



**CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NOVOS SULFETOS E SULFONAS
FLUORESCENTES: SÍNTESE E ESTUDO DAS
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MATIAS MONÇALVES ARAÚJO

SANTA MARIA, 2012

NOVOS SULFETOS E SULFONAS FLUORESCENTES: SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Matias Monçalves Araújo

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Santa Maria, 2012

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**NOVOS SULFETOS E SULFONAS FLUORESCENTES: SÍNTESE E
ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.**

elaborada por
Matias Monçalves Araújo

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Claudio da Cruz Silveira, Dr.
(Presidente/Orientador)

Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Dr. (UFSM)

Paulo Henrique Schneider, Dr. (UFRGS)

Santa Maria, 03 de agosto de 2012.

DEDICATÓRIA

AOS MEUS FAMILIARES E AMIGOS.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira, pela oportunidade e orientação durante este período.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider, ao Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch e Msc. Daniel da Silveira Rampon pelo auxílio com as análises fotofísicas.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Química.

Aos colegas e amigos do Laboratório 2228, Gustavo, Guilherme, Bruna, Sheila, Josemar, Margi, Samuel, Chai e Lisandro.

À Mariana, pela orientação e conhecimento repassado.

Aos colegas dos laboratórios do Prof. Gilson, Prof. Oscar e Prof. Luciano.

Ao Prof. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues e ao Prof. Dr. Helmoz Appelt pelas sugestões e contribuições durante a qualificação.

Aos funcionários da coordenação do PPGQ, Ademir e Valéria, pelo excelente trabalho.

Às agências financiadoras CNPq e CAPES, pelas bolsas e auxílios concedidos.

Aos demais professores que contribuíram para minha formação, em especial, Profa. Lisiane Tabajara, Prof. Dr. Antonio Vanderlei dos Santos, Prof. Msc. Ivan Carlos Casagrande e Prof. Dr. Marcelo Paulo Stracke.

EPÍGRAFE

“JAMAIS RASTEJAREI – MEU MUNDO É O UNIVERSO”

LUDWIG VAN BEETHOVEN

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

NOVOS SULFETOS E SULFONAS FLUORESCENTES: SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

AUTOR: Matias Monçalves Araújo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Santa Maria, 03 de agosto de 2012.

Neste trabalho, foi realizada a síntese de novos sulfetos vinílicos simétricos **2-4** através da reação de Wittig-Horner entre aldeídos derivados da difenil-, trifenilamina e do carbazol com o bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1**. Os produtos foram obtidos em bons rendimentos e boa diastereosseletividade, utilizando metodologias bastante trabalhadas em nosso grupo de pesquisa. Visando a síntese de composto com propriedades fotoluminescentes, e tendo os sulfetos vinílicos como excelentes precursores, obtiveram-se novas sulfonas vinílicas **5-7** através de fácil etapa de oxidação, sendo as sulfonas obtidas em bons rendimentos e de forma seletiva para o isômero *E,E*. As propriedades fotofísicas dos sulfetos vinílicos mostraram-se bastante interessantes, com bandas máximas de emissão observadas na região azul do espectro entre 411 e 458 nm. A oxidação dos sulfetos às suas respectivas sulfonas, e obtenção de estruturas do tipo *D-π-A-π-D*, modifica drasticamente as propriedades fotoluminescentes desses compostos. As bandas máximas de absorção e de emissão são deslocadas para o vermelho devido aos processos de transferência de carga intramolecular, e a forte influência da polaridade do solvente sugere a existência de um estado excitado bastante polar. Os coeficientes de absorvidade também indicam que as principais transições ocorrem entre elétrons $\pi-\pi^*$, sendo fortemente influenciado pelo longo sistema π -conjugado existente nesses compostos.

ABSTRACT

Dissertation in Chemistry

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

NEW FLUORESCENT SULFIDES AND SULFONES: SYNTHESIS AND STUDY OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

AUTHOR: Matias Monçalves Araújo

ACADEMIC ADVISOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Santa Maria, 3rd August 2012.

In this study, we performed the synthesis of new symmetrical vinyl sulfides **2-4** by Wittig-Horner reaction of aldehydes derived from diphenyl-, triphenylamine and carbazole with bis[(diphenylphosphinyl)methyl]sulfide **1**. The products were obtained in good yields and diastereoselectivities using methodologies well known in our research group. Aiming at the synthesis of photoluminescent compounds, and having vinyl sulfides as precursors, we obtained the vinyl sulfones **5-7** through a simple oxidation step, in good yields and selectively for the E,E isomer. The photophysical properties of vinyl sulfides were interesting, with maximum emission bands observed at blue region of the spectrum, between 411 and 458 nm. Oxidation of sulfide to their respective sulfones, obtaining D- π -A- π -D structures, alters greatly the photoluminescent properties of these compounds. The maximum absorption and emission bands are shifted to the red, due to the processes of intramolecular charge transfer. The strong influence of the solvent polarity suggests the existence of a very polar excited state. The absorptivity coefficients also indicate that the main transitions occur between π - π^* electrons, being strongly influenced by the long π -conjugated system existing in these compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estruturas de substâncias fluorescentes típicas	13
Figura 2.	Uma forma de diagrama de Jablonski	14
Figura 3.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 2, em CDCl_3	26
Figura 4.	Cálculo representativo da relação diastereoisomérica para o sulfeto 2.	27
Figura 5.	Relação diastereoisomérica para o sulfeto 2, na reação com NaOCH_3 .	28
Figura 6.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 3, em CDCl_3 .	30
Figura 7.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 4, em CDCl_3	32
Figura 8.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 5, em CDCl_3 .	35
Figura 9.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 6, em CDCl_3 .	37
Figura 10.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 7, em CDCl_3 .	39
Figura 11.	Sulfetos e sulfonas vinílicas estudadas.	40
Figura 12.	Espectro Normalizado de Absorção no UV-Vis em CH_2Cl_2 .	41
Figura 13.	Espectro Normalizado de Emissão, em CH_2Cl_2 .	42
Figura 14.	Espectros de absorção para os diferentes solventes.	45
Figura 15.	Espectros de emissão para os sulfetos sintetizados.	46
Figura 16.	Espectro de emissão de fluorescência da sulfona 5; à esquerda, soluções da sulfona 5 em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções sobre luz UV-365 nm.	47
Figura 17.	Estruturas de ressonância para a sulfona 5.	48
Figura 18.	Espectro de emissão de fluorescência da sulfona 6; à esquerda, soluções da sulfona 6 em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções sobre luz UV-365 nm.	49
Figura 19.	Espectro de emissão de fluorescência da sulfona 7; à esquerda, soluções da sulfona 7 em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções sobre luz UV-365 nm.	50
Figura 20.	Análise TGA dos sulfetos e sulfonas estudados.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCM	Diclorometano
DCE	Dicloroetano
OLED	Diodo orgânico emissor de luz
ACN	Acetonitrila
CCD	Cromatografia em camada delgada
d	Dubleto
EM	Espectrometria de Massas
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
m	Multiplete
P.F.	Ponto de fusão
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
s	Singleto
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetraidrofurano
Ts	p-Toluenosulfonila
UV	Ultravioleta
Δ	Deslocamento químico (ppm)
ν	Frequência
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
CAPÍTULO II	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Síntese de Sulfetos Vinílicos	6
2.1.1 Reações de Wittig na Síntese de Sulfetos Vinílicos	6
2.1.2 Reações de Wittig-Horner na Síntese de Sulfetos Vinílicos	8
2.2 Breve Introdução Sobre Luminescência	12
2.3 Reações de Wittig-Horner na Síntese de Compostos Fotoluminescentes	15
CAPÍTULO III	20
3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	21
3.1 Síntese do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto	21
3.2 Mecanismo da Reação de Wittig-Horner	22
3.3 Síntese e Caracterização dos Sulfetos Vinílicos	24
3.3.1 Síntese do Sulfeto Derivado da Trifenilamina	24
3.3.2 Síntese do Sulfeto Derivado da N-octil-N,N-difenilamina	28
3.3.3 Síntese do Sulfeto Derivado do N-fenilcarbazol	31
3.4 Síntese e Caracterização das Sulfonas Vinílicas	33
3.4.1 Síntese da Sulfona Derivada da Trifenilamina	34
3.4.2 Síntese da Sulfona Derivada da N-octil-N,N-difenilamina	36
3.4.3 Síntese da Sulfona Derivada do N-fenilcarbazol	38
3.5 Caracterização Fotofísica dos Sulfetos e Sulfonas Vinílicas	39
3.5.1 Espectros de Absorção e Emissão de Fluorescência em solução	40
3.5.2 Solvatocromismo	43
3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	50
CAPÍTULO IV	53
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
Capítulo V	56
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	57
5.1 Materiais de Métodos	57

5.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	57
5.1.2 Cromatografia em Coluna (CC).....	57
5.1.3 Ponto de Fusão	57
5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	58
5.1.5 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV).....	58
5.1.6 Análises Fotofísicas	58
5.1.7 Solventes e Reagentes.....	58
5.2 Procedimentos Experimentais	59
5.2.1 Preparação da Difenilfosfina (41).....	59
5.2.2 Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (42).....	59
5.2.3 Preparação do (difenilfosfinoil)metil-p-toluenosulfonato (43)	60
5.2.4 Secagem do Sulfeto de Sódio.....	61
5.2.5 Preparação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto (1)	61
5.2.6 Síntese do 4-(difenilamino)benzaldeído (44).....	62
5.2.7 Síntese do 4-octil(fenilamino)benzaldeído (46)	62
5.2.8 Síntese do 4-carbazol-9-benzaldeído (47)	63
5.2.9 Procedimento Geral para Síntese dos Sulfetos Vinílicos Simétricos	64
5.2.10 Procedimento Geral para Síntese das Sulfonas Vinílicas Simétricas	66
Capítulo VI.....	69
6 REFERÊNCIAS	70
Capítulo VII.....	74
7 ANEXOS	75

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Materiais orgânicos têm sido largamente utilizados durante os anos em drogas, corantes, alimentos, e suas aplicações na indústria eletrônica eram, sobretudo, devido às características que os tornavam excelentes isolantes elétricos. Desde a descoberta dos polímeros condutores por A. G. MacDiarmid e cols.¹ a possibilidade de aplicação de compostos orgânicos na indústria optoeletrônica tornou-se alvo de grande atenção e pesquisa.² Com este crescente interesse na área de novos compostos orgânicos, diversas rotas sintéticas foram desenvolvidas para a obtenção de materiais com propriedades avançadas, dentre as quais se destacam as reações de acoplamento catalisadas por metais,³ reações de Gilch,⁴ Wessling-Zimmermann⁵ e reações de McMurry.⁶

Visando a elaboração de novos materiais orgânicos, nosso grupo de pesquisa estuda reações do tipo *Wittig*, que consiste numa metodologia afirmada para a formação de ligações C-C e design estrutural, aplicada na síntese de compostos organocalcogênicos.⁷ Metodologias baseadas em reações de *Wittig* vêm sendo bastante utilizadas para a síntese de composto altamente conjugados, como polímeros, oligômeros e moléculas de baixo peso molecular para posterior estudo de suas propriedades fotoluminescentes.⁸

¹ a) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578; b) A.G. MacDiarmid, Nobel Lecture, **2000**.

² Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng., R* **2002**, 39, 143.

³ a) Liu, Y.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Kwok, R. T. K.; Mahtab, F.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2536; b) Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5032; c) Zhang, T.; Liu, D.; Wang, Q.; Wang, R.; Ren, H.; Li, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 12969; d) Chen, S. Y.; Xu, X. J.; Liu, Y. Q.; Yu, G.; Sun, X. B.; Qiu, W. F.; Ma, Y. Q.; Zhu, D. B. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1541; e) Leslie, W.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2004**, 623.

⁴ a) Ahn, T.; Ko, S.-W.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2002**, 35, 3495; b) Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Chow, H.-L. *Polym. Int.* **2006**, 55, 938; c) Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1295.

⁵ Wessling, R. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.

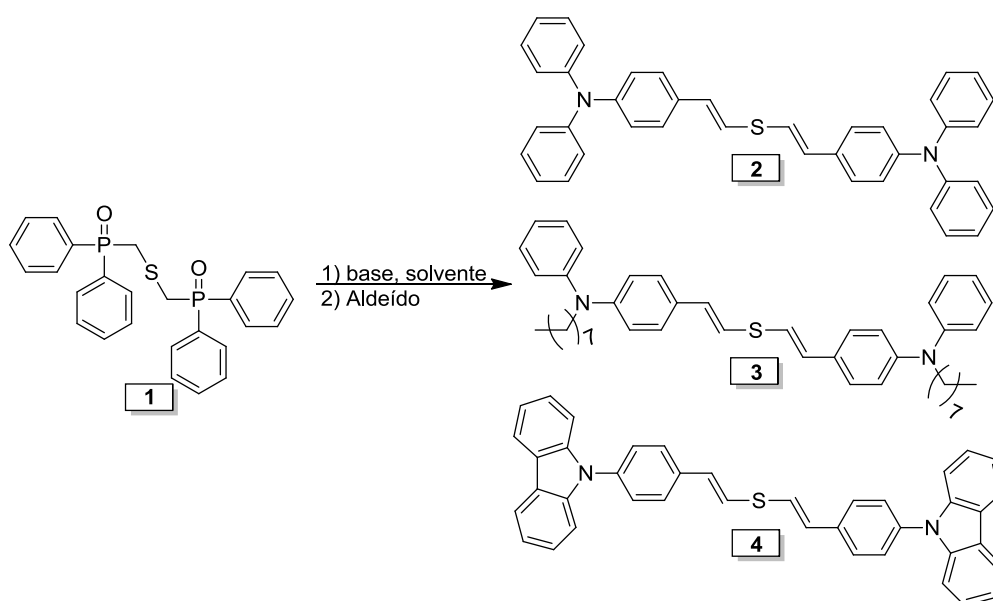
⁶ a) Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Muellen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2634; b) Chen, C.-H.; Lin, J. T.; Yeh, M.-C. P. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8564; c) Kim, S.-K.; Park, Y.-I.; Kang, I.-N.; Park, J.-W. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4670.

