (m, 16H); em 0,89 ppm (**e**) (t, 3H,  $J = 6,44$  Hz e 6,74 Hz).

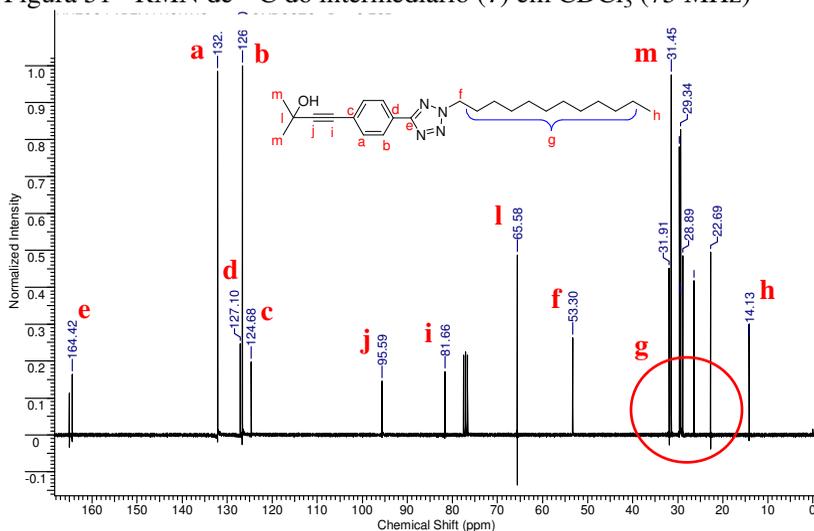
Figura 50 - RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário (**7**) em  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) (Figura 51) do intermediário (**7**), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula.

Figura 51 - RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário (7) em  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)



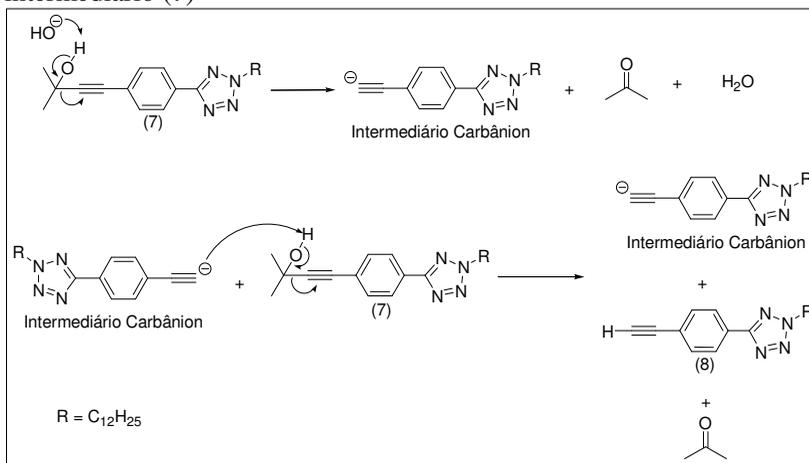
Fonte: O autor, 2014

## 5.9 SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO - (8)

A reação de desproteção do intermediário (7) foi realizada em meio básico por 4 horas de refluxo seguido de destilação da acetona formada conforme o mecanismo proposto (Figura 52). Após purificação por coluna cromatográfica em sílica gel e hexano como eluente, foi obtido o intermediário (8) com 88 % de rendimento e ponto de fusão de 56 - 57 °C.

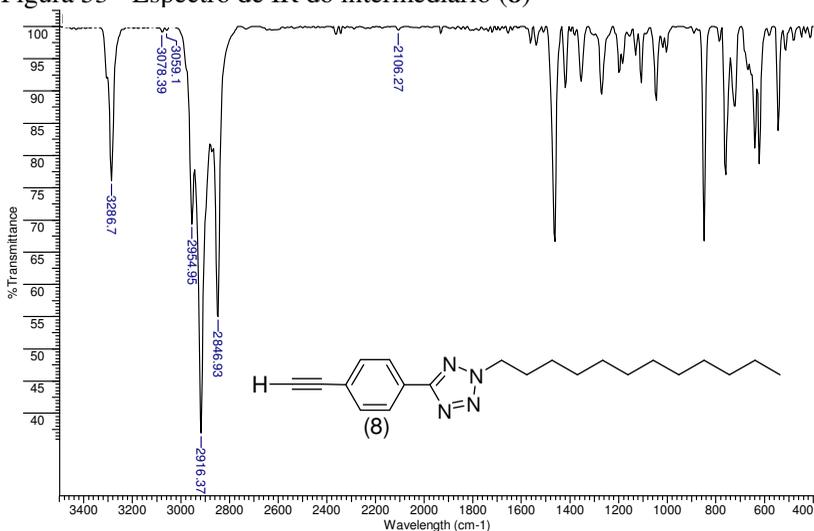
O mecanismo desta reação inicia-se pela deprotonação da hidroxila do álcool terciário seguido de eliminação da acetona e formação do intermediário carbânion. Após a formação do primeiro intermediário carbânion, este atua como base para a deprotonação de outras moléculas do intermediário (7).

Figura 52 - Mecanismo proposto para a desproteção do alcino do intermediário (7)



Fonte: O autor, 2014

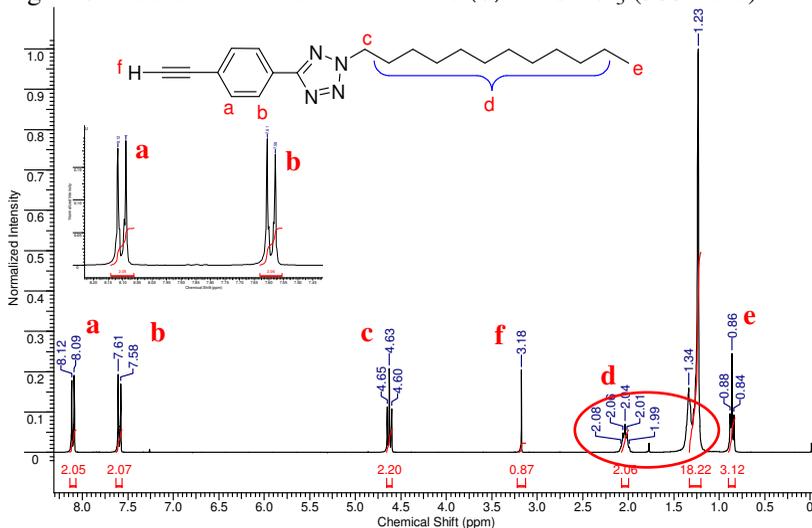
O intermediário 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno - (8) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ). A Figura 53 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário (8). A confirmação da estrutura proposta pode ser obtida pelas bandas características de deformação axial da ligação  $\equiv\text{C-H}$  em  $3286\text{ cm}^{-1}$  e, pelas bandas características entre  $2954$ ,  $2916$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação axial de C-H do alifático referente a cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao anel tetrazol.

Figura 53 - Espectro de IR do intermediário (**8**)

Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) (Figura 54) em CDCl<sub>3</sub>, do intermediário (**8**), observamos oito sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a** e **b**) em 8,10 ppm (d, 2H, J = 8,22 Hz) e 7,59 ppm (d, 2H, J = 8,22 Hz) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos seis sinais, em 4,63 ppm (**c**) (t, 2H, 7,04 Hz); em 3,18 ppm (**f**) (s, 1H); em 2,04 ppm (**d**) (q, 2H, J = 7,04 Hz); entre 1,40 a 1,30 ppm (**d**) (m, 2H) e 1,30 a 1,17 ppm (**d**) (m, 16H); em 0,86 ppm (**e**) (t, 3H, J = 6,46 Hz).

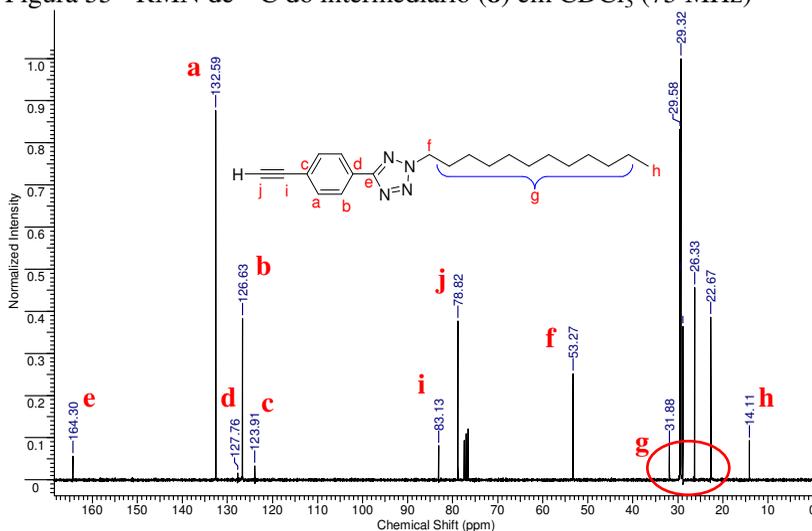
Figura 54 - RMN de  $^1\text{H}$  do intermediário (**8**) em  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) (Figura 55) do intermediário (**8**), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula.