⁷ a) Silveira, C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R.; Braga, A. *Synthesis* **2009**, 469; b) Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935; c) Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, 61, 7712; d) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5703; e) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7517.

⁸ a) Zheng, L.; Urian, R. C.; Liu, Y.; Jen, A. K.-Y.; Pu, L. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 13; b) Liu, B.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Liu, S.-Y.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2001**, 34, 7932; c) Jin, S.-H.; Jung, J.-E.; Yeom, I.-S.; Moon, S.-B.; Koh, K.; Kim, S.-H.; Gal, Y.-S. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 895; d) Li, H.; Geng, Y.; Tong, S.; Tong, H.; Hua, R.; Su, G.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym.*

Neste contexto, e levando-se em consideração os excelentes resultados encontrados na literatura para derivados de tiofeno e estudo de suas propriedades fotofísicas,⁹ o objetivo deste trabalho é utilizar a reação de *Wittig-Horner* para síntese de novos sulfetos vinílicos fluorescentes e posteriormente, a oxidação às suas respectivas sulfonas vinílicas e estudo das propriedades fotofísicas.

Partindo-se do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** tínhamos por objetivo, através da reação de *Wittig-Horner*, a preparação de novos sulfetos vinílicos **2-4** contendo unidades trifenilamina, difenilamina e *N*-fenilcarbazol (Esquema 1).

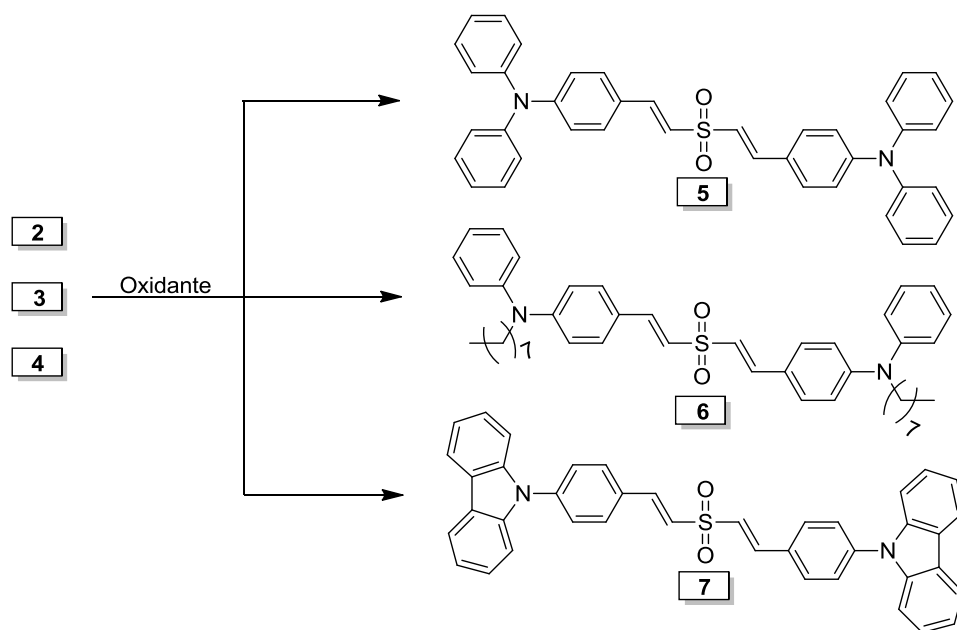


Esquema 1

Assim, através da oxidação destes sulfetos, poder-se-ia facilmente obter as respectivas sulfonas vinílicas **5-7** (Esquema 2).

Chem. **2001**, 39, 3278; e) Drury, A.; Maier, S.; R  ther, M.; Blau, W. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 485; f) Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9141; g) Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2002**, 35, 3819; h) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 303; i) Wang, F.; He, F.; Xie, Z.; Li, M.; Hanif, M.; Gu, X.; Yang, B.; Zhang, H.; Lu, P.; Ma, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 5242.

⁹ a) Pancharukhi, S. I.; Belavagi, N.; Rabinal, M. H.; Khazi, I. A. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 1515; b) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Sabatini, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 27; c) Ku, S.-Y.; Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Yang, S.-W.; Tsai, T.-C.; Wong, K.-T.; Chen, Y.-H.; Wu, C.-I. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 773; d) Shen, P.; Ding, T.; Huang, H.; Zhao, B.; Tan, S. *Synth. Met.* **2010**, 160, 1291; e) Martínez, F.; Neculqueo, G.; Vásquez, S. O.; Letelier, R.; Garland, M. T.; Iba  ez, A.; Bern  de, J. C. *J. Mol. Struct.* **2010**, 973, 56.



Esquema 2

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

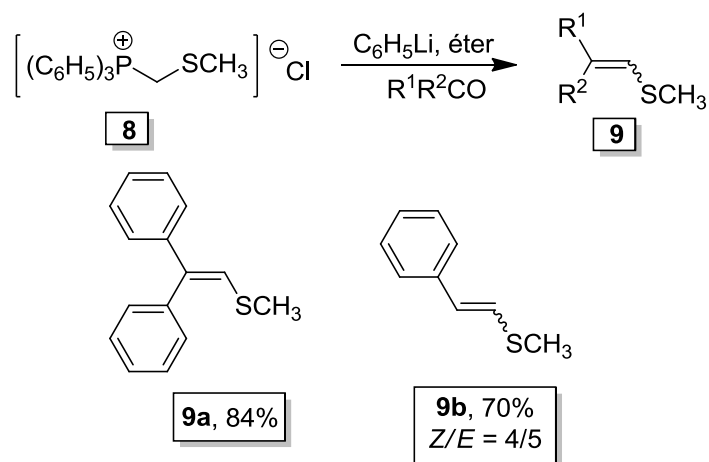
Dentre os métodos para a síntese de organocalcogênios vinílicos descritos,¹⁰ reações do tipo *Wittig* e *Wittig-Horner* através da reação de tiofosforanas, tiofosfinóxidos ou tiofosfanatos e compostos carbonílicos destacam-se, sobretudo, pela facilidade na formação de olefinas altamente substituídas.

Neste capítulo, serão revisados os métodos de síntese de sulfetos vinílicos via reação de *Wittig* e *Wittig-Horner* e sua utilização para a síntese de alguns compostos com propriedades fotoluminescentes.

2.1 Síntese de Sulfetos Vinílicos

2.1.1 Reações de Wittig na Síntese de Sulfetos Vinílicos

A utilização de sais de fosfônio para obtenção de sulfetos vinílicos foi primeiramente descrita por *Wittig* e *Schlosser*, em 1961.¹¹ Pela reação dos sais de α -metiltio fosfônio **8** e fenil-lítio, seguida da adição do composto carbonílico (Esquema 3) eram gerados os sulfetos vinílicos **9** com bons rendimentos, no entanto, **9b**, no entanto, foi obtido com baixa diastereosseletividade.

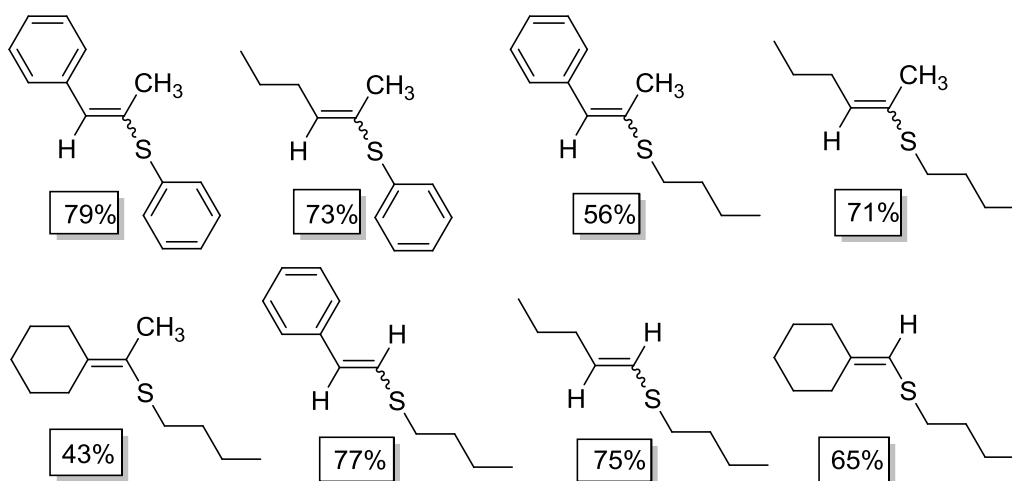
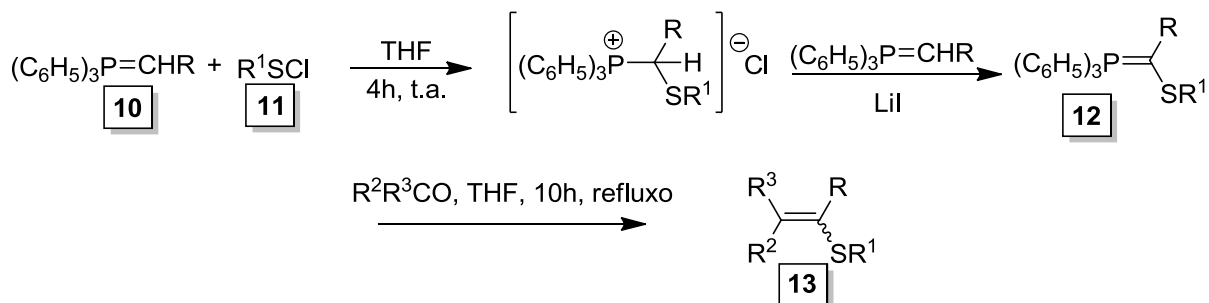


Esquema 3

¹⁰ a) Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 769; b) Reddy, V.; Swapna, K.; Kumar, A.; Rao, K. *Synlett* **2009**, 2783; c) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N.; Srinivas, B.; Rao, K. *Synlett* **2006**, 3495; d) Zeni, G.; Lütke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1032;

¹¹ Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1373.

Em 1968, *Mukaiyama e cols.*¹² descreveram uma variação desta metodologia baseada na obtenção da tiosforana **12** a partir da fosforana **10** e cloreto de fenilsulfenila **11** (Esquema 4). A reação posterior com aldeídos e cetonas levou aos correspondentes sulfetos vinílicos **13**.

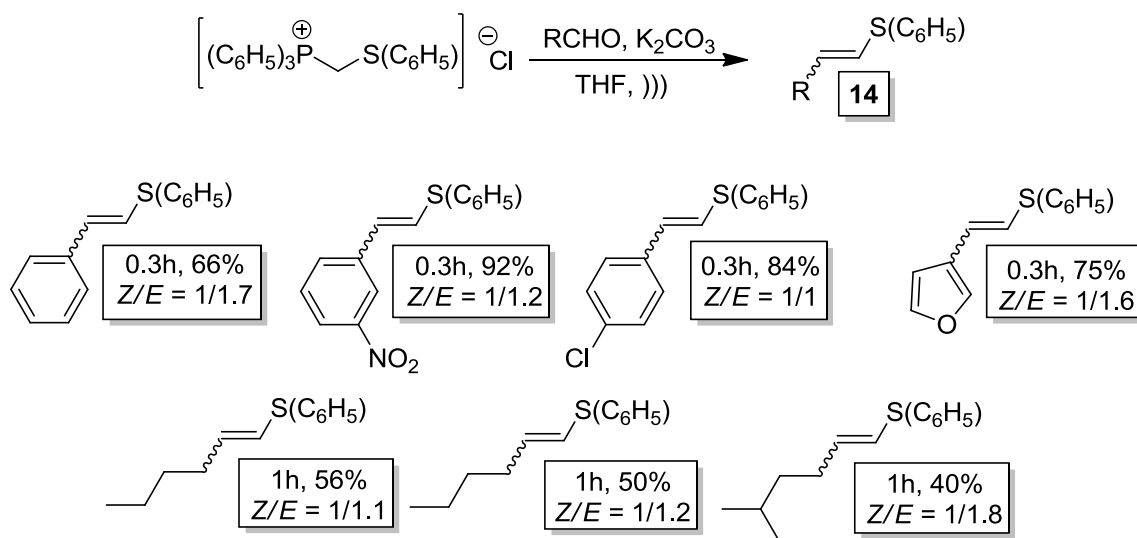


Esquema 4

A síntese de sulfetos vinílicos por técnicas de sonicação foi demonstrada por *Silveira e cols.*¹³ utilizando K_2CO_3 como base, em curtos tempos reacionais e procedimentos experimentais bastante simples. Os sulfetos foram obtidos, preferencialmente, com configuração *E* (Esquema 5).

¹² Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3787.

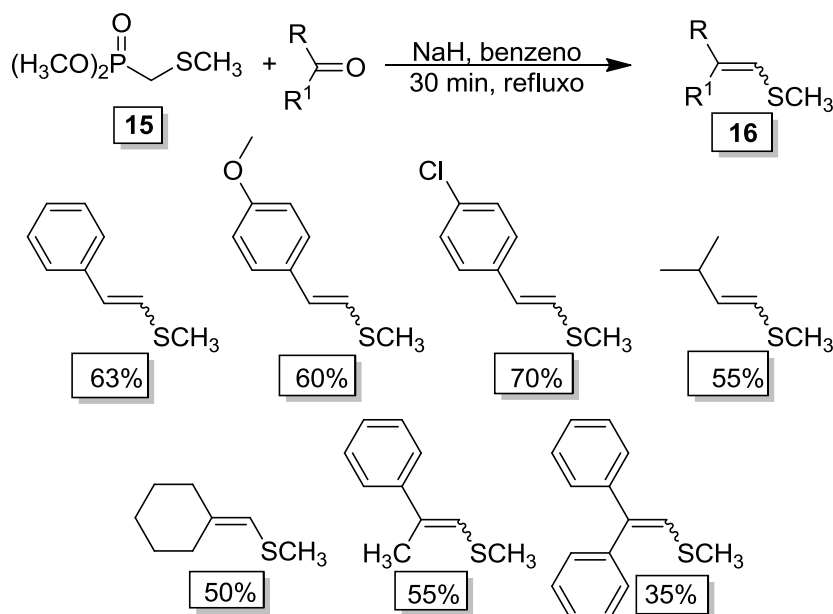
¹³ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 26, 492.



Esquema 5

2.1.2 Reações de Wittig-Horner na Síntese de Sulfetos Vinílicos

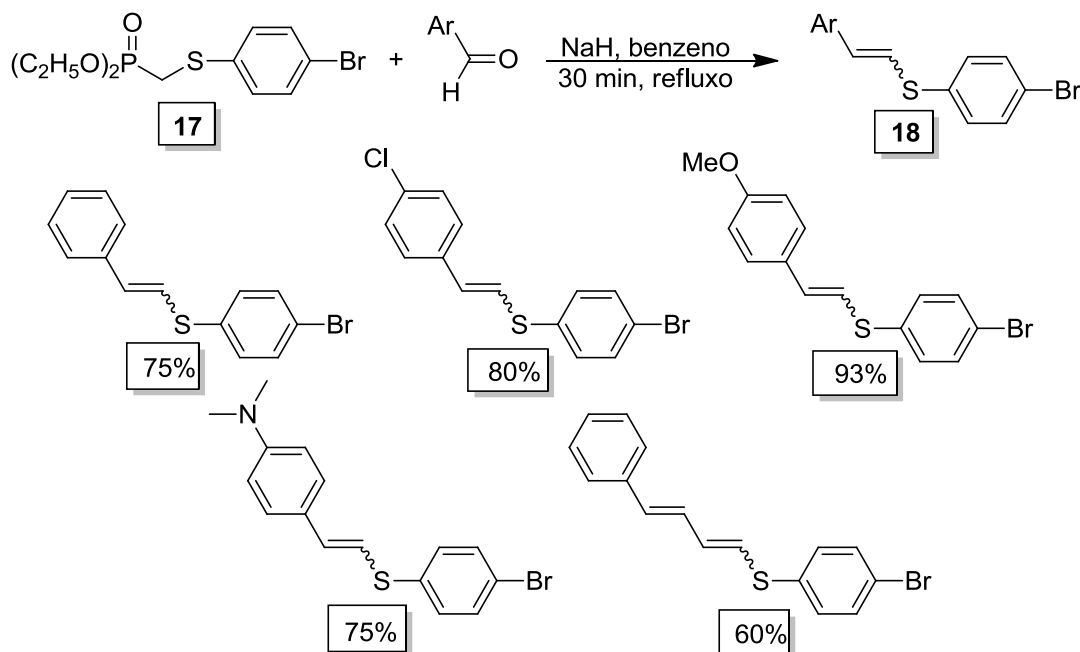
A reação de *Wittig-Horner* foi utilizada na preparação de sulfetos vinílicos **16**, obtendo-se os produtos preferencialmente com configuração *E*, a partir do ânion gerado do dimetil(metilmetil) fosfonato **15** com NaH e posterior reação com aldeídos e cetonas (Esquema 6).¹⁴



Esquema 6

¹⁴ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.

Esta mesma reação foi realizada posteriormente pelos autores com o fosfonato **17**. Entretanto, neste caso, a reação ocorreu apenas com aldeídos aromáticos (Esquema 7).¹⁵

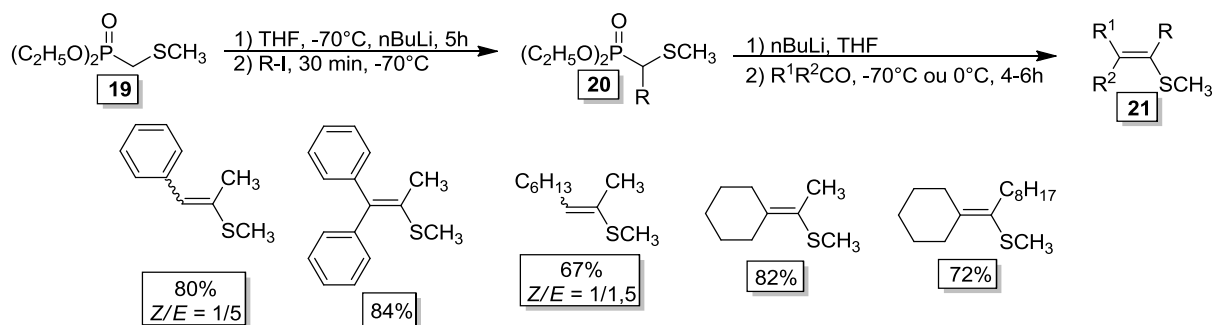


Esquema 7

Olefinas tetrassubstituídas foram obtidas através de uma reação semelhante por Corey e Shulman.¹⁶ Inicialmente, a reação envolve a alquilação do ânion derivado de **19** através da reação com *n*-BuLi e um iodeto alquílico. O posterior tratamento do fosfonato **20** com *n*-BuLi e um aldeído ou cetona permite a formação dos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **21** de configuração preferencial *E* (Esquema 8).

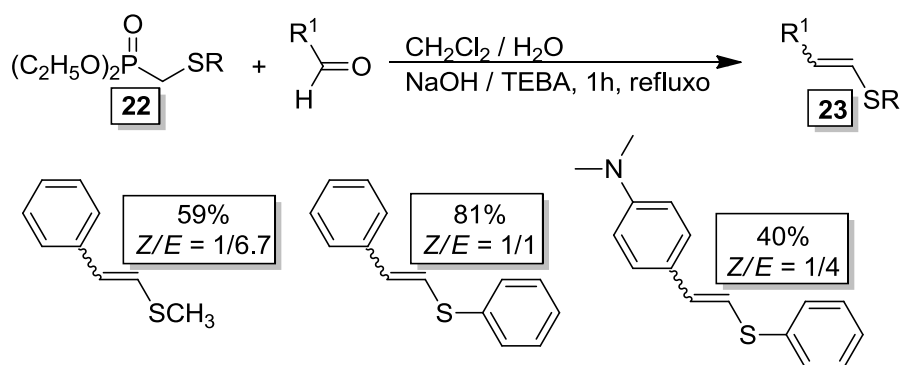
¹⁵ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.

¹⁶ Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 777.



Esquema 8

Condições de transferência de fase também são aplicadas às reações do tipo *Wittig-Horner*. Mikolajczyk e cols.¹⁷ obtiveram sulfetos vinílicos **23** de configuração *E* preferencial, a partir do fosfonato **22** (Esquema 9). Entretanto, esta reação leva a formação dos produtos apenas a partir de aldeídos aromáticos, uma vez que cetonas e aldeídos alifáticos podem sofrer enolização.¹⁸



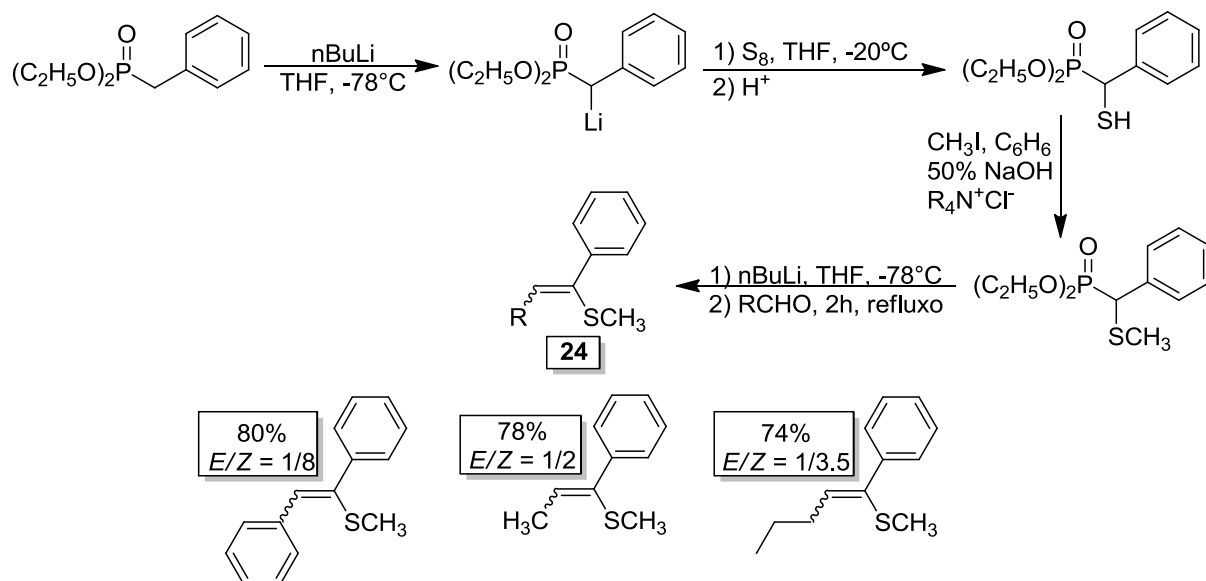
Esquema 9

Em 1979, Mikolajczyk e cols.,¹⁹ descreveram uma metodologia complementar que permite a obtenção de sulfetos vinílicos do tipo **24**, com um grupamento fenila na posição α ao átomo de enxofre (Esquema 10).

¹⁷ Mikolajczyk, M.; Grzejszak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.

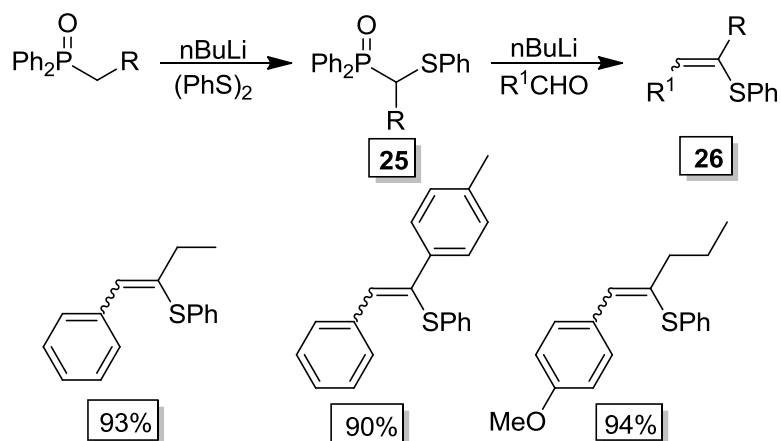
¹⁸ Brocksom, T. J.; Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. S. *Synthesis* **1975**, 396.

¹⁹ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chefczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2967.



Esquema 10

Blatcher e cols.²⁰ descreveram a preparação de sulfetos vinílicos **26** através da reação entre o difenilfosfinóxido **25**, $n-BuLi$ e aldeídos (Esquema 11).

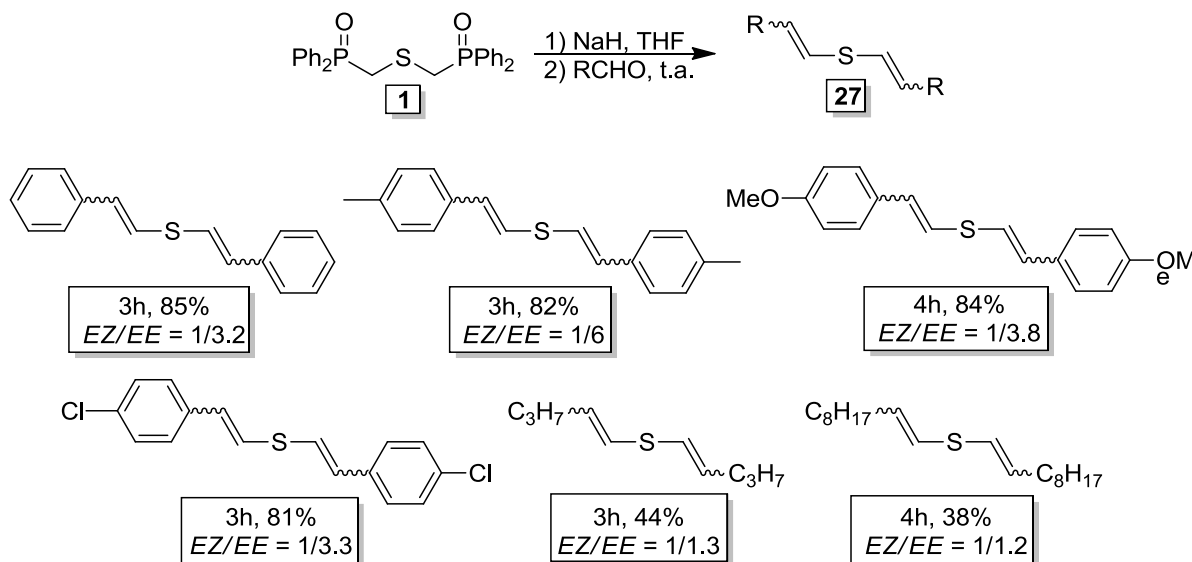


Esquema 11

Em 2005, foi descrita a preparação de sulfetos bis-vinílicos **27** de configuração E/E , preferencialmente, empregando como material de partida o

²⁰ Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. J. *Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 547.

bis[(difenilfosfinoil)metil] sulfeto **1**, em condições de reação do tipo Wittig-Horner (Esquema 12).²¹



Esquema 12

2.2 Breve Introdução sobre Luminescência

Luminescência é a emissão de luz por qualquer substância, e ocorre a partir de um estado eletrônico excitado. É formalmente dividida em duas categorias – fluorescência e fosforescência – dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência ocorre pela transferência de energia entre estados de mesma multiplicidade de spin (elétrons antiparalelos), sem envolver variação de spin eletrônico. Conseqüentemente, o retorno dos elétrons para o estado fundamental a partir de um estado excitado, ocorre rapidamente pela emissão de luz e transições não radioativas. A fosforescência ocorre entre estados de diferentes multiplicidades (elétrons paralelos), e o retorno dos elétrons para o estado fundamental passa pela inversão destes elétrons, sendo um processo mais lento.²²

A fluorescência acontece tipicamente a partir de moléculas aromáticas e altamente conjugadas através da troca de energia entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO. Dentre as diversas transições eletrônicas possíveis, as principais e

²¹ Guadagnin, R. C. *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2005**.

²² Lacowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3.ed. New York: Kluwer Academic, **2006**.

de maior interesse para a química orgânica ocorrem entre os orbitais $\pi \leftrightarrow \pi^*$ e orbitais $n \leftrightarrow \pi^*$ onde elétrons π e não-ligantes absorvem radiação para ir a um estado de maior energia²³. Na Figura 1, exemplos de diversos compostos orgânicos fluorescentes bastante conhecidos.