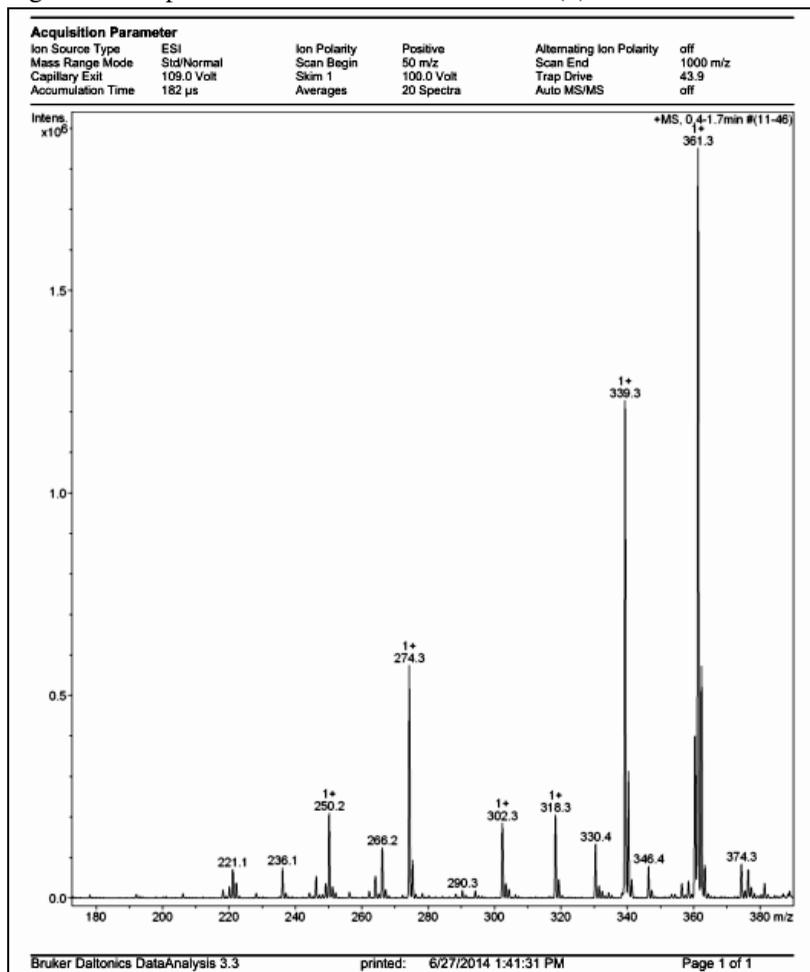
Figura 55 - RMN de  $^{13}\text{C}$  do intermediário (**8**) em  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)



Fonte: O autor, 2014

A Figura 56 é o espectro de massas do intermediário (**8**). O mesmo apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calcd. para  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Na}$ :  $m/z$  361,24;  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 361,3, confirmando a caracterização química do intermediário.

Figura 56 - Espectro de massas do intermediário (8)



Fonte: O autor, 2014

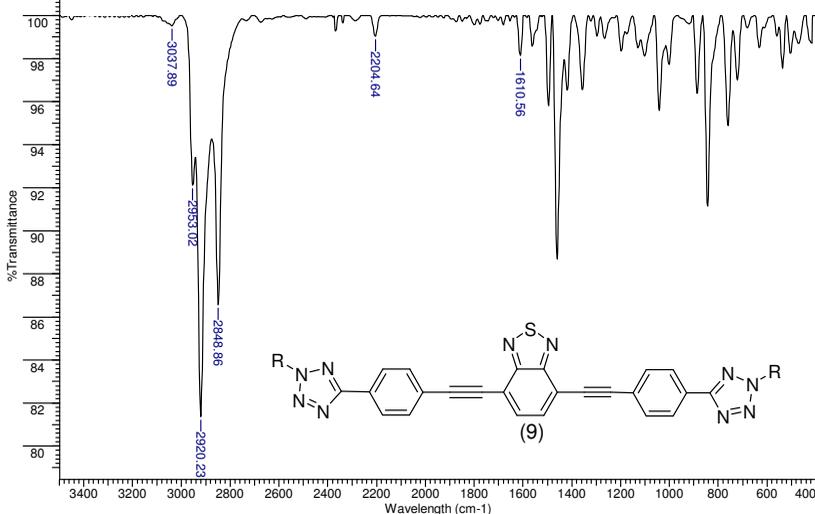
## 5.10 SÍNTESE DO COMPOSTO FINAL 4,7-BIS (1-DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL - (9)

A reação entre o intermediário (2) e o intermediário (8) nas condições de acoplamento de Sonagashira, cujo mecanismo já foi descrito anteriormente, levou a obtenção do composto (9), com rendimento de 95 %. O composto (9) apresentou ponto de fusão de 218 °C.

O composto (9) foi caracterizado por técnicas de FTIR e RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 57 apresenta o espectro de infravermelho do composto (9). O mesmo apresenta o desaparecimento da banda característica de deformação axial da ligação  $\equiv\text{C-H}$  em  $3286\text{ cm}^{-1}$ . Observamos a banda em  $3037\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação axial da ligação C-H dos anéis aromáticos; as bandas em  $2953$ ,  $2920$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação axial das ligações C-H da cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) ligada ao anel tetrazol; em  $2204\text{ cm}^{-1}$  ocorre a banda de deformação axial da ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

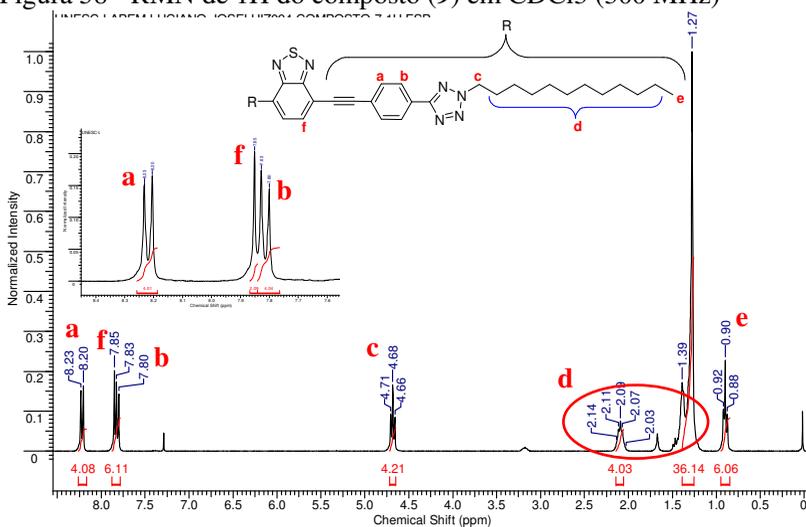
Figura 57 - Espectro de IR do composto (9)



Fonte: O autor, 2014

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 58) do composto (**9**), observamos oito sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a** e **b**) em 8,21 ppm (d, 4H,  $J = 8,20$  Hz) e 7,82 ppm (d, 4H,  $J = 8,20$  Hz) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins  $A_4X_4$ . Em 7,85 ppm (**f**) (s, 2H), referente aos hidrogênios equivalentes da unidade central benzotiazol. Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos cinco sinais, em 4,68 ppm (**c**) (t, 4H, 7,03 Hz); entre 2,25 a 2,00 ppm (**d**) (m, 4H); em 1,55 a 1,35 ppm (**d**) (m, 4H) e 1,35 a 1,15 ppm (**d**) (m, 32H); em 0,86 ppm (**e**) (t, 6H,  $J = 6,44$  Hz).

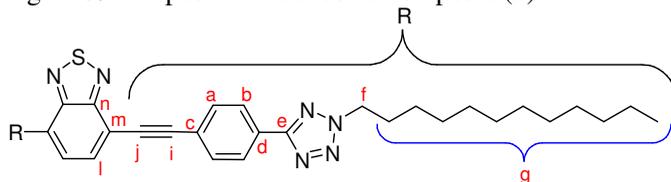
Figura 58 - RMN de  $^1\text{H}$  do composto (**9**) em  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz)



Fonte: O autor, 2014

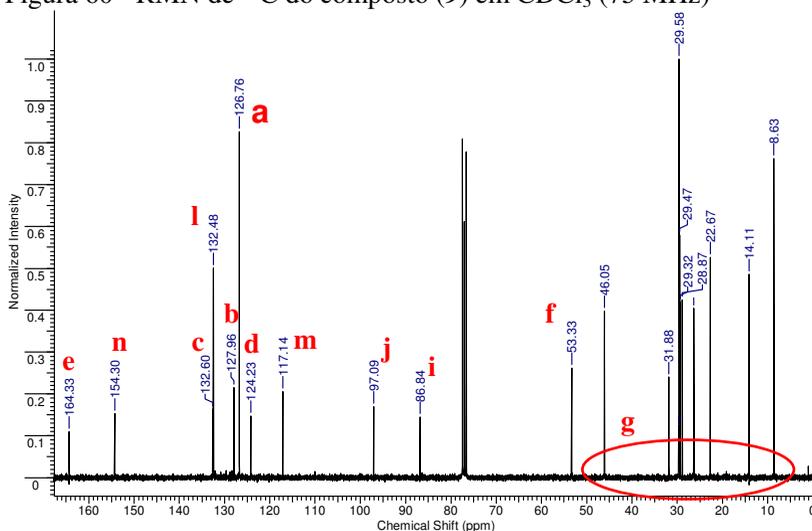
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) (Figura 60) do composto (**9**), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula (Figura 59).