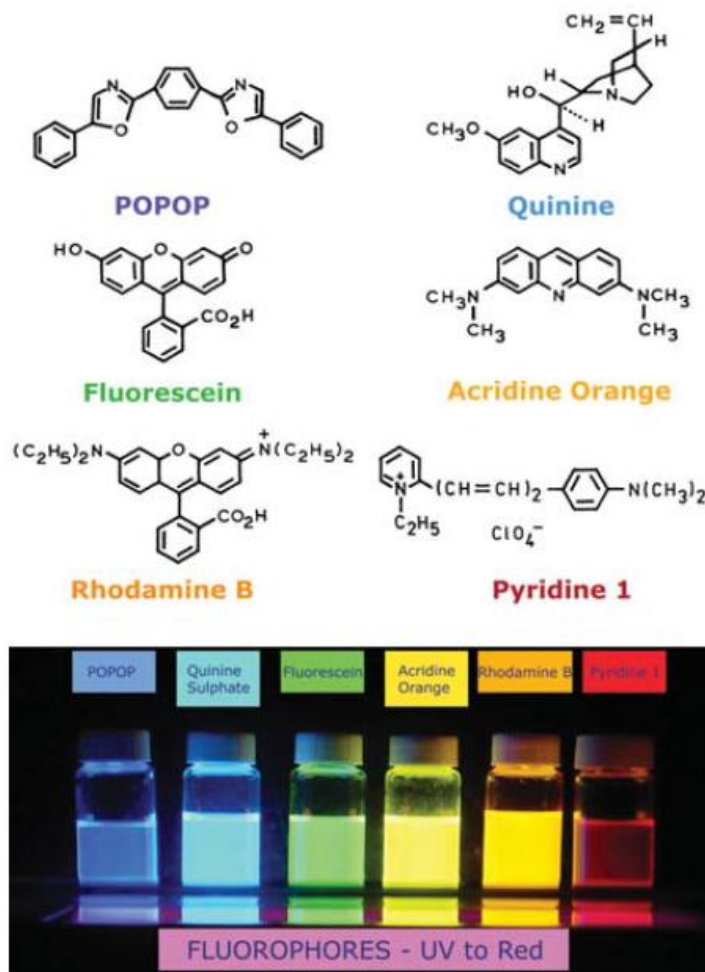


Figura 1 Estruturas de substâncias fluorescentes típicas.²²

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são usualmente ilustrados pelo diagrama de Jablonski, sendo frequentemente utilizados como ponto de partida para discutir absorção e emissão de luz. Estes diagramas são nomeados em homenagem ao Prof. Alexander Jablonski e utilizados para ilustrar diversos processos moleculares que ocorrem entre os estados excitados. Um diagrama típico é mostrado na Figura 2.

²³ a) Sworakowski, J.; Ulaski, J. *Annu. Rep., Sec. C* **2003**, 99, 87; b) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VHC, **2002**; c) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, **1995**; d) Wiethaus, G. *Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear* (Dissertação de Mestrado) Porto Alegre, **2010**.

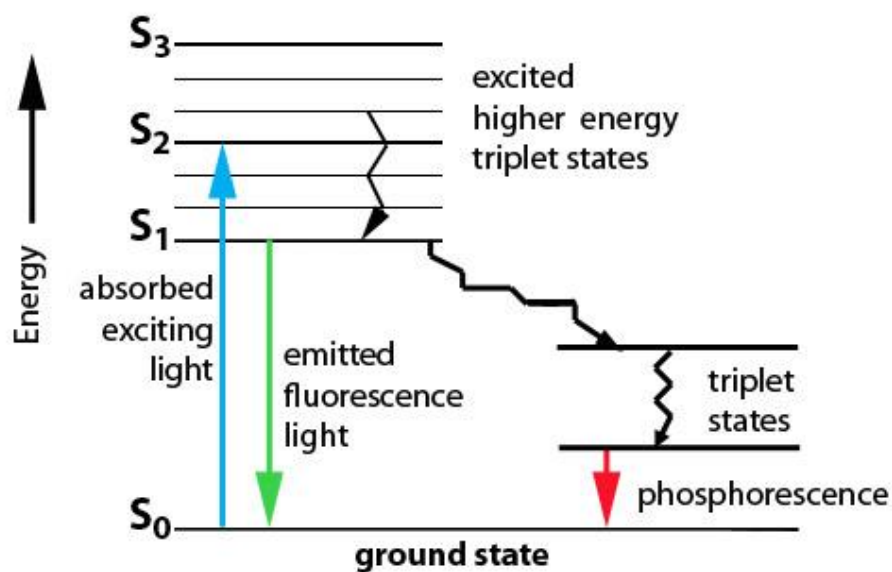


Figura 2 Uma forma de diagrama de Jablonski.²²

Na Figura 2, S₀, S₁, S₂ e S₃ são chamados de singletos. Essa denominação refere-se à conservação de spin dos elétrons durante os processos de absorção e emissão de energia. Elétrons no estado fundamental S₀ absorvem energia e são instantaneamente promovidos para níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados S₁, S₂ e S₃. A partir dos níveis de maior energia a fluorescência ocorre devido ao retorno dos elétrons ao estado fundamental S₀ com emissão de toda ou parte da radiação absorvida. As transições observadas decorrem, frequentemente, em torno de 10⁹ s⁻¹. Transições não-radioativas podem levar a estados energéticos denominados estado tripleto, que ocorrem pela inversão de spin dos elétrons durante as transições eletrônicas, com isso o retorno dos elétrons ao estado fundamental é mais lento e o processo conhecido como fosforescência.

2.3 Reações de Wittig-Horner na Síntese de Compostos Fotoluminescentes

No ano 2000, MacDiarmid, Heeger e Shirakawa ganharam o prêmio Nobel por seus estudos com polímeros π -conjugados.²⁴ Desde então, um crescente número de trabalhos vem sendo realizado para síntese, caracterização e aplicação destes extraordinários materiais. Suas principais vantagens em relação aos compostos inorgânicos são a facilidade de processamento e a alteração de suas propriedades por meio de simples modificação química, obtendo-se materiais funcionais com uma grande variedade e de interessantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.^{2,25}

Entre os muitos métodos para a formação de novas ligações C-C, reações do tipo *Wittig* se destacam pela eficiência. Reações de *Wittig* são descritas em diversos trabalhos como excelente método pra obtenção de compostos altamente conjugados e com interessantes propriedades fotofísicas.^{5,26} Reações de *Wittig-Horner* também são aplicadas com grande eficiência na síntese de materiais com propriedades avançadas. A seguir, são descritos alguns compostos obtidos através dessa metodologia.

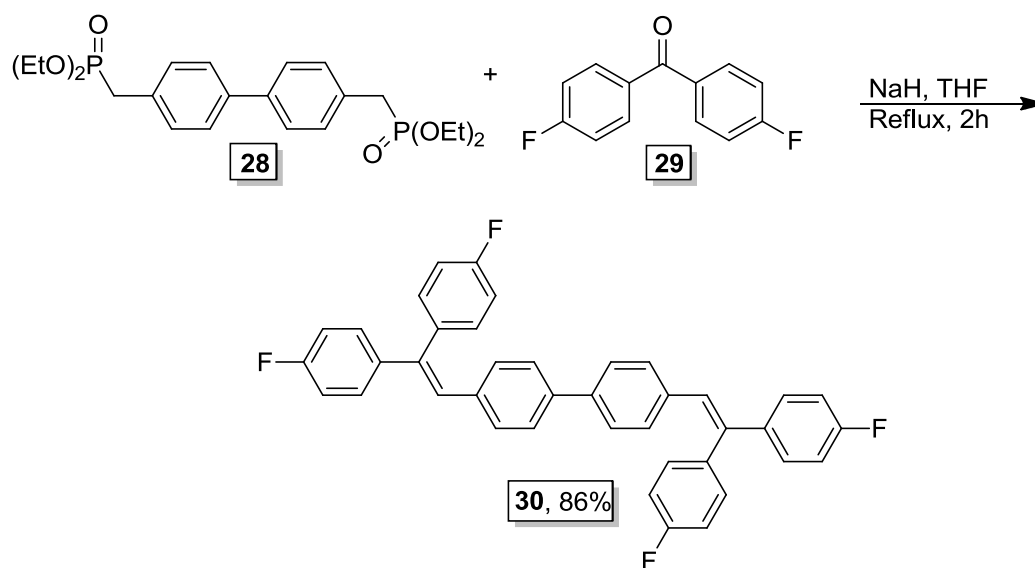
Em 2007, S.Y. Chai e cols. obtiveram um novo di-estirilareno fluorado **30** através da reação de Wittig-Horner utilizando o fosfonato **28** e a cetona **29** (Esquema 13). As propriedades eletroluminescentes para um OLED deste composto foram estudadas, obtendo-se um dispositivo OLED com emissão de azul puro em torno de 454 nm.²⁷

²⁴ a) Heeger, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2591; b) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2581; c) Shirakawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.

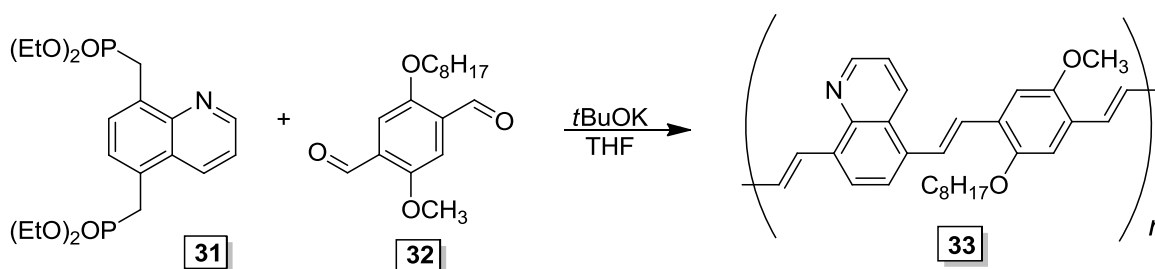
²⁵ a) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605; b) Sheats, J. R.; Barbara, P. F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 191; c) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, 55, 572.

²⁶ a) Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C.-S.; Kwong, H.-L.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1208; b) Zou, Y.; Tan, S.; Yuan, Z.; Yu, Z. *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 3561; c) Jaballah, N.; Chemli, M.; Hriz, K.; Fave, J.-L.; Jouini, M.; Majdoub, M. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 78; d) Qiao, Z.; Xu, Y.; Lin, S.; Peng, J.; Cao, D. *Synth. Met.* **2010**, 160, 1544; e) Xu, B.; Chi, Z.; Li, X.; Li, H.; Zhou, W.; Zhang, X.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 433.

²⁷ Chai, S.-Y.; Bie, G.-J.; Li, T.-L.; Li, W.-L.; Chen, Z.-Q.; Liu, B. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 1330.



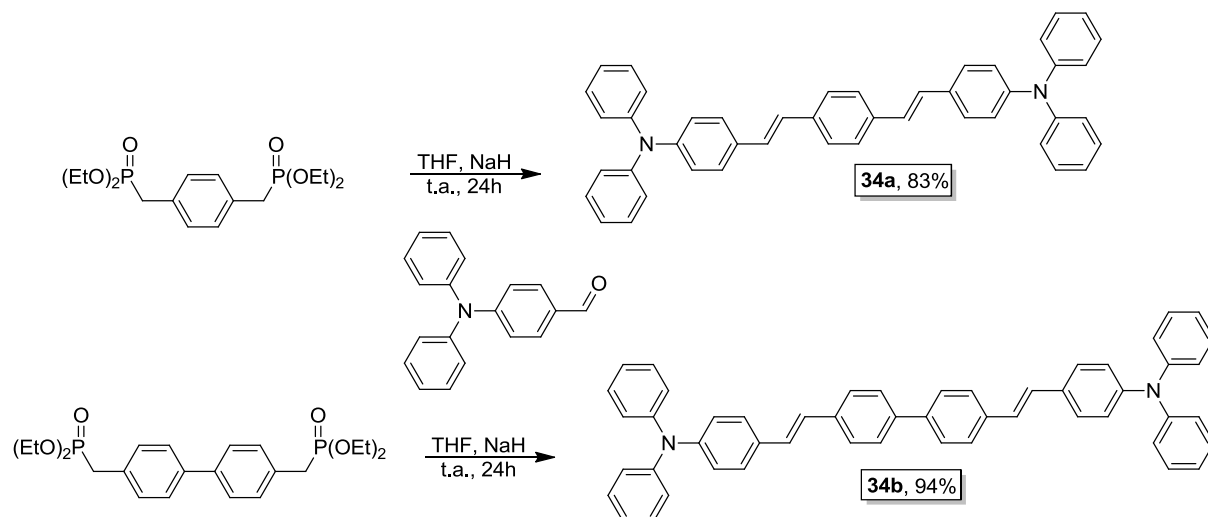
Um novo copolímero contendo unidades 5,8-quinolina e fluorescência na região vermelha foi sintetizado por Liu e cols.²⁸ utilizando a reação de *Wittig-Horner* para a polimerização do fosfonato **31** e do dialdeído **32** (Esquema 14). O polímero obtido apresenta boa estabilidade térmica e excelente solubilidade em solventes orgânicos comuns, com os máximos de emissão em solução e filme finos de, respectivamente, 571 e 629 nm.



Park e Cols.²⁹ descreveram a síntese de novas difenil benzenoaminas **34**, obtidos através da reação entre difosfonatos e 4-(difenilamina)benzaldeído (Esquema 15). Os compostos obtidos foram utilizados como material dopante em *OLED's* apresentando grande eficiência.