Figura 59 – Tipos de carbonos do composto (9)



Fonte: O autor, 2014

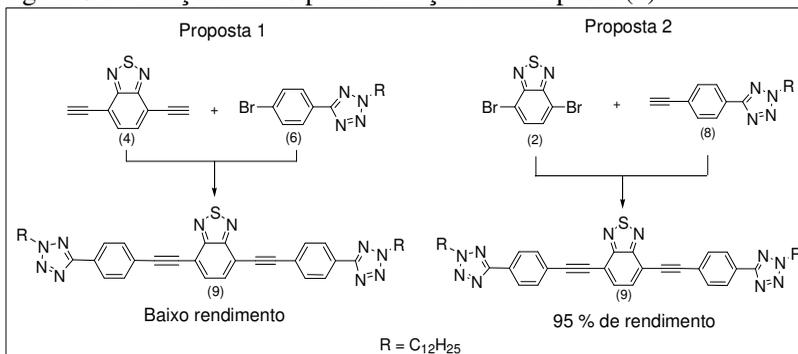
Figura 60 - RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (9) em  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)



Fonte: O autor, 2014

Em comparação com os resultados obtidos entre as seqüências distintas de reações descritas nos esquemas 1 e 2, observamos que a alteração da unidade etinil do centro benzotiadiazol para o centro feniltetrazol (Figura 61) permitiu a obtenção do composto (9) em rendimentos significativos (em média 95%) seguindo o esquema 2.

Figura 61 – Reações finais para formação do composto (9)

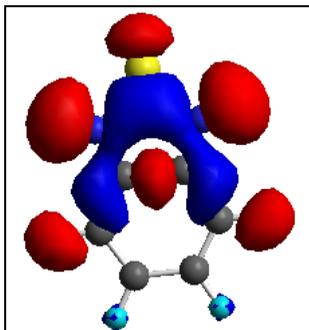


Fonte: O autor, 2014

Uma explicação para este comportamento pode estar associada a eletronegatividade dos heteroátomos no sistema benzotiadiazol, que funcionam como retiradores de elétrons do sistema, reduzindo o caráter nucleofílico do intermediário carbânion gerado pelo intermediário (4) na reação com o intermediário (6).

A Figura 62 é uma representação gráfica da distribuição da densidade de cargas dos orbitais HOMO na molécula 2,1,3-benzotiadiazol, calculado pelo programa Chem3D pro 7.0. A Figura demonstra que a densidade de cargas está concentrada no grupo tiadiazol, evidenciando o seu caráter eletroretirador.

Figura 62 - Representação gráfica da distribuição de cargas dos orbitais HOMO



Fonte: O autor, 2014

Por outro lado, na proposta 2, temos a unidade etinil inserida no centro feniltetrazol, o efeito elétron doador da unidade tetrazol empurra elétrons ao sistema, ampliando o caráter nucleofílico do carbânion enquanto que, no outro sistema (intermediário (2)), o efeito retirador de elétrons da unidade tiadiazol amplia o caráter eletrofílico dos átomos de carbono das posições 4 e 7 do benzotiadiazol, deixando-os mais suscetíveis a um ataque nucleofílico. O resultado foi o aumento significativo de rendimento da reação, e redução significativa do tempo de reação em comparação ao descrito na literatura para compostos similares (NETO, LOPES, EBELING, GONÇALVES, COSTA, QUINA, DUPONT, 2005; TUZIMOTO, 2010).

### 5.11 PROPRIEDADES ÓPTICAS

O composto (9) apresenta emissão de fluorescência na região do visível tanto no estado sólido como dissolvido em diferentes solventes orgânicos (Figura 63).

Figura 63 - Composto (9) em pó (a) e dissolvido em clorofórmio (b)

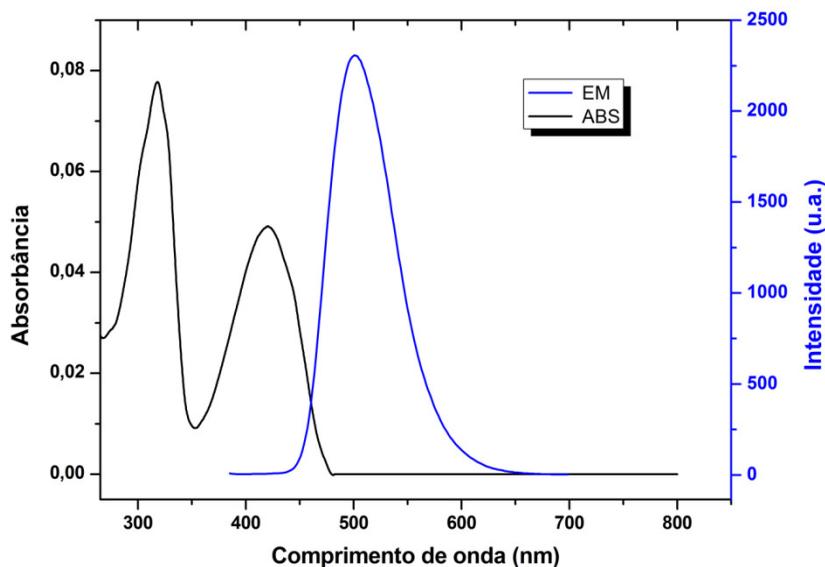


Fonte: O autor, 2014

A Figura 64 apresenta o espectro de absorção UV-Vis e emissão do composto (9) em clorofórmio ( $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>). O composto apresenta

dois picos de máxima absorvância, sendo o primeiro localizado em 318 nm e é atribuída a unidade benzotiadiazol (XU, ZHONG, DU, ZENG, REN, SUN, FANG, 2009). Devido a conjugação da molécula facilitando as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , reduzindo o *band gap*, o segundo pico se encontra na região do visível com máximo de absorção em 420 nm. A absorvância molar ( $\epsilon$ ) está de acordo com as transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , os valores encontrados são apresentados na Tabela 3.

Figura 64 - Espectro de Absorção e Emissão do composto (9) em clorofórmio a 20 °C



Fonte: O autor, 2014

O espectro de fotoluminescência do composto (9), apresenta somente um pico de emissão em 502 nm, deslocamento de Stokes 82 nm e um rendimento quântico ( $\Phi_F$ ) de 0,45 relativo ao padrão sulfato de quinina ( $\Phi_F = 0,55$ ) em solução de ácido sulfúrico 1 mol.L<sup>-1</sup>. O *band gap* ( $E_g$ ) do composto foi estimado através da Equação 9. O comprimento de onda do *band gap* foi determinado através da primeira derivada do espectro de UV-Vis do composto (9) em clorofórmio (Figura 65).

$$E_{gap} (7) = \frac{c \cdot h}{\lambda_{Eg}} \quad \text{Eq. 9}$$

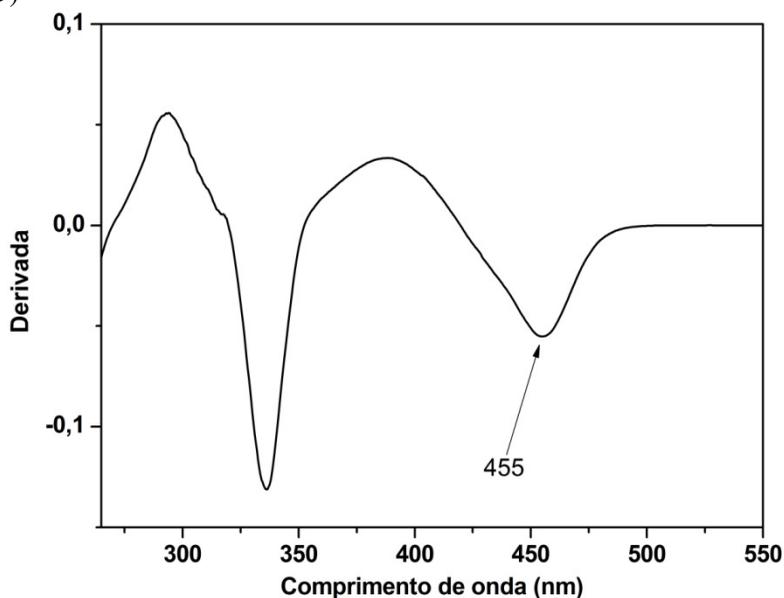
Onde:

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

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

$\lambda_{Eg}$  = comprimento de onda (m) do Band Gap

Figura 65 - Derivada de ordem 1 do espectro de UV-Vis do composto (9)



Fonte: O autor, 2014

Os resultados obtidos com as caracterizações ópticas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de Espectroscopia de Absorção e Emissão do composto (9)

$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a,b}}$	$\xi^{\text{c}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a,d}}$	Stokes shifft/nm	$\Phi_{\text{F}}^{\text{e}}$	$Eg^{\text{opt}}/\text{eV}$
420	34019	502	82	0,45	2,72
318	54498	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $10^{-6}$  M em clorofórmio a 20 °C.

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

<sup>c</sup> Absortividade molar, unidade,  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

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

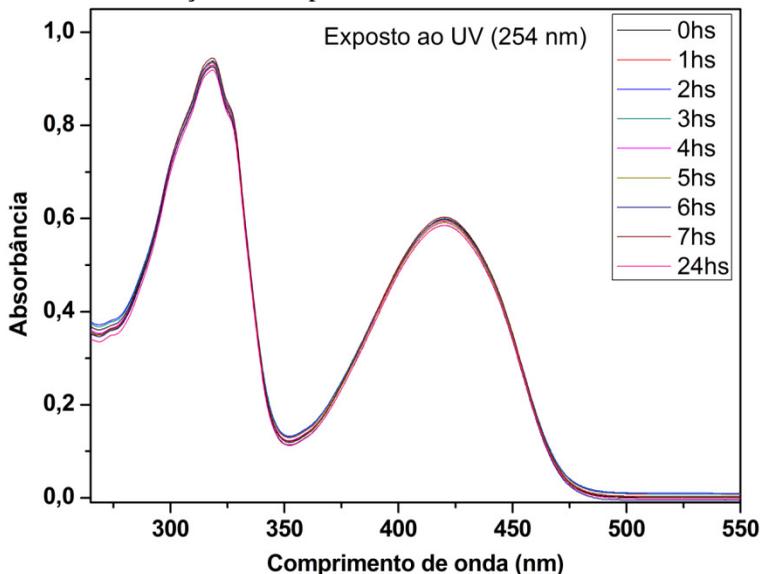
<sup>e</sup> Determinado usando (Sulfato de quinina em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M). (LAKOWICZ, 2006; GUILBAULT, 1973) como padrão ( $\Phi_{\text{p}} = 0,546$ ).

### 5.11.1 Cinética de foto decomposição do composto (9) em solução

Uma solução de  $1,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  do composto (9) em clorofórmio foi colocada numa câmara de U.V. e exposta a irradiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm, por 24 horas, utilizando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 8 Watts de potência.

A solução foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis a 25 °C, utilizando como branco clorofórmio, e como porta amostra para o branco e a amostra irradiada, foram utilizadas duas cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm. A Figura 66 demonstra que não ocorreu nenhuma mudança nas bandas de absorção, tanto em deslocamento como intensidade, não ocorrendo a foto degradação do composto (9) em solução nas condições apresentadas.

Figura 66 - Espectro de UV-Vis do composto (9) exposto a radiação ultravioleta em função do tempo

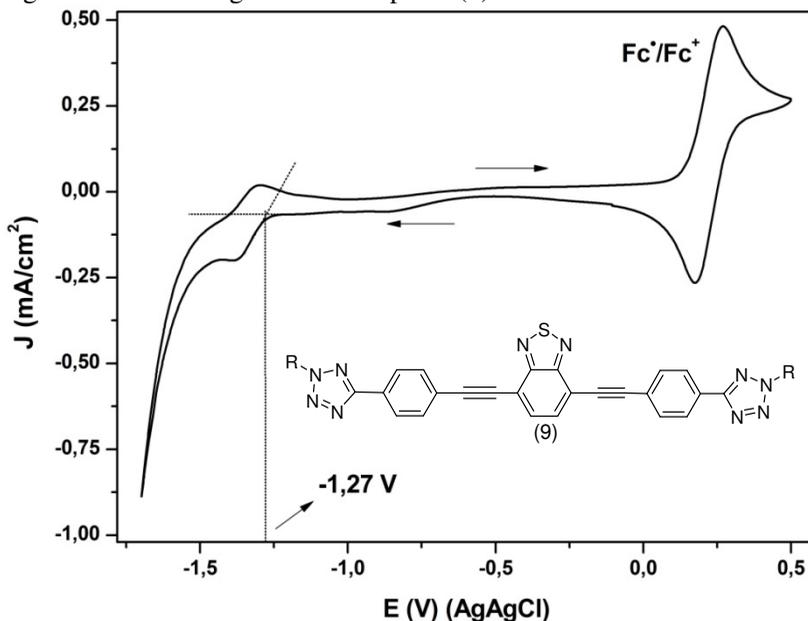


Fonte: O autor, 2014

## 5.12 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

As propriedades redox do composto (9) foram obtidas por voltametria cíclica em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Um eletrodo de disco de platina com área de  $0,02 \text{ cm}^2$  foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo, e Ag/AgCl como eletrodo de referência para meio orgânico. A solução eletrolítica é composta por acetonitrila mais hexafluorofosfato de tetrabutil amônio (HTBA)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste meio eletrolítico foi dissolvido o composto (9) na concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Ferroceno foi utilizado como referência interna. A Figura 67 mostra o voltamograma obtido para o composto (9). É observado a formação das ondas do par redox  $\text{Fc}^0/\text{Fc}^+$  (Ferroceno  $\rightarrow$  Ferrocino) entre aproximadamente  $0,1$  e  $0,4 \text{ V}$  vs  $E_{\text{ref}}$ . Sendo os valores de  $E_{\text{pc}} = 0,1756 \text{ V}$ ;  $E_{\text{pa}} = 0,2712 \text{ V}$ ;  $E^{1/2} = 0,2234 \text{ V}$  e  $\Delta E_p = 0,0956 \text{ V}$ . O potencial de início do processo de redução ( $E_{\text{red,onset}}$ ) do composto (9) foi determinado em  $-1,27 \text{ V}$  versus Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 67.

Figura 67 - Voltamograma do composto (9)



Fonte: O autor, 2014

Entretanto, o valor a ser utilizado na Equação 11 deve ser:

$$E_{\text{red,onset}} + E^{1/2} = -1,4934 \text{ V} \quad (\text{Eq. 10})$$

Estes valores aplicados na Equação 11 permitem encontrar o valor do nível de energia dos orbitais moleculares LUMO.

$$E_{\text{LUMO}} = -\left(4,8 - \frac{E_{1_{\text{Fc}}} + E_{\text{red,onset}}}{2_{\text{Fc}^+}}\right) = -(4,8 - 0,2234 - 1,4934) = -3,0832 \text{ eV} \quad (\text{Eq. 11})$$

Não foi possível determinar o potencial de oxidação eletroquímico do composto (9), já que na faixa de potencial analisado o mesmo não apresentou atividade de oxidação. Para estimar a energia dos orbitais HOMO foi aplicado o valor da energia de LUMO estimado eletroquimicamente e do *band gap* óptico por espectroscopia de absorção UV-Vís conforme apresentado na Equação 12.

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{g,opt} = -3,0832 - 2,72 = -5,8032 \text{ eV} \quad (\text{Eq. 12})$$

Também, foi utilizado a Teoria da Densidade Funcional (DFT) (HOHENBERG, KOHN, 1964), para estimar os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO e o *band gap*. Os cálculos foram realizados em nível de teoria B3LYP/6-31G\*. Esses ensaios foram realizados no laboratório do Prof. Harold Freeman na NCSU (North Caroline State University). Os resultados obtidos nestes ensaios comparados com os obtidos experimentalmente estão listados na Tabela 4. No modelo teórico o composto (**9**) foi avaliado em diferentes condições: na ausência de solventes e em fase gasosa, em solvente tetrahidrofurano (THF) e em solvente diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Tabela 4 - Comparação entre os valores de energias de HOMO e LUMO (eV) e *E<sub>g</sub>* (eV) obtidos por cálculo DFT e experimental

Composto <b>9</b>	Fase gasosa <sup>a</sup>	THF <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	M. E. <sup>b</sup>	M.O. <sup>c</sup>
<b>E<sub>HOMO</sub></b> (eV)	- 5,70	- 5,87	- 5,88	- 5,80*	-
<b>E<sub>LUMO</sub></b> (eV)	- 3,02	- 3,16	- 3,17	- 3,08	-
<b>E<sub>g</sub></b> (eV)	2,68	2,71	2,71	-	2,72

<sup>a</sup> Energias de HOMO, LUMO e *E<sub>g</sub>* obtidas pelo DFT.

<sup>b</sup> Energias de HOMO e LUMO obtidas pelo método eletroquímico. \* A energia de HOMO foi obtida pelos métodos eletroquímico e óptico.

<sup>c</sup> Valor de *band gap* obtido pelo método óptico.

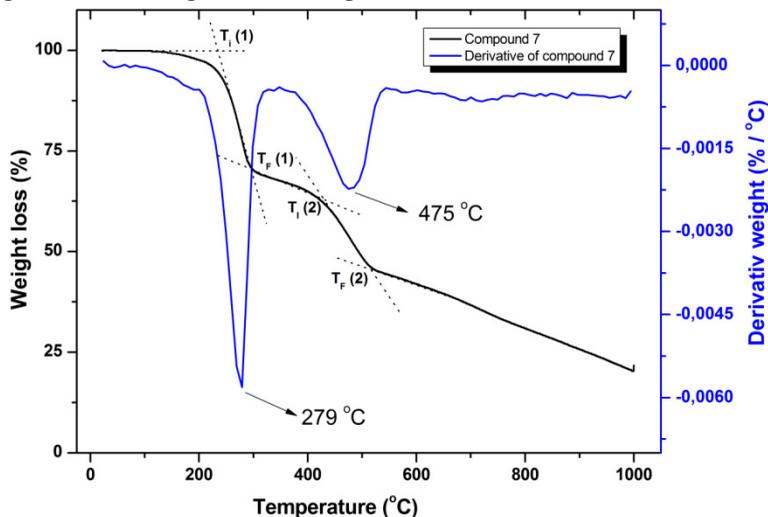
Os resultados obtidos no método teórico confirmam os resultados obtidos experimentalmente.