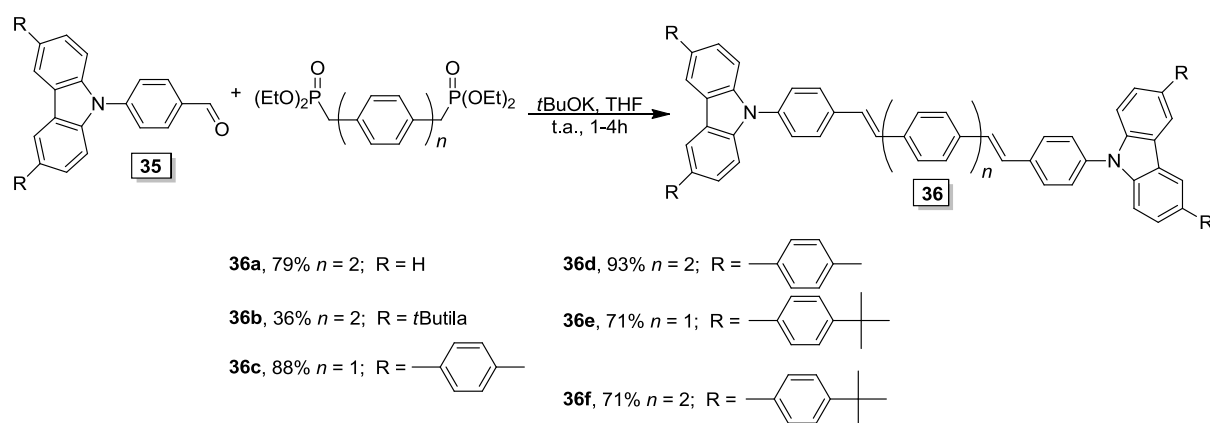
²⁸ Liu, Z.; Zhang, J.; Qiu, Y.; Qin, L.; Zhang, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1960.

²⁹ Park, J.-W.; Lee, S.-E.; Park, H.-C.; Chung, T.-G.; Seo, H.-J. *Mater. Sci. Eng., C* **2004**, 24, 103.



Esquema 15

Em 2009, *Zhang e cols.* descreveram a síntese de derivados carbazol, partindo de *N*-carbazol benzaldeídos **35** e 4,4'-bis[(di-etoxi)fosforil]metilbifenil.³⁰ Os compostos **36** foram obtidos com rendimentos de 36 a 93% e possuindo, além de alta estabilidade térmica, alta eficiência quântica (Esquema 16).

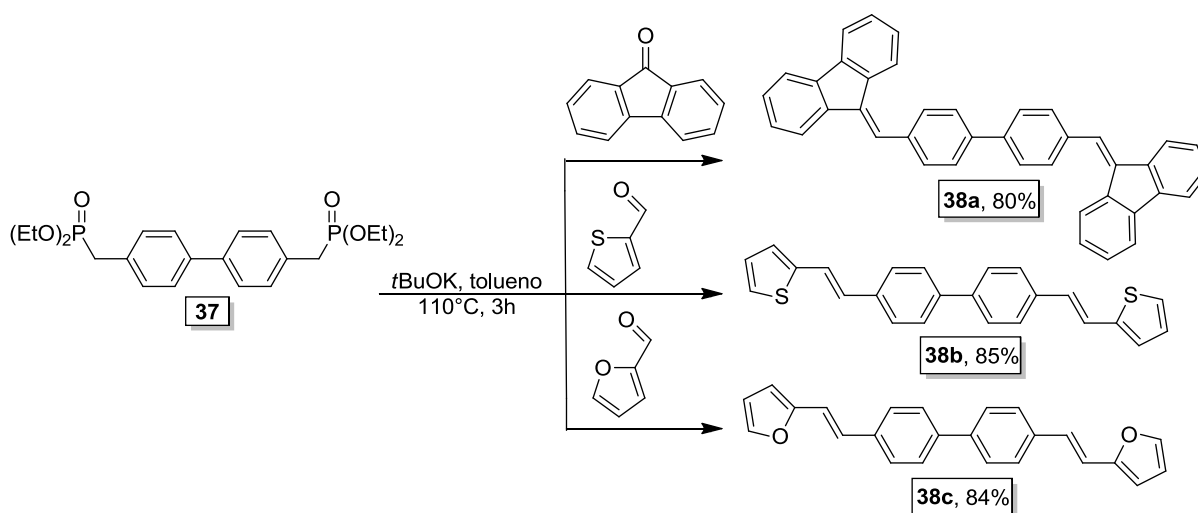


Esquema 16

Os autores observaram que, para estes derivados de carbazol, os substituintes não causaram mudanças notáveis nos valores de emissão e que os valores de emissão foram maiores para os compostos contendo $n = 1$ no centro da estrutura.

³⁰ Zhang, X.; Chi, Z.; Yang, Z.; Chen, M.; Xu, B.; Zhou, L.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Opt. Mater.* **2009**, 32, 94.

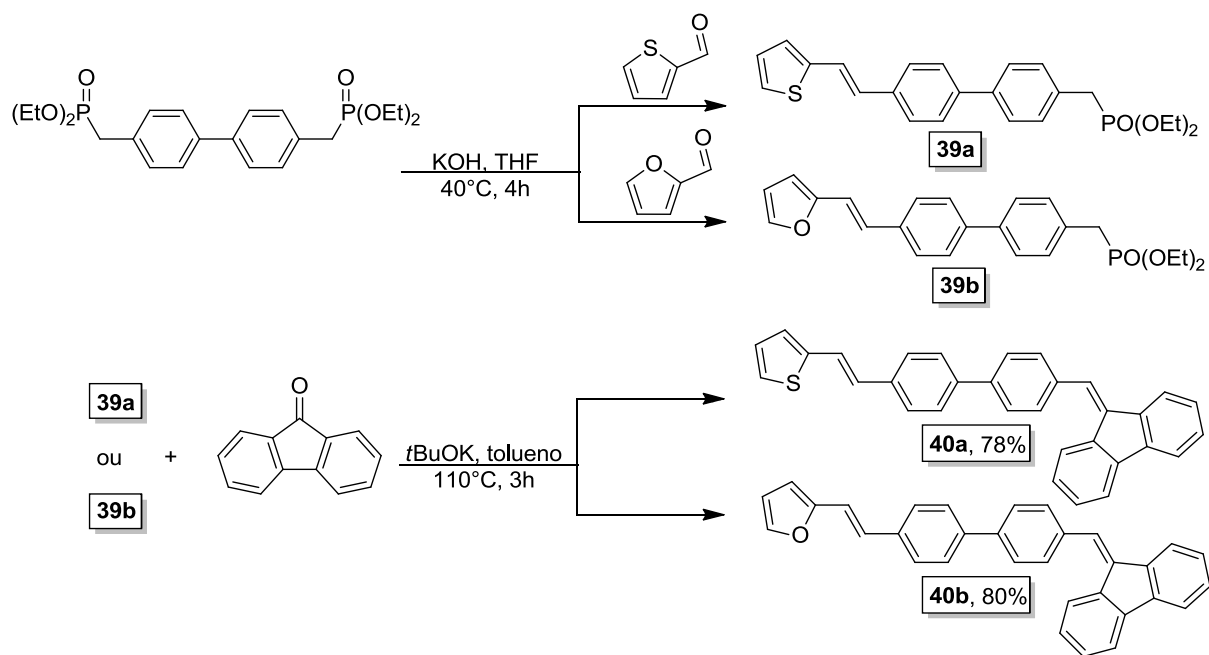
Li e cols., em 2004, descreveram a síntese de novos derivados simétricos e assimétricos altamente conjugados de fluoreno, tiofeno e furano, através da reação de *Wittig-Horner* do 4,4' bis[(dietoxofosforil)metil]bifenil **37** com aldeídos e cetonas.³¹ Quando a reação foi realizada com 2 equivalentes de aldeído ou cetona, foram obtidos os compostos simétricos **38** (Esquema 17).



Esquema 17

Realizando a reação com um equivalente de composto carbonílico, foram obtidos os fosfonatos **39**, com isso uma nova reação de *Wittig-Horner* com compostos carbonílicos diferentes possibilitou a síntese de compostos π -conjugados não-assimétricos **40** (Esquema 18).

³¹ Li, W.; Wang, Z.; Lu, P. *Opt. Mater.* **2004**, 26, 243.



Esquema 18

CAPÍTULO III

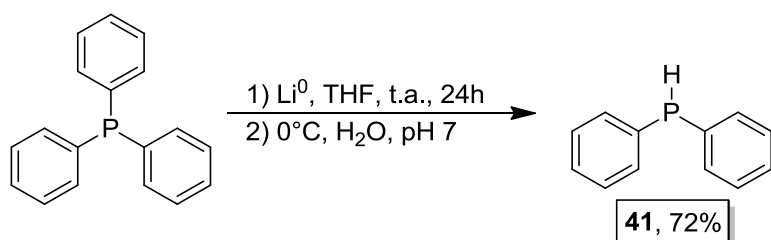
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas dos sulfetos e sulfonas vinílicas, obtidos através da reação de *Wittig-Horner*.

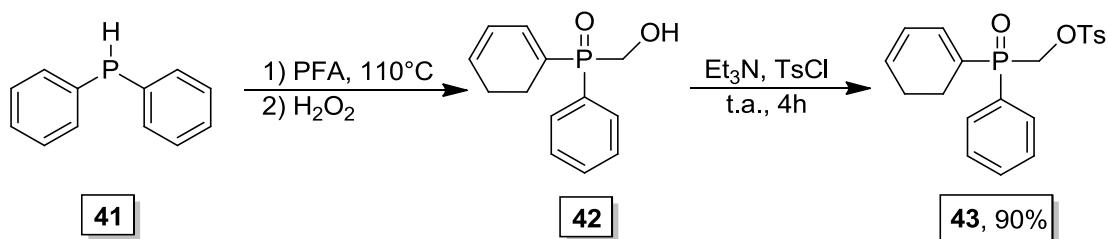
3.1 Síntese do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto

A preparação do material de partida para a síntese dos sulfetos vinílicos foi realizada a partir de trifenilfosfina e lítio metálico em THF (Esquema 19). Após extração e destilação obteve-se a difenilfosfina **41** com 72% de rendimento.



Esquema 19

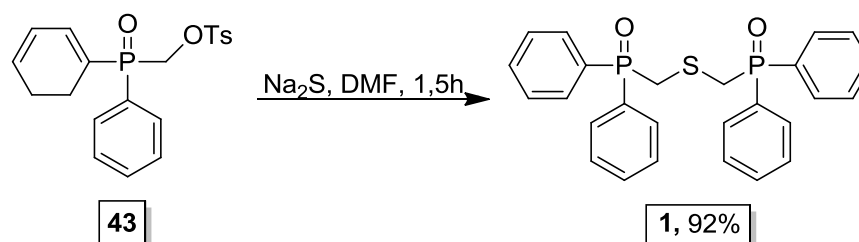
Na próxima etapa, a difenilfosfina **41** é convertida para (difenilfosfinoil) metanol **42** pela simples reação com paraformaldeído (PFA), com 78% de rendimento. O derivado tosilado do composto **42** é facilmente preparado³² (Esquema 20), obtendo-se rendimento de 90%.



Esquema 20

A síntese do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** foi realizada pelo tratamento do tosilado **43** com Na_2S em DMF, com 92% de rendimento (Esquema 21).³²

³² Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.



Esquema 21

Os detalhes de cada uma das etapas para a obtenção do bisfosfinóxido **1**, bem como para a síntese dos aldeídos utilizados nesse trabalho encontram-se no Capítulo V junto com os demais procedimentos experimentais.

3.2 Mecanismo da Reação de Wittig-Horner

A reação de *Wittig*, bem como as respectivas reações de *Wittig-Horner* e *Horner-Wadsworth-Emmons* estão entre os métodos mais importantes para a formação de ligações C=C. Estas reações possibilitam uma grande variedade de alterações estruturais e a obtenção de compostos altamente conjugados, através do aumento da cadeia carbônica e inserção de duplas ligações com posição muito bem definidas.

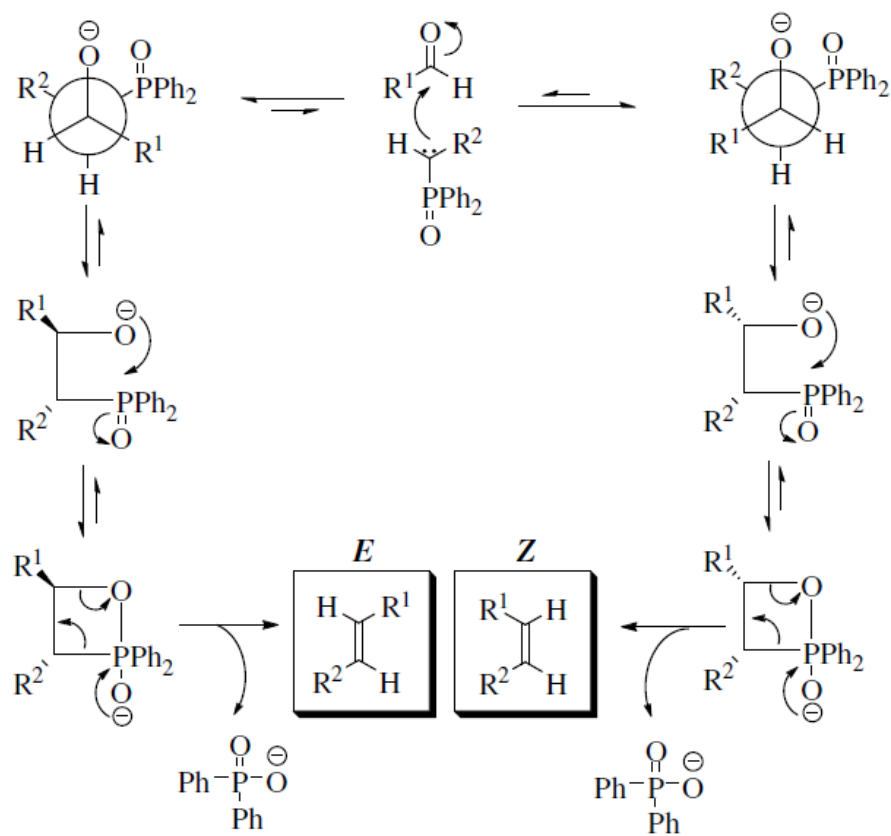
A reação de *Wittig-Horner*³³ foi relatada em 1959 descrevendo a reação de aldeídos e cetonas com óxidos de alquinildifenilfosfato. O mecanismo da reação de *Wittig-Horner* (Esquema 22) começa com a desprotonação do fosfinóxido fornecendo um carbânion. Segue-se a adição nucleofílica do carbânion no composto carbonílico produzindo adutos *cis* e *trans* que rapidamente formam um sistema cíclico instável de quatro membros que reagem espontaneamente, eliminando o óxido de difenilfosfina, para formar o alceno *cis* (produto cinético) e/ou o alceno *trans* (produto termodinâmico).

A reação de *Wittig-Horner* é usualmente (*E*)-seletiva³⁴ e isso se deve, principalmente, ao fato da adição do fosfinóxido ao grupo carbonílico ser reversível.

³³ a) Kolodiaznyi, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis* Wiley-VCH. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto **1999**; b) Cadogan, J. I. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* Academic Press INC. London **1979**; c) Kurti L.; Czakó B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier, **2005**.

³⁴ Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 241.

Esta reversibilidade, somada ao fato da eliminação mais rápida pelo aduto *anti*, promove a formação seletiva do produto *E*.



Esquema 22

3.3 Síntese e Caracterização dos Sulfetos Vinílicos

A síntese de sulfetos vinílicos simétricos foi amplamente trabalhada em nosso grupo de pesquisa, sendo que as condições reacionais aqui utilizadas são baseadas nesses trabalhos.^{21,35} Partindo da reação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** com NaH em THF e posterior adição dos aldeídos obteve-se, através da reação de Wittig-Horner, três novos sulfetos vinílicos simétricos.

O rápido desenvolvimento na área de materiais orgânicos foto- e eletroluminescentes tem progredido, não somente pelas grandes vantagens na utilização desses compostos em relação aos materiais inorgânicos, mas também pelo grande interesse no estudo de suas propriedades, facilmente alteradas através de modificações químicas simples. A utilização de certas classes de compostos como carbazol, difenilamina e trifenilamina vem sendo cada vez mais explorada para aplicação em dispositivos eletroluminescentes, apresentando resultados muito interessantes. Com isso, surgiu nosso interesse em sintetizar e investigar as propriedades fotoluminescentes de sulfetos vinílicos π -conjugados, contendo em sua estrutura unidades carbazol, difenil- e trifenilamina.

3.3.1 Síntese do Sulfeto Derivado da Trifenilamina

Unidades trifenilamina e difenilamina são muito bem conhecidas, sobretudo pela sua capacidade de doação de elétrons e transporte de cargas.³⁶ Seus derivados são amplamente investigados e aplicados em diversos materiais optoeletrônicos, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs),³⁷ transistores orgânicos,³⁸ materiais não-lineares³⁹ e xerografia.⁴⁰

³⁵ Bassaco, M. *Síntese de Novos Sulfetos Vinílicos e Estudo de suas Propriedades Fluorescentes* (Dissertação de Mestrado) Santa Maria, **2011**.

³⁶ Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 442.

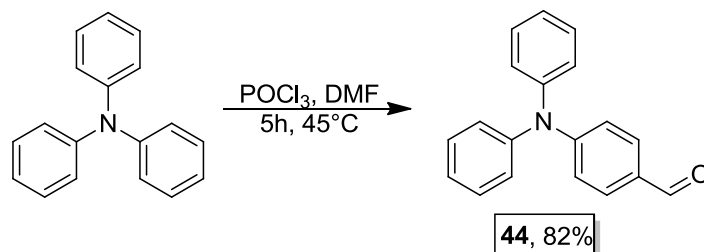
³⁷ a) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1; b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 75.

³⁸ a) Song, Y.; Di, C.; Yang, X.; Li, S.; Xu, W.; Liu, Y.; Yang, L.; Shuai, Z.; Zhang, D.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15940; b) Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2584; c) Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 966.

³⁹ a) Bordeau, G.; Lartia, R.; Metge, G.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Teulade-Fichou, M.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16836; b) Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Lu, Z.; Twieg, R.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E.; Goodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11840.

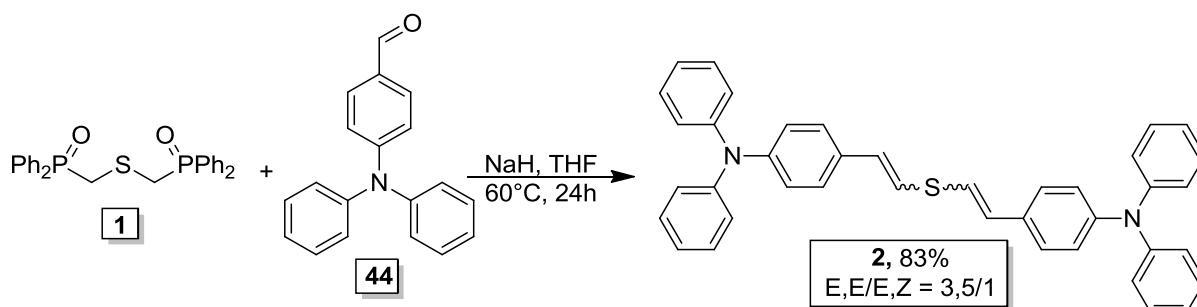
⁴⁰ a) Stolka, M.; Yanus, J. F.; Pai, D. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4707; b) Borsenberger, P. M.; Weiss, D.S. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.

Para a síntese dos sulfetos vinílicos derivados de trifetilamina, primeiramente, preparou-se o respectivo aldeído via reação de *Vilsmeier-Haack*, obtendo-se o intermediário **44** (Esquema 23).⁴¹



Esquema 23

Assim, pode-se obter o sulfeto vinílico simétrico **2** contendo em sua estrutura duas unidades trifetilamina. A reação foi realizada utilizando dois equivalentes de aldeído **44** para um equivalente de bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** em THF, com excesso de NaH (Esquema 24), obtendo-se rendimento de 83%.



Esquema 24

A utilização da metodologia de *Wittig-Horner* para síntese de sulfetos vinílicos levou a formação de uma mistura de isômeros *E/Z*, neste caso produtos finais com isomeria *E,E* e *E,Z*, com formação preferencial do produto *E,E* (termodinâmico). A seguir o espectro de RMN ¹H utilizado para confirmar a estrutura e determinar a relação diastereoisomérica.

⁴¹ Lee, T. H.; Tong, K. L.; So, S. K.; Leung, L. M. *Synth. Met.* **2005**, 155, 116.

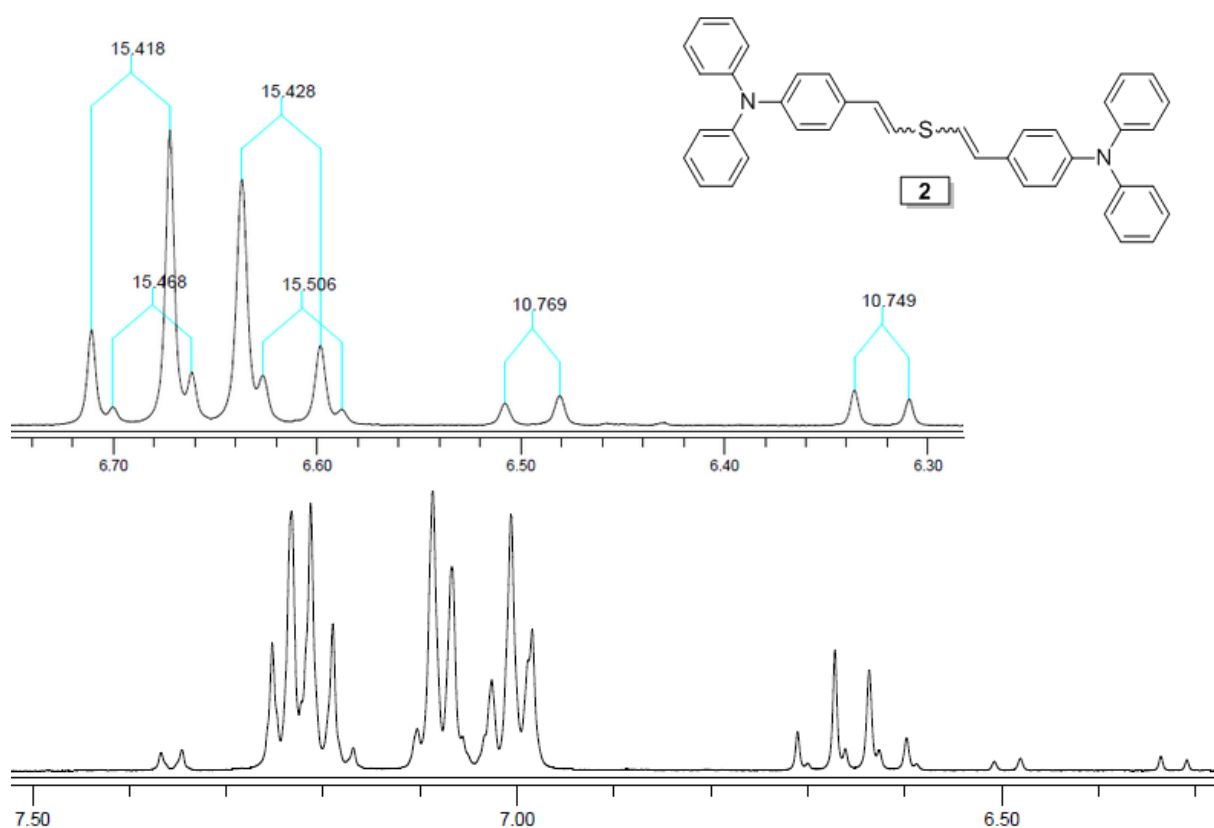


Figura 3 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **2**, em CDCl_3 .

Como se pode observar pelo espectro RMN ^1H do composto **2**, este apresenta entre 7,0 – 7,35 ppm os dubletos e tripletos referente aos acoplamentos dos hidrogênios dos anéis aromáticos, com os deslocamentos localizados em campo baixo pertencentes aos hidrogênios aromáticos mais próximos a dupla ligação. Observa-se, também, dois dubletos centrados em 6,69 e 6,61 ppm e com constantes de acoplamento de 15,4 Hz referentes aos hidrogênios vinílicos do produto principal, o isômero *E/E*. Na expansão podemos observar também mais quatro dubletos referentes ao isômero *E/Z*. Dois dubletos centrados em 6,73 e 6,66 ppm com constantes de acoplamento de 15,5 Hz do hidrogênio de configuração *E* e mais dois dubletos, com constante de acoplamento de 10,7 Hz e centrados em 6,49 e 6,33 ppm, característicos do hidrogênio de configuração *Z*.

A relação diastereoisomérica *E,E/E,Z* encontrada foi de 3,5/1. Esta foi calculada através da relação entre as integrais relativas dos dubletos do isômero *E,E* e *E,Z*. Na Figura 4 pode-se observar as integrais utilizadas para chegar à relação diastereoisomérica encontrada.

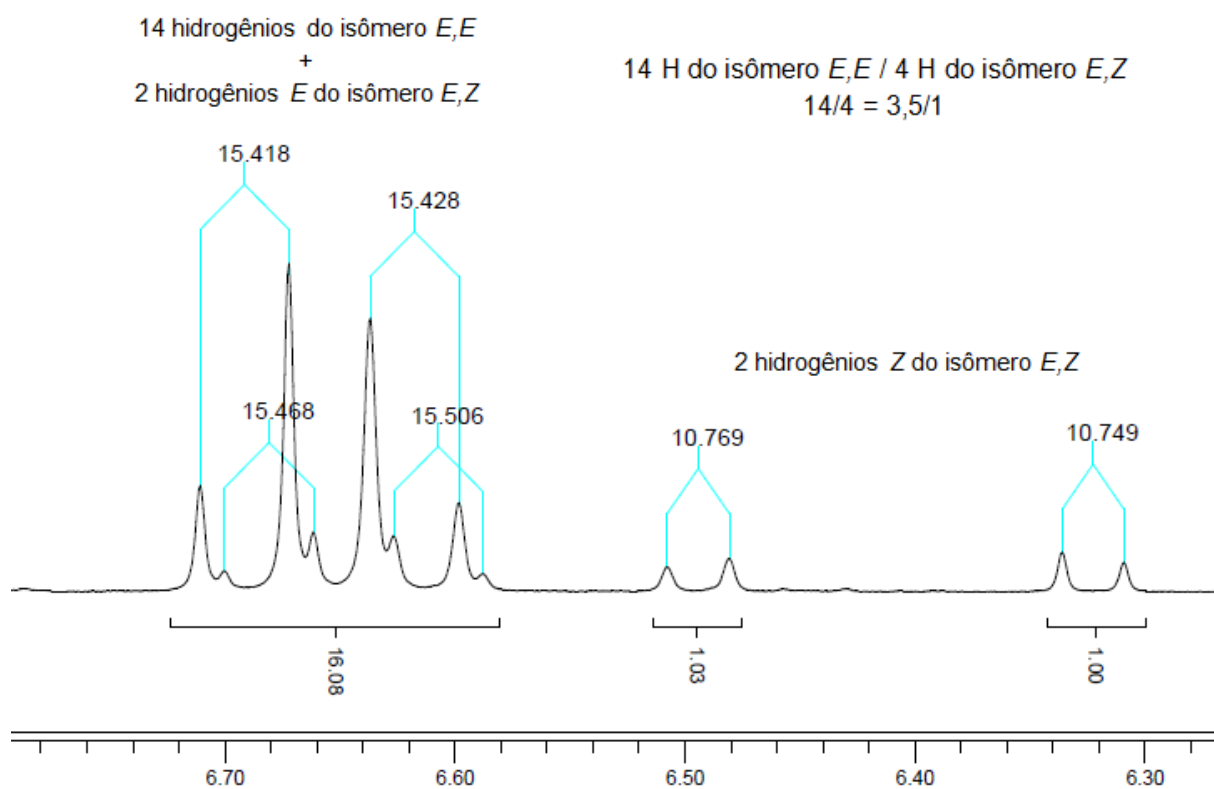
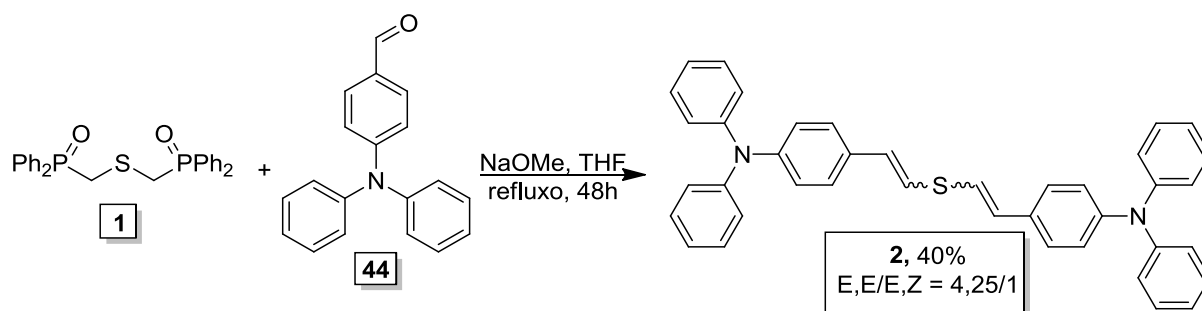


Figura 4 Cálculo representativo da relação diastereoisomérica para o sulfeto **2**.