### 5.13 ANÁLISE TÉRMICA

As propriedades térmicas do composto (**9**) foram avaliadas por Análise Termogravimétrica (TGA), em atmosfera inerte e oxidante, entre temperatura ambiente e 1000 °C. A Figura 68 apresenta o

termograma do composto (9) em atmosfera inerte. Uma massa de 6,127 mg do composto (9) foi colocada em um porta amostra de platina, em atmosfera inerte ( $N_2$ ) com fluxo de 10 mL/min. e taxa de aquecimento de 10 °C/min. O Termograma do composto (9), onde são observadas três etapas de decomposição térmica. A primeira tem início em 235 °C com término em 295 °C, com perda de massa de 30 % e taxa máxima de decomposição em 279 °C. A segunda etapa de decomposição inicia em 422 °C e termina em 512 °C, com perda de massa de 24 % e taxa máxima de decomposição em 475 °C. A partir desta temperatura inicia a terceira etapa de decomposição, a qual até a temperatura de 1000 °C não apresenta decomposição completa do material.

Figura 68 - Termograma do composto (9) em atmosfera inerte

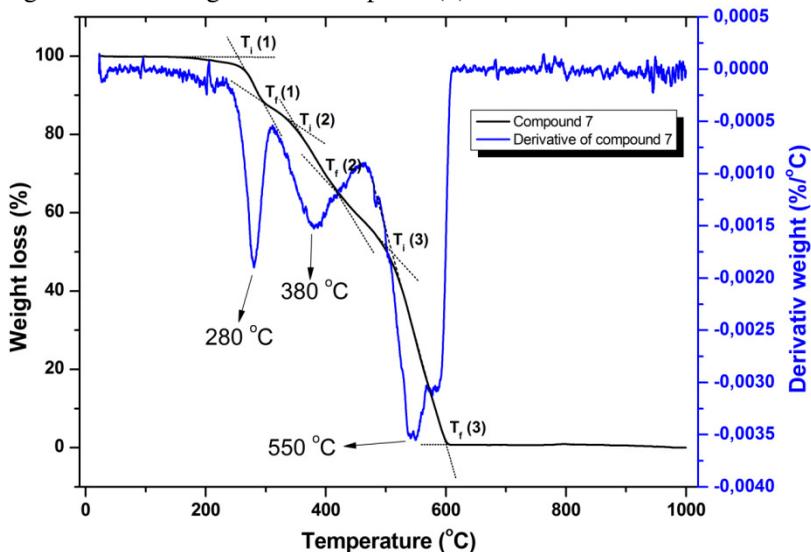


Fonte: O autor, 2014

A Figura 69 apresenta o termograma do composto (9) em atmosfera oxidante. Uma massa de 3,533 mg do composto (9) foi colocada em um porta amostra de platina, em atmosfera oxidante (Ar comprimido) com fluxo de 10 mL/min. e taxa de aquecimento de 10 °C/min. No Termograma são observadas três etapas de decomposição térmica. A primeira tem início em 254 °C com término em 294 °C, com perda de massa de 12 % e taxa máxima de decomposição em 280 °C. A segunda etapa de decomposição inicia em 346 °C e termina em 417 °C,

com perda de massa de 18 % e taxa máxima de decomposição em 380 °C. A terceira etapa de decomposição inicia em 510 °C e termina em 600 °C, com perda de massa de 49 % e taxa máxima de decomposição em 550 °C.

Figura 69 - Termograma do composto (9) em atmosfera oxidante

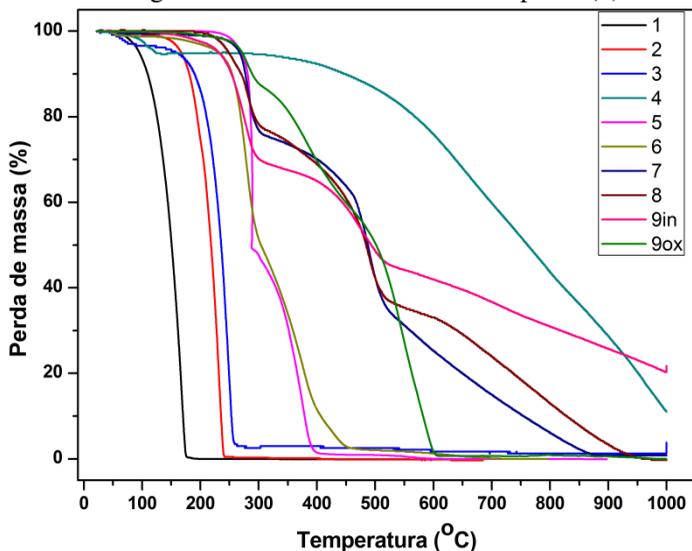


Fonte: O autor, 2014

Portanto, o que observamos de mais importante é que o composto (9) apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 235 °C em atmosfera inerte e 254 °C em atmosfera oxidante. Essa estabilidade térmica confere a este composto a estabilidade necessária para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

A Figura 70 apresenta os termogramas de todos os intermediários (realizados em atmosfera inerte) em comparação ao composto (9), realizado em atmosfera inerte (9in) e atmosfera oxidante (9ox). É observado que à medida que a rota sintética se desenvolve, ocorre aumento na estabilidade térmica dos compostos. Os intermediários tetrazóis apresentam maior estabilidade térmica que os intermediários derivados do benzotiadiazol. O composto (9) apresenta estabilidade térmica similar aos intermediários tetrazóis.

Figura 70 - Termogramas dos intermediários e composto (9)

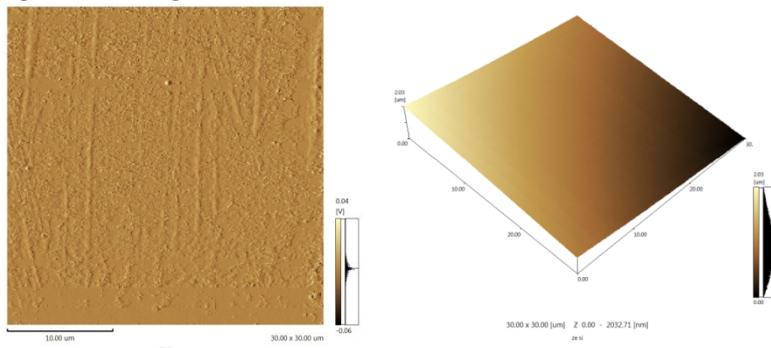


Fonte: O autor, 2014

#### 5.14 ANÁLISES DE MICROSCÓPIA DE FORÇA ATÔMICA - AFM DOS FILMES PREPARADOS COM O COMPOSTO (9)

As imagens de AFM foram obtidas no modo não – contato utilizando placas de silício como substrato. Foi realizada uma limpeza prévia com detergente e água, 30 minutos de ultrasonificação em acetona e em isopropanol nas placas de silício. Após o tratamento o substrato foi seco em argônio e 10 minutos a 80 °C na estufa. A Figura 71 apresenta as imagens de AFM do substrato de silício após o tratamento para limpeza da superfície, as imagens apresentam uniformidade e uma rugosidade máxima de 2,03 µm.

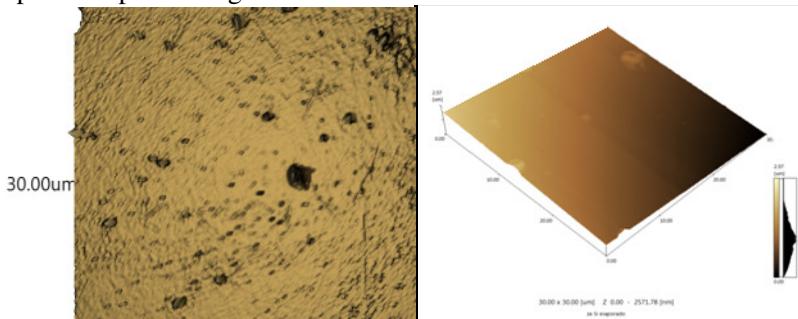
Figura 71 - Imagens de AFM do substrato de silício



Fonte: O autor, 2014

A Figura 72 é a imagem de AFM do composto (9) dissolvido em clorofórmio e depositado sobre o silício pelo método casting. Na imagem observamos a formação de ilhas de evaporação de solvente, apresentando rugosidade máxima de 2,57 µm.