A síntese do sulfeto **2** também foi realizada utilizando-se metóxido de sódio (NaOCH_3) como base (Esquema 25), afim de verificar possível melhora na relação diastereoisomérica.



Esquema 25

A relação diastereoisomérica encontrada foi de 4,25/1, com excesso de isômero *E,E*. A reação utilizando NaOCH_3 mostrou-se mais seletiva, entretanto houve queda considerável no rendimento e aumento do tempo reacional e, levando-se em consideração que ainda há mistura de isômeros, decidiu-se realizar as

demais sínteses utilizando NaH como base, optando pela condição reacional que favorece o rendimento. Na Figura 5 é mostrado o espectro de RMN ^1H (400 MHz) utilizado para o cálculo da relação diastereoisomérica.

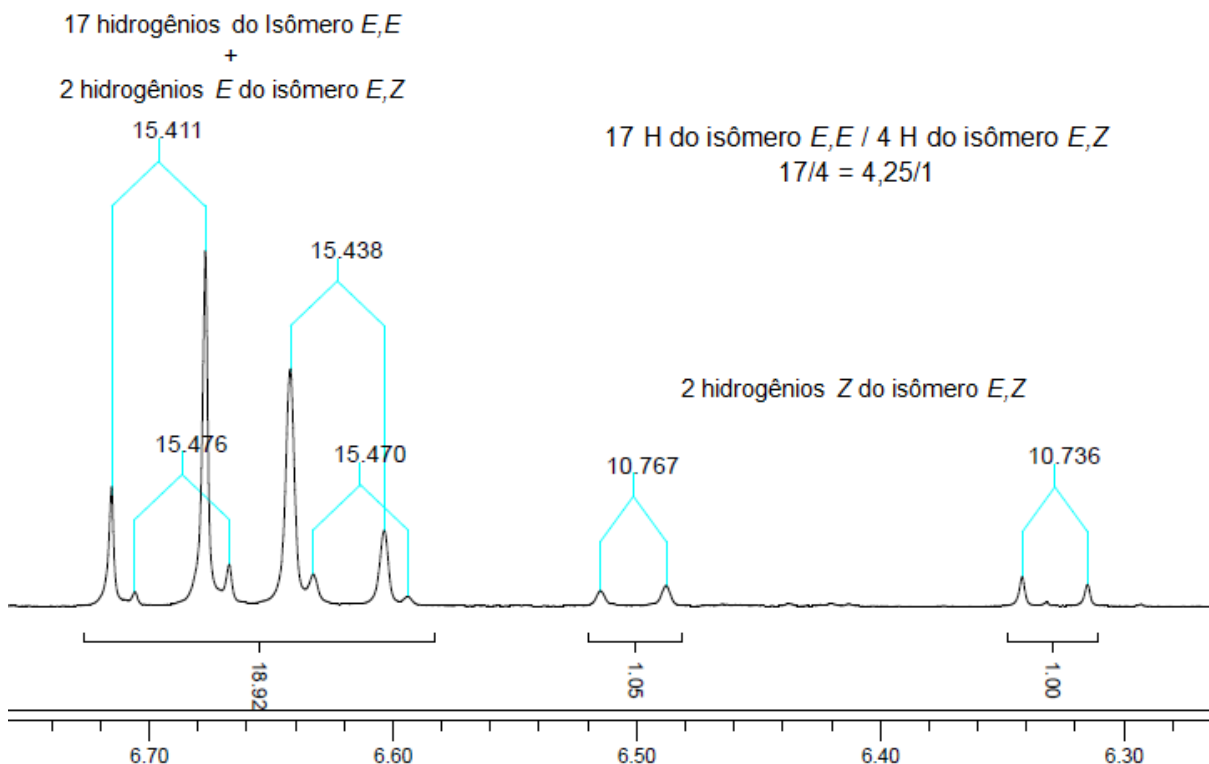


Figura 5 Relação diastereoisomérica para o sulfeto **2**, na reação com NaOCH_3 .

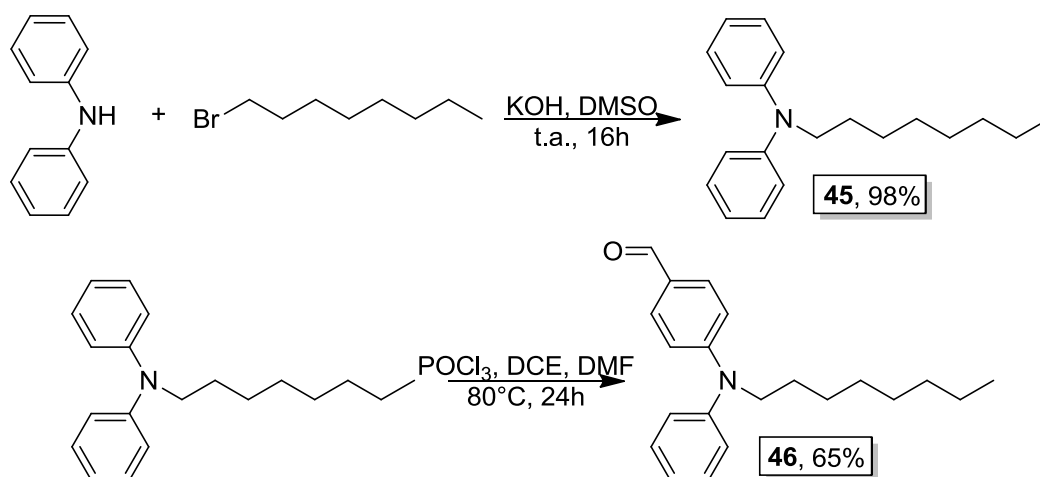
A estrutura também foi confirmada por espectroscopia de RMN ^{13}C e espectroscopia de IV, e os respectivos espectros encontram-se na seção de anexos desse trabalho.

3.3.2 Síntese do Sulfeto Derivado da *N*-octil-*N,N*-difetilamina

A difetilamina é um dos compostos mais interessantes para aplicação na área de materiais funcionais por conter uma ligação N-H facilmente rompida, e utilizada para inserção de diversas modificações estruturais, como aumento do sistema π -conjugado, inserção de grupamentos químicos com funções específicas, entre outras. A inserção de cadeias alquílicas longas periféricas a núcleos rígidos,

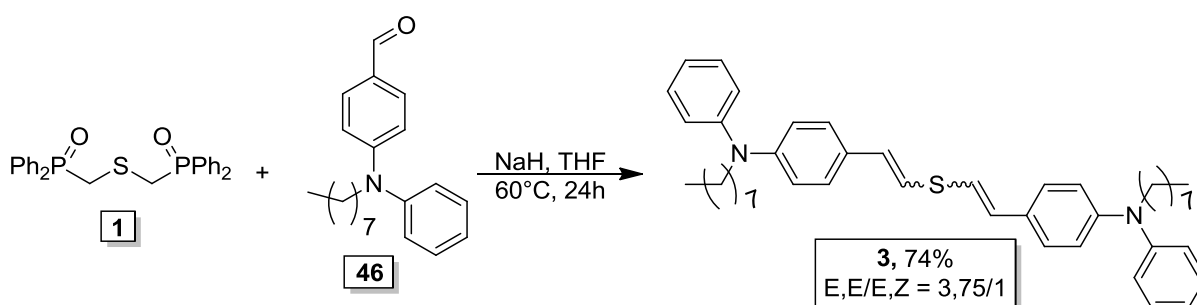
por exemplo, tornam o sistema bastante flexível e com possibilidade de adquirir características de cristais líquidos.⁴²

Para a síntese dos sulfetos vinílicos derivados da difenilamina, primeiramente realizou-se a *N*-alquilação da difenilamina, obtendo-se o intermediário **45**.⁴³ Após, através da reação de *Vilsmeier–Haack*, obteve-se o aldeído **46** (Esquema 26).



Esquema 26

Partindo-se do aldeído **46**, pode-se obter o sulfeto vinílico derivado da difenilamina, utilizando-se dois equivalentes de aldeído **46** para um equivalente de sulfeto **1** (Esquema 27), obtendo-se o produto simétrico **3**, com rendimento de 74%.



Esquema 27

O composto foi identificado por espectroscopia de RMN ¹H, ¹³C e espectroscopia de IV. A seguir, na Figura 6, o espectro RMN ¹H utilizado para confirmar a estrutura e determinar a relação diastereoisomérica.

⁴² Collings, P.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, **1997**.

⁴³ Liu, B.; Najari, A.; Pan, C.; Leclerc, M.; Xiao, D.; Zou, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 391.

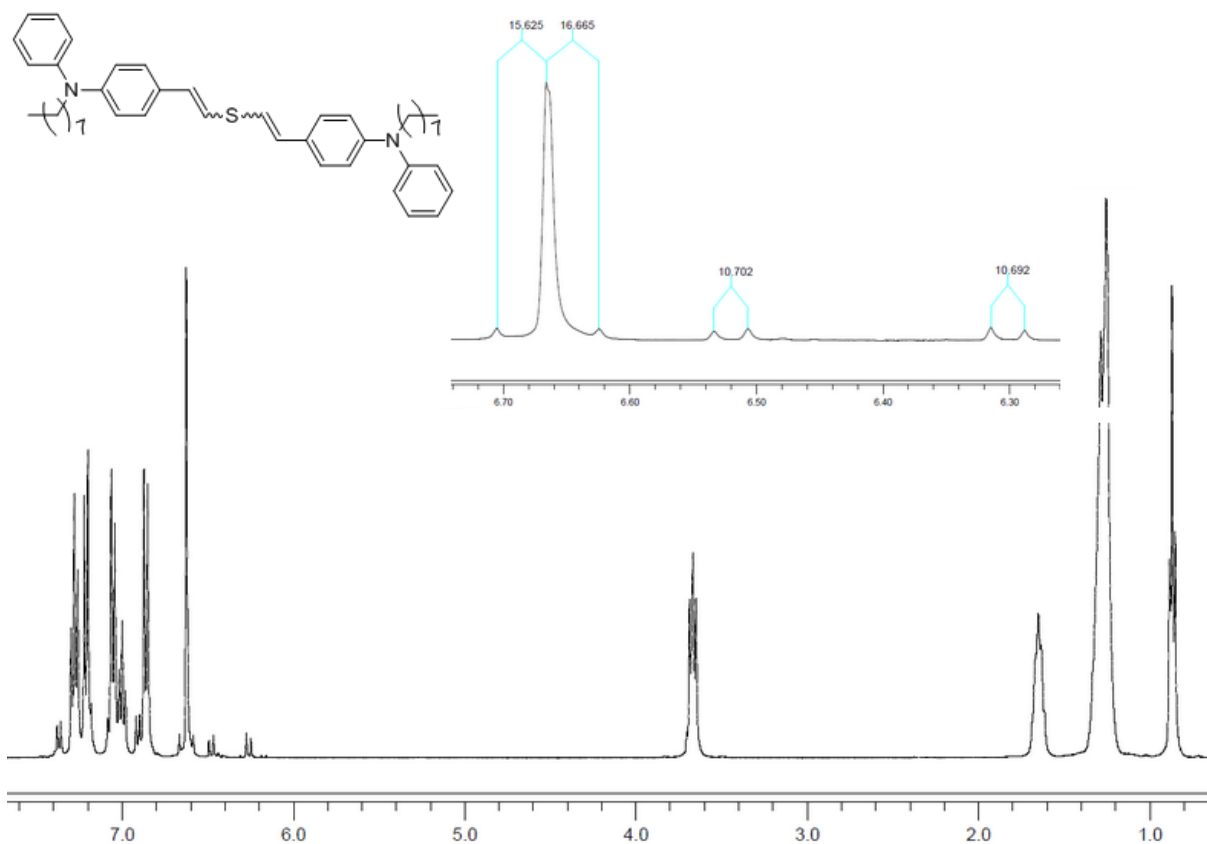


Figura 6 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3**, em CDCl_3 .

Como podemos observar na Figura 6, dois dubletos em 6,26 e 6,48 ppm e com constantes de acoplamento de 10,7 Hz são atribuídos aos hidrogênios de configuração *Z* do isômero *E,Z*. Com constantes de acoplamento de 15,6 Hz e centrados em 6,60 e 6,64 ppm os dois dubletos referentes aos hidrogênios de configuração *E* do isômero *E,E*. Devido à pequena diferença nos deslocamentos e aproximação dos dois dubletos, os picos internos tiveram intensidade aumentada, enquanto os picos externos decresceram. Diferentemente dos demais sulfetos, não houve diferença observável entre os deslocamentos dos hidrogênios configuração *E* do isômero *E,Z* que aparecem sobrepostos aos do isômero *E,E*. Na região dos aromáticos, pode-se observar um dubleto mais desblindado em 7,21 ppm referente aos hidrogênios simétricos mais próximos à dupla ligação, em contrapartida os dois hidrogênios simétricos vizinhos aparecem como um dubleto mais blindado em 6,86 ppm. Os demais picos, dois tripletos e um dubleto, referem-se aos prótons do anel aromáticos monossustituído. Como esperado, o espectro apresenta, centrado em 0,87 ppm, um tripleto referente aos hidrogênios da metila terminal do substituinte

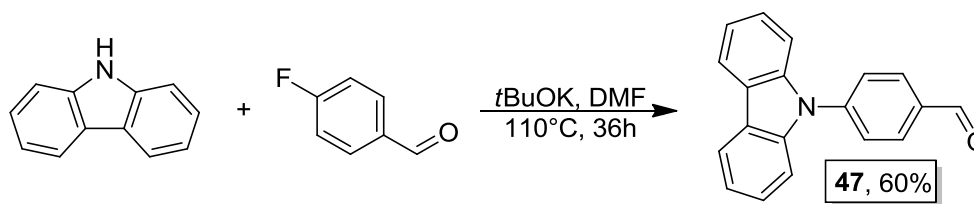
alquílico, logo após um multipletto atribuído aos cinco (-CH₂-) mais blindados da cadeia alquílica entre 1,2-1,3 ppm. Podemos observar, também, centrado em 1,65 ppm, um quinteto atribuído aos hidrogênios do (-CH₂-) β ao átomo de nitrogênio, e, atribuídos aos hidrogênios do (-CH₂-) α ao átomo de hidrogênio, um triplete mais desblindado centrado em 3,67 ppm.