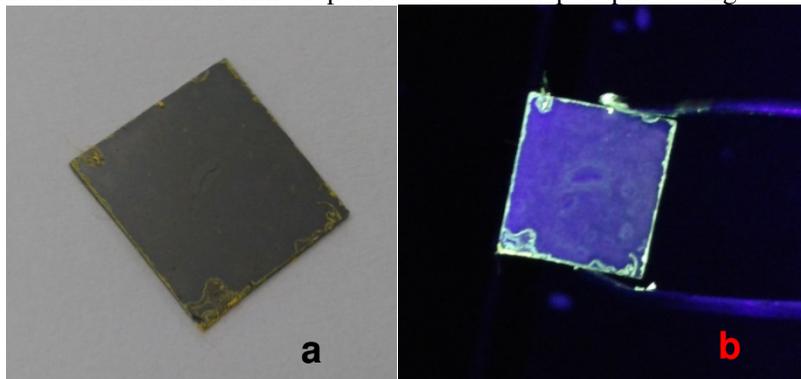
Figura 72 – Imagens do composto (9) dissolvido em clorofórmio e depositado por casting



Fonte: O autor, 2014

A Figura 73a apresenta a foto do substrato de silício após deposição por spin coating a 100 rpm por 20 segundos numa Glove Box sob vácuo do composto (9) dissolvido em clorofórmio. A Figura 73b demonstra a emissão por fluorescência do substrato de silício com composto (9).

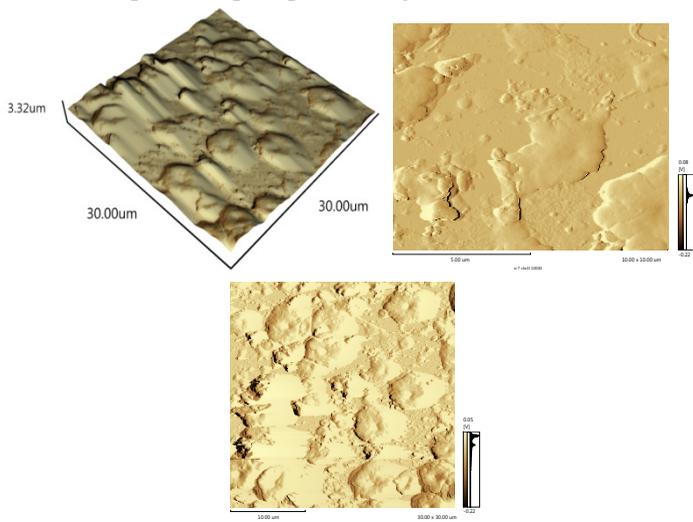
Figura 73 (a e b) – Fotos do substrato de silício com composto (9) dissolvido em clorofórmio depositados em silício por spin coating



Fonte: O autor, 2014

As imagens de AFM obtidas para a deposição do composto (9) sobre a placa de silício por spin coating são apresentadas na Figura 74. Observa-se a formação de um filme com aglomerados.

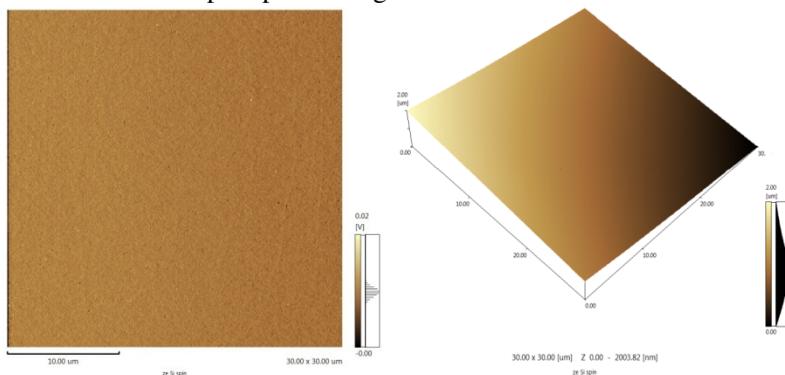
Figura 74 - Imagens de AFM do composto (9) dissolvido em clorofórmio e depositado por spin coating



Fonte: O autor, 2014

As imagens de AFM da Figura 75 apresentam a deposição da solução de 5 mg (0,05%) do composto **(9)** dissolvido em 5 g de tolueno e 5 g de resina termoplástica acrílica estirenada. Esta mistura foi depositada sobre o substrato de silício por spin coating a 3000 rpm por 20 segundos. Foi observada a formação de um filme uniforme e de baixa rugosidade (máximo de 2,00  $\mu\text{m}$ ) como mostra as imagens.

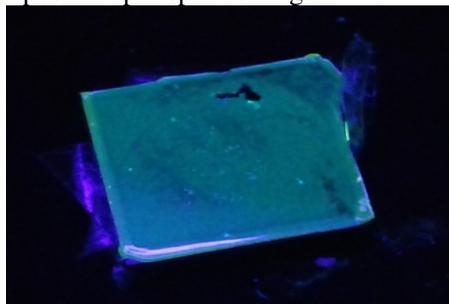
Figura 75 - Mistura do composto **(9)** em resina e depositado sobre substrato de silício por spin coating



Fonte: O autor, 2014

A Figura 76 apresenta a foto da resina dopada com 0,05 % do composto **(9)** depositada sobre o substrato de silício por spin coating, é observado que o filme demonstra alta fluorescência.

Figura 76 - Substrato de silício revestido com resina dopada com o composto **(9)** e depositada por spin coating



Fonte: O autor, 2014



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer a emissão excitando o composto (9) nos comprimentos de onda de máxima absorção e avaliar o compostamento.

Realizar testes variando solventes com o composto (9) e analisar as mudanças na absorção e emissão.

Realizar análise de Microscopia Óptica de Luz Polarizada do composto (9) e caracterizar as propriedades mesomórficas por determinação das temperaturas de transição e das texturas.

Determinar as temperaturas e energias das transições de fase por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do composto (9).

Confeccionar uma célula solar orgânica e realizar testes com o composto (9) como camada fotoativa.

Sintetizar derivados do composto (9) variando o número de carbonos da cadeia alquílica e caracterizar as propriedades fotofísicas e térmica.



## 7 CONCLUSÕES

Os compostos (1) ao (9) foram obtidos e caracterizados. O esquema sintético alternativo permitiu a obtenção do composto (9) com rendimento de 95 % na reação final.

Na caracterização óptica, o composto (9) apresentou absorção na região do ultravioleta, com pico de máxima absorção em 318 nm, o qual é atribuído a unidade benzotiadiazol. O segundo pico de máxima absorção está mais deslocado e se encontra na região do visível, em 420 nm, devido a conjugação da molécula, o que facilita as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e reduz o *band gap*. O composto (9) apresentou alta absorvidade molar, característico de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e rendimento quântico elevado. Os valores dos níveis de energia dos orbitais moleculares de HOMO e LUMO, e o valor de *band gap óptico* do composto (9) estão de acordo com compostos similares encontrados na literatura. O composto (9) apresentou estabilidade a irradiação ultravioleta nas condições apresentadas.

As análises térmicas realizadas demonstraram que os intermediários tetrazóis tem estabilidade térmica maior que os intermediários benzotiadiazol. O composto (9) apresentou estabilidade térmica até 235 °C em atmosfera inerte e 254 °C em atmosfera oxidante.

As imagens de AFM das deposições por casting e spin coating das soluções do composto (9) em clorofórmio no substrato de silício, apresentaram a formação de filmes com aglomerados. As imagens de AFM da deposição da resina termoplástica acrílica estirenada (resina usada em tintas) dopada com 0.05 % do composto (9), apresentaram a formação de um filme uniforme e de baixa rugosidade, com elevada fluorescência.

Os resultados obtidos demonstram que o composto (9) tem potencial para aplicações em dispositivos opto - eletrônicos, como células solares orgânicas.



## BIBLIOGRAFIA

A hora e a vez da radiação terahertz? **Disponível em:** <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-hora-e-a-vez-da-radiacao-terahertz>. **Acessado em 10 fev. de 2014**

AGNIHOTRI, N.. **Computational studies of charge transfer in organic solar photovoltaic cells: A review.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 18, p.18–31, 2014.

ANTONI, L.O.. **Nanopartículas de Ouro Empregadas no Desenvolvimento de Célula Solar Orgânica de Alta Eficiência.** 2012. 49p. TCC - Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

As 10 maiores usinas solares. **Disponível em:** <http://sustentabilidade.allianz.com.br/energia/?754/As-10-maiores-usinas-solares#popup-gallery>. **Acessado em 21 fev. de 2014.**

Aromaticidade - Evolução Histórica do Conceito e Critérios Quantitativos.

**Disponível em:**

<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=47&alterarIdioma=sim&novoIdioma=pt>. **Acessado em 02 jul. de 14.**

ATKINS, P. W.. **Physical Chemistry.** Sixth Edition. Oxford University Press, 1990.

BAHRAMI, A.; MOHAMMADNEJAD, S.; SOLEIMANINEZHAD, S.. **Photovoltaic cells technology: principles and recent developments.** Optical Quantum Electron, Vol. 45, p. 161 – 197, 2013.

BECKE, A. D. **Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.** Journal of Chemical Physics, Vol. 98, N<sup>o</sup>. 7, 1 April 1993.

BECKER, C.; AMKREUTZ, D.; SONTHEIMER, T.; PREIDEL, V.; LOCKAU, D.; HASCHKE, J.; JOGSCHIES, L.; KLIMM, C.; MERKEL, J.J.; PLOCICA, P.; STEFFENS, S.; RECH, B..

**Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives.** Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 119, p. 112–123, 2013.

BEDELOGLU, A.. **Progress in Organic Photovoltaic Fibers Research, Solar Cells - New Aspects and Solutions**, Editado por Prof. Leonid A. Kosyachenko, ISBN: 978-953-307-761-1, p. 512, InTech. 2011.

BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; GALLARDO, H.. **2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties.** Dyes and Pigments, Vol. 95, p. 600 – 605, 2012.

BERKLEY, S.. **The fabrication and characterization of organic solar cells.** 2009. 48p. PhD Thesis - Pomona College Senior, 2009.

BINNING, G.; FUCHS, H.; GERBER, CH.; ROHRER, H.; STOLI, E.; TOSATTI, E.. *Europhysics Letters*. v.1, p.31, (1986).

BROMBOSZ, S. M.. **Alkynylated acenothiadiazoles and n-heteroacenes: Synthesis, Functionalization, and Study of the Optical Properties for Optoelectronic and Sensory Materials.** 2010. 210p. Dissertation (Doctor of Philosophy in Chemistry) - Georgia Institute of Technology, Georgia, 2010.

BUNDGAARD, E.; KREBS, F. C.. **Low band gap polymers for organic photovoltaics.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 91, p. 954–985, 2007.

BUTLER R. N., MCEVOY T. M., SCOTT F. C., TOBIN J. C.. *Canadian Journal Chemistry*, Vol. 55, p.1564, 1977.

BUTLER, R. N.; GARVIN, V. C.. *Journal Chemistry Society. Perkin Trans I*, p. 390–393, 1981.

BRUTTING, W. **Physics of Organic Semiconductors.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2005.

CANESTRARO, C.D.. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. 2011. 193p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CASTRO, C. E.; STEPHENS, R. D.. *Journal Organic Chemistry*, 1963, 28, 2163.

CHAAR, L. El.; LAMONT, L.A.; ZEIN, N.. **Review of photovoltaic technologies**. Elsevier, Vol. 15, p. 2165 – 2175, 2011.

CHANG, T. C. G. P. WANG, H. C. TSAI, Y. S. HONG, Y. S. CHIU, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 74, p. 229, 2001.

CHAPIN, D.M.; FULLER, C.S.; PEARSON, G.L.. **A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 25, p. 676-677, Solar Energy Converting Apparatus, Patente US2780765, 1954.

CHO, N.; HAN, J.; SONG, K.; KANG, M.; JUN, M.; KANG, Y.; KO, J.. **Substituent effect of fluorine atom on benzothiadiazole bridging unit in dye sensitized solar cells**. *Tetrahedron*, Vol. 70. P. 427-433, 2014.

COMPANION, L.A.. **Ligação Química**. Departamento de Química - Instituto de Illinois. Editora Edgard Blucher Ltda, p. 139, 1975.

COMPOSTOS AROMÁTICOS. **Disponível em:**

[http://www.iq.ufrgs.br/lasomi/materiais/Compostos\\_Aromaticos\\_-\\_parte\\_I.pdf](http://www.iq.ufrgs.br/lasomi/materiais/Compostos_Aromaticos_-_parte_I.pdf). 02 jul. de 14

CONTE, G.. **Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol: mesomórficos e complexos de lantanídeos**. 2009. 145p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2009.

COWAN, D.O.; DRISKO, R.L. **Elements of Organic Photochemistry**. Plenum Press, NY and London, 1976.

DAVIS, S. R. A.; BROUGH, R.; ATKINSON, A.. **Formation of silica/epoxy hybrid network Polymers.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 315, p. 197-205.

DHANABALAN, A.; VAN DUREN, J.K.J; VAN HAL, P.A.; VAN DONGEN, J.L.J.; JANSSEN, R.A.J.. **Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells.** *Advanced Functional Materials*, Vol. 1, 255 – 262, 2001.

DIGITAL INSTRUMENTS, NanoScope Command Reference Manual, Santa Barbara – CA.

**Energia Solar.** Disponível em:  
<http://www.brasile scola.com/geografia/energia-solar.htm> em  
 21/02/2014. Acessado em 28 mai. de 2014.

**ENERGIA SOLAR PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES.** Disponível em:  
[http://www.cresesb.cepel.br/download/tutorial/tutorial\\_solar\\_2006.pdf](http://www.cresesb.cepel.br/download/tutorial/tutorial_solar_2006.pdf).  
 Acessado em 10 mar. de 2014.

**Energia Solar.** Disponível em:  
<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/energia-solar>. Acessado em 20 fev. de 2014.

**Energia Solar.** Disponível em:  
<http://www.iconeong.org.br/energiasolar.htm>. Acessado em 20 Fev. de 2014.

FAHRENBRUCH, M. B.; BUBE, R. H. **Fundamentals of solar cells.** New York, Academic Press, 1983.

FALCÃO, V.D.. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe.** 2005. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

FANG, Q.; LIU, Y.; LAI, H.; ZHONG, H.; XU, E.; DU, J.; LI, Y.. **New low bandgap molecules based on ethylene-separated**

**benzothiadiazoles: synthesis and bandgap comparison.** Tetrahedron Letters, Vol. 51, p. 4462 – 4465, 2010.

FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D.. **Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure: A Demonstration Using Familiar Stationery Products.** Journal of Chemical Education, Vol. 76 N<sup>o</sup>. 9, 1999.

FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.. **Substitued tetrazoles.** California, China Lake, 1962.

GER, F.. **Photovoltaic Systems Technology.** Universidade de Kassel. Alemanha 2003.

GREGG, B. A.. **“Excitonic solar cells”.** Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, p. 4688–4698, 2003.

GRISORIO, R.; MAZZEO, M.; COLLIA, S.; MELCARNE, G.; GIGLI, G.; SURANNA, G.P.; MASTRORILLI, P.. **Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene)s containing benzothiadiazole.** Polymer, Vol. 52, p. 2740 – 2746, 2011.

GUILBAULT, G. G.. **Practical Fluorescence: Theory, Methods and Techniques.** Marcel Decker, New York, 1973.

HAN, L.; ZU, X.; CUI, Y.; WU, H.; YE, Q.; GAO, J.. **Novel D–A–p–A carbazole dyes containing benzothiadiazole chromophores for dye-sensitized solar cells.** Volume 15, p. 1536–1544, 2014.

HE, Q.; HE, C.; SUN, Y.; WU, H.; LI, Y.; BAI, F.. **Amorphous molecular material containing bithiophenyl-benzothiadiazole and triphenylamine with bipolar and low-bandgap characteristics for solar cells.** Thin Solid Films, Vol. 516, p. 5935–5940, 2008.

HE, Yao-Wu; CAO, Ling-Hua; ZHANG, Jian-Bin; WANG, Duo-Zhi. AISA, Haji Akber.. **Synthesis and bioactivity of 5-(1-aryl-1H-tetrazol-5-ylsulfanylmethyl)-N-xylopyranosyl-1,3,4-oxa(thia)diazol-2-amines.** Carbohydrate Research, Vol. 346 p. 551–559, 2011.

**HELiatek reaches efficiency record with 40% transparent organic solar cells.** Disponível em: [http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen/?lang=en](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen/?lang=en). Acessado 01 jul. de 2014.

HERRMANN, P.S.P., SILVA, M.A.P.; FO, R.B.; JOB, A.E.; COLNAGO, L.A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L.H.C.. **Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez – 1997.

HOFFMANN, W.. **PV solar electricity industry: Market growth and perspective.** Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, p. 3285–3311, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W.. **Inhomogeneous Electron Gas.** Physical Review Letters, p. 136, B864, 1964.

HOPPE, H.; SARICIFTCI, N.S.. **Organic solar cells: An overview.** Journal of Materials Research, Vol. 19, N<sup>o</sup>. 7, 2004.

HU, J.; ZHANG, C.. **Simple and Accurate Quantification of Quantum Yield at the Single-Molecule/Particle Level.** Analytical Chemistry, Vol. 85, p. 2000–2004. 2013.

HYUN, M. H.; TAMILAVAN, V.; SONG, M., JIN, S.H.. **Synthesis and application of low band gap broad absorption oligomers based on 2,5-bis(2-thienyl)-N-arylpyrrole for bulk heterojunction solar cells.** Current Applied Physic, Vol. 12, p. S124-S130, 2012.

JABLONSKI, A.. Zeitschrift fur Physik, Vol. 94, p. 38-46, 1935.

JACOB, J.; ANANT, P.; MANGOLD, H.; LUCAS, N.T.; LAQUAI, F. **Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,40-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers.** Polymer, Vol. 52, p. 4442 – 4450, 2011.

JAFFÉ, H.H.; ORCHIN, M.. **Theory and Applications of ultraviolet Spectroscopy**. Wiley, NY, 1962.

KAZMERSKI, L.L.. **Photovoltaic devices: a 2000 overview**. Journal of Crystal Growth, Vol. 197, p. 733 – 742, 1999.

KASHA, M.. **“Characterization of Eletronic Transitions in Complex Molecules”**. Discussions of the Faraday Society, Vol.9, p. 14-19, 1950.

KIM, H. K.; LEE, D. H.; LEE, M. J.; SONG, H. M.; SONG, B. J.; SEO, K. D.; PASTORE, M.; ANSELMINI, C.; FANTACCI, S.; ANGELIS, F.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRAETZEL, M.. **Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on p-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells**. Dyes and Pigments, Vol. 91, p. 192–198, 2011.

KININ NETO, B. A. S.; LOPES, A. S.; EBELING, G.; GONÇALVES, R. S.; COSTA, V. E. U.; QUINA, F. H.; DUPONT, Q. J.. **Photophysical and electrochemical properties of p-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles**. Tetrahedron, Vol. 61, p. 10975–10982, 2005.

KHALETSKII, A.M.; PESIN, V.G.; CHIN-CHUN, C.D.A.; NAUK. S.. Vol. 106, p. 88-91, 1956.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. Springer Science Business Media, LLC: New York, 2006.

LEITE, D.O.; PRADO, R.J.. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol. 34, n. 2, p. 2504, 2012.

LEWIS, G.N.; KASHA, M. Journal of the American Chemical Society, Vol. 66, p. 2100-2116, 1944.

LI, K.; LI, Y.; ZENG, S.; YIN, L.; JIANG, X. **D-A-D low band gap molecule containing triphenylamine and benzoxadiazole/benzothiadiazole units: Synthesis and photophysical properties**. Dyes and Pigments, Vol. 95, p. 229 – 235, 2012.

LUDINA, N.A.; MAHMOUD, A.M.; MOHAMAD, A.B.; KADHUM, A.A.H.; SOPIAN, K.; KARIM, N.S.A.. **Review on the development of natural dye photosensitizer**

**for dye-sensitized solar cells.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 31, p. 386–396, 2014.

MAGNAGO, Rachel Faverzani. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS E METALOMESÓGENOS CALAMÍTICOS DE Ag(I) E Pd(II).** Tese (Doutorado em química) - Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Análise Química Quantitativa.** Vogel, 6ª edição, 2002.

MOLIN, Fernando. **Síntese e caracterização de ligantes contendo a unidade piridiltetrazol e estudo de coordenação com CuII.** TCC - Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2003.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica.** 13ª Ed, Fundação Calouste Gulberkian, 1996.

MULLIGAN, C.J.; WILSON, M.; BRYANT, G.; VAUGHAN, B.; ZHOU, X.; BELCHER, W.J.; DASTOOR, P.C.. **A projection of commercial-scale organic photovoltaic module costs.** Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 120, p. 9–17, 2014.

NADORI, F.M.. **Propriedades opto elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas.** 2005. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFPR, Curitiba, 2005.

NETO, Brenno Amaro da Silveira. **Síntese de novas moléculas fotoluminescentes com conjugações p-estendidas com potencial para aplicação em sistemas OLEDs.** 2006. 166p. Tese (Doutor em Química) - UFRGS, Porto Alegre, 2006.

NETO, Brenno A. da Silveira; LOPES, Aline Sant'Ana; EBELING, Gunter; GONÇALVES, Reinaldo S.; COSTA, Valentim E.U.; QUINA, Frank H.; Dupont, Jairton. **Photophysical and electrochemical properties of p-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles.** Tetrahedron, Vol. 61, p.10975-10982, 2005.

OLIVEIRA, S.R. **Síntese e Estudo das Atividades Antifúngica e Antitumoral de Derivados Acíclicos e Furânicos  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis-Funcionalizados**. 2012. 129p. Tese – Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2012.

PAIVA, D.L.; LAMPTMAN, G.M.; Kriz, G.S.. **Introduction to Spectroscopy**. 3<sup>rd</sup> Ed., Thompson, 2001.

PEREIRA, E.B.; MARTINS, F.R.; ABREU, S.L.; RÜTHER, R.. **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos : INPE, 60p. 2006.

POPE, M.; SWENBERG, C.E.. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, 1999, 1329p.

PILGRAM, K.; ZUPAN, M.; SKILES, R.. **Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles**. Journal of Heterocyclic Chemistry. Vol. 7, p. 629-633, 1970.

PAGACZ-KOSTRZEWA, M.; JESARIEW, D.M., PODRUCZNA, M. WIERZEJEWSKA, M. **Infrared spectra and X-ray structure of (tetrazol-5-yl)acetic acid**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 108, p. 229–235, 2013

QUIRINO, W.G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. Tese - PUC, Rio de Janeiro, 2007.

RAMAMURTHY, P. C.; RANJITH, K.; SWATHI, S.K.; MALAVIK, A. **Random copolymers consisting of dithienylcyclopentadienone, thiophene and benzothiadiazole for bulk heterojunction solar cells**. Tetrahedron, Vol. 68, p. 7509 – 75161, 2012.

RAAP R. and HOWARD J. Canadian Journal of Chemistry. v. 47, p. 813 – 819, 1968.

SANTOS, Daniela Rubia dos. **Síntese de cristais líquidos derivados dos heterociclos oxazol e tetrazol.** 2006. 90p. Dissertação - Departamento de Química, FURB, Blumenau, 2006.

SERBENA, José Pedro Mansueto. **Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)- 2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio.** 2005. Dissertação - UFPR, Curitiba, 2005.

SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P.J.; FRIEND, R.H.; NIELSEN, M.M.; BECHGAARD, B.M.W.; Langeveld-Voss, A.J.H.; SPIERING, R.A.J.; JANSSEN, E.W.M.; HERWIG, P.; LEEUW, D.M.. **Two-dimensionall charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymersl.** Nature, Vol. 401, p. 685 – 688, 1999.

SHAHEEN, S.E.; BRABEC, C.J.; SARICIFTCI, N.S.; PADINGER, F.; FROMHERZ, T.; HUMMELEN. J.C.. **2.5 % Efficient Organic Solar Cells.** Applied Physics Letters, Vol. 78, p. 841-843, 2001.

SISSA, C.; TEREZIANI, F.; PAINELLI, A.; ABBOTTO, A.; BELLOTTO, L.; MARINZI, C.; GARBIN, E.; FERRANTE, C.; BOZIO, R.. **Dimers of Quadrupolar Chromophores in Solution: Electrostatic Interactions and Optical Spectra.** Journal of Physical Chemistry B, Vol. 114, p. 882-893, 2010.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **“Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques”,** John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed., 2007.

SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N.. **Convenient Synthesis of Acetylenes - catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines.** Vol. 50, p. 4467-4470, 1975.

SONOGASHIRA, K.; NEGISHI, E. (Ed.) **Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis,** Wiley, Vol. 2, p. 493, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPANGGAARD, H.; KREBS, F.C.. **A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics**. Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 83, p. 125–146, 2004.

TUZIMOTO, Patricia Akemi. **Síntese de materiais funcionais contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol**. UFSC, 2010, Tese, Florianópolis.

VALLÊRA, António M.; BRITO, Miguel Centeno. 2006. 6p. **Meio século de história fotovoltaica**. Gazeta de Física, Departamento de Física e Centro de Física da Matéria Condensada (CFMC), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Lisboa, 2006.

VIEIRA, A. Vieira; CRISTIANO, Rodrigo; BORTOLUZZI, Adailton J.; GALLARDO, Hugo. **Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds**. Journal of Molecular Structure, Vol. 875, p. 364 – 371, 2008.

WANG, J.. **Analytical Electrochemistry**. 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WARDLE, B.. **“Principles and Applications of Photochemistry”**, Wiley, 2009.

WIETHAUS, G.. **Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear**. Dissertação – Departamento de Química, UFRGS, Porto Alegre, p. 191, 2010.

WONG, K. T.; LIN, L. Y.; TSAI, C. H.; LIN, F.; HUANG, T. W.; CHOU, S. H.; WU, C. C. **2,1,3-Benzothiadiazole-containing donoreacceptoreceptor dyes for dye-sensitized solar cells**. Tetrahedron, Vol. 68, p. 7509 – 7516, 2012.

XU, E.; ZHONG, H.; DU, J.; ZENG, D.; REN,S.; SUN, J.; FANG, Q.. **The synthesis and properties of novel p-conjugated 2,1,3-benzothiadiazole oligomers**. Dyes and Pigments, Vol. 80, p. 194–198, 2009.

XIA, J.; ZHOU, M.; SUN, S.; WANG, G.; SONG, P.; GE, M.. **Theoretical study on the intramolecular charge transfer induced twisting of the nitro and dimethylamino groups.** *Dyes and Pigments*, Vol. 103, p. 71-75, 2014.

YAMAMOTO, N. A. D. **Propriedades ópticas e elétricas de copolímeros baseados em unidades de tiofeno, fluoreno e fenileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2010. 91p. Dissertação, UFPR, Curitiba, 2010.

YASUDA, T.; IMASE, T. ; YAMAMOTO, T. **Synthesis, Characterization, and Optical and Electrochemical Properties of New 2,1,3-Benzoselenodiazole-Based CT-type Copolymers.** *Macromolecules*, Vol. 38, p. 7378-7385, 2005.

ZHAO, X.; CAO, K.; ZHOU, H.; LU, R.. **Synthesis and photophysical properties of 2,1,3-benzothiadiazole-cored H-shaped conjugated compounds.** *Optical Materials*, Vol. 36, p. 950–957, 2014.

5-(4-BROMO-PHENYL)-2H-TETRAZOLE Basic information.  
**Disponível em:**  
[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9146910\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9146910_EN.htm). Acessado em 27 mai. de 2014.

**4,7-Diethynyl-2,1,3-benzothiadiazole.** Disponível em:  
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.26590644.html>.  
Acessado em 12 Jun. de 2014.