A relação diastereoisomérica encontrada foi de 3,75/1, com excesso de isômero *E,E*. Os espectros de RMN ¹³C e IV encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

3.3.3 Síntese do Sulfeto Derivado do *N*-fenilcarbazol

O carbazol é um composto heterocíclico altamente conjugado, que consiste de dois anéis aromáticos de seis membros fundidos a um anel nitrogenado de cinco membros. Suas interessantes propriedades, como fotocondutividade, estabilidade térmica, além da intensa luminescência fazem com que seus derivados encontrem uma grande variedade de aplicações.⁴⁴

Para síntese do sulfeto vinílico derivado, optou-se pela *N*-arilação do carbazol com *p*-fluorbenzaldeído, obtendo-se o aldeído intermediário **47**, em 60% de rendimento (Esquema 28).⁴⁵



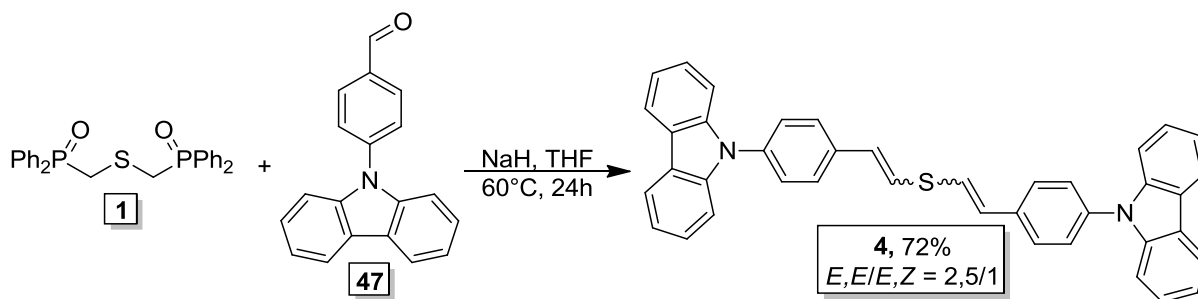
Esquema 28

Pode-se, então, obter o sulfeto vinílico simétrico **4**, contendo em sua estrutura duas unidades *N*-fenilcarbazol. A reação foi realizada utilizando-se dois equivalentes

⁴⁴ a) Yang, J.-X.; Tao, X.-T.; Yuan, C. X.; Yan, Y. X.; Wang, L.; Liu, Z.; Ren, Y.; Jiang, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3278; b) Adhikari, R. M.; Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4727; c) Fu, H.; Wu, H.; Hou, X.; Xiao, F.; Shao, B. *Synth. Met.* **2006**, 156, 809; d) Souharce, B.; Kudla, C. J.; Forster, M.; Steiger, J.; Anselmann, R.; Thiem, H.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1258; e) Morin, J.-F.; Boudreault, P.-L.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1032.

⁴⁵ Sun, T.; Pan, Y. L.; Wu, J. Y.; Zhou, H. P.; Zhao, Z. Z.; Tian, Y. P. *Transition Met. Chem.* **2007**, 32, 449.

de aldeído **47** para um equivalente de bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** em THF, com excesso de NaH (Esquema 29), obtendo-se rendimento de 72%.



O sulfeto vinílico foi identificado por espectroscopia de RMN ^1H , ^{13}C e espectroscopia de IV. A seguir, na Figura 7, o espectro RMN ^1H utilizado para confirmar a estrutura e determinar a relação diastereoisomérica.

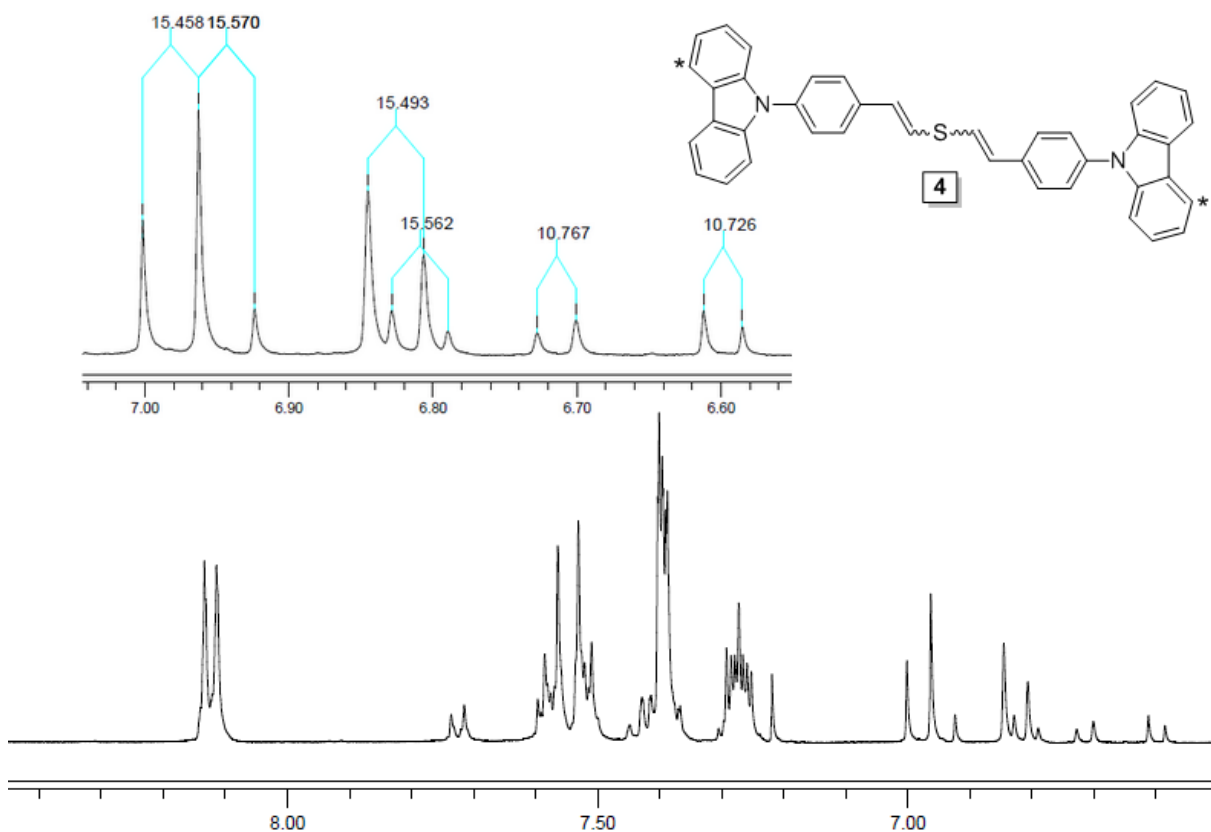


Figura 7 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **4**, em CDCl_3 .

Como se pode observar pelo espectro RMN ^1H do composto **4**, este apresenta dois dubletos centrados em 6,82 e 6,98 ppm e com constantes de acoplamento de 15,5 Hz referentes ao hidrogênios do isômero *E,E*. Com constantes de acoplamento de 15,5 Hz e centrados, respectivamente, em 6,81 e 6,94 ppm os hidrogênios de configuração *E* do isômero *E,Z* e, centrados em 6,71 e 6,59 ppm os hidrogênios de configuração *Z*, com constantes de acoplamento de 10,7 Hz. Assim, a relação diastereoisomérica encontrada foi menor em relação aos demais sulfetos, com relação *E,E/E,Z* igual a 2,5/1. Os espectros de RMN ^{13}C e IV encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

3.4 Síntese e Caracterização das Sulfonas Vinílicas

Compostos que apresentam transferência de carga intramolecular (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) são alguns dos mais importantes e mais estudados materiais moleculares. Este processo ocorre pela transferência de elétrons entre partes distintas de um mesmo sistema molecular que consiste, tipicamente, em um grupo doador de elétrons (D) e um grupo aceptor de elétrons (A) conectados por um sistema π -conjugado.⁴⁶ Nestes materiais, a separação de carga no estado excitado lhes atribui propriedades ópticas e elétricas únicas, sendo que moléculas do tipo doador – sistema π -conjugado – aceptor (D- π -A) tem atraído grande interesse tecnológico devido a possibilidade de aplicação em materiais foto- e eletroativos como nas áreas de OLEDs⁴⁷, óptica não-linear⁴⁸, células fotovoltaicas⁴⁹, bioquímica⁵⁰, entre outras.

⁴⁶ a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899; b) Yoshihara, T.; Druzhinin, S. I.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8535; c) N. Banerji et al., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 9665.

⁴⁷ a) Zhang, X. H.; Chen, B. J.; Lin, X. Q.; Wong, O. Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T.; Wu, S. K. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1565; b) Lee, K. H.; Kim, H. K.; Yoon, S. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 2787; c) Chiang, C.-L.; Wen, Y.-J.; Wen, Y.-S.; Shu, C.-F. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, 53, 1325; d) Sharbati, M. T.; Rad, M. N. S.; Behrouz, S.; Gharavi, A.; Emami, F. *J. Lumin.* **2011**, 131, 553;

⁴⁸ a) Staub, K.; Levina, G. A.; Barlow, S.; Kowalczyk, T. C.; Lackritz, H. S.; Barzoukas, M.; Fort, A.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 825; b) Abbotto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Facchetti, A.; Ferrante, C.; Pagani, G. A.; Pedron, D.; Signorini, R. *Chem. Comm.* **2003**, 2144.

⁴⁹ a) Wong, M. S.; Li, Z. H.; Tao, Y.; D'lorio, M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1198; b) Loi, M. A.; Denk, P.; Hoppe, H.; Neugebauer, H.; Winder, C.; Meissner, D.; Brabec, C.; Sariciftci, N. S.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 700; c) Park, S. W.; Son, K.-I.; Ko, M. J.; Kim, K.; Park, N.-G. *Synth. Met.* **2009**, 159, 2571; d) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993;

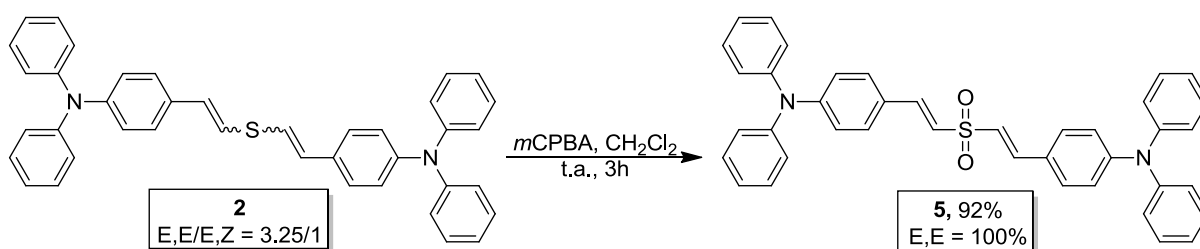
⁵⁰ Jiao, G.-S.; Thoresen, L. H.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14668.

Tendo em vista a síntese de compostos que apresentem ICT, sulfetos vinílicos aparecem como precursores bastante interessantes. Uma simples etapa de oxidação pode levar o sulfeto ao seu respectivo sulfóxido e/ou sulfona que são excelentes aceptores de elétrons. Em 2008, S. Malashikhin e N.S. Finney publicaram um interessante trabalho onde utilizaram a reação de oxidação de sulfetos para seus derivados sulfóxidos e sulfonas como meio de identificação visual do explosivo *triperóxido de triacetona* (TATP), bastante utilizado por grupos terroristas pela sua fácil obtenção.⁵¹ Nesta série de reações, os autores utilizam o TATP para oxidar uma série de sulfetos derivados do pireno obtendo compostos altamente fluorescentes em solução e detectáveis em pequenas concentrações.

Conhecendo as excelentes propriedades dos derivados de carbazol, difenilamina e trifenilamina como grupos doadores de elétrons, decidiu-se realizar a síntese de materiais fotoativos do tipo D- π -A- π -D tendo a sulfona como grupo aceptor de elétrons. A seguir, a síntese de três novas sulfonas vinílicas simétricas, obtidas a partir do respectivo sulfeto vinílico, é descrita.

3.4.1 Síntese da Sulfona Derivada da Trifenilamina

Partindo do sulfeto vinílico **2**, contendo duas unidades trifenilamina, obteve-se a sulfona **5** pela reação com ácido 3-cloroperbenzóico (*m*CPBA) em diclorometano, obtendo-se um rendimento de 92% (Esquema 30).



Esquema 30

Diferentemente do precursor sulfeto, a sulfona não apresentou mistura de isômeros *E,E* e *E,Z*, sendo seletiva para o isômero termodinâmico *E,E*. A isomerização da dupla ligação pela inserção de um grupo fortemente retirador de elétrons, levando a ligação a uma configuração mais estável, é o mais provável de

⁵¹ Malashikhin, S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12846.

ter ocorrido. No entanto, o enriquecimento no isômero *E,E* pode ter ocorrido, ainda, em etapas de purificação subsequentes à reação. A seguir, o espectro de RMN ^1H utilizado para identificar o produto e comprovar a seletividade/pureza diastereoisomérica.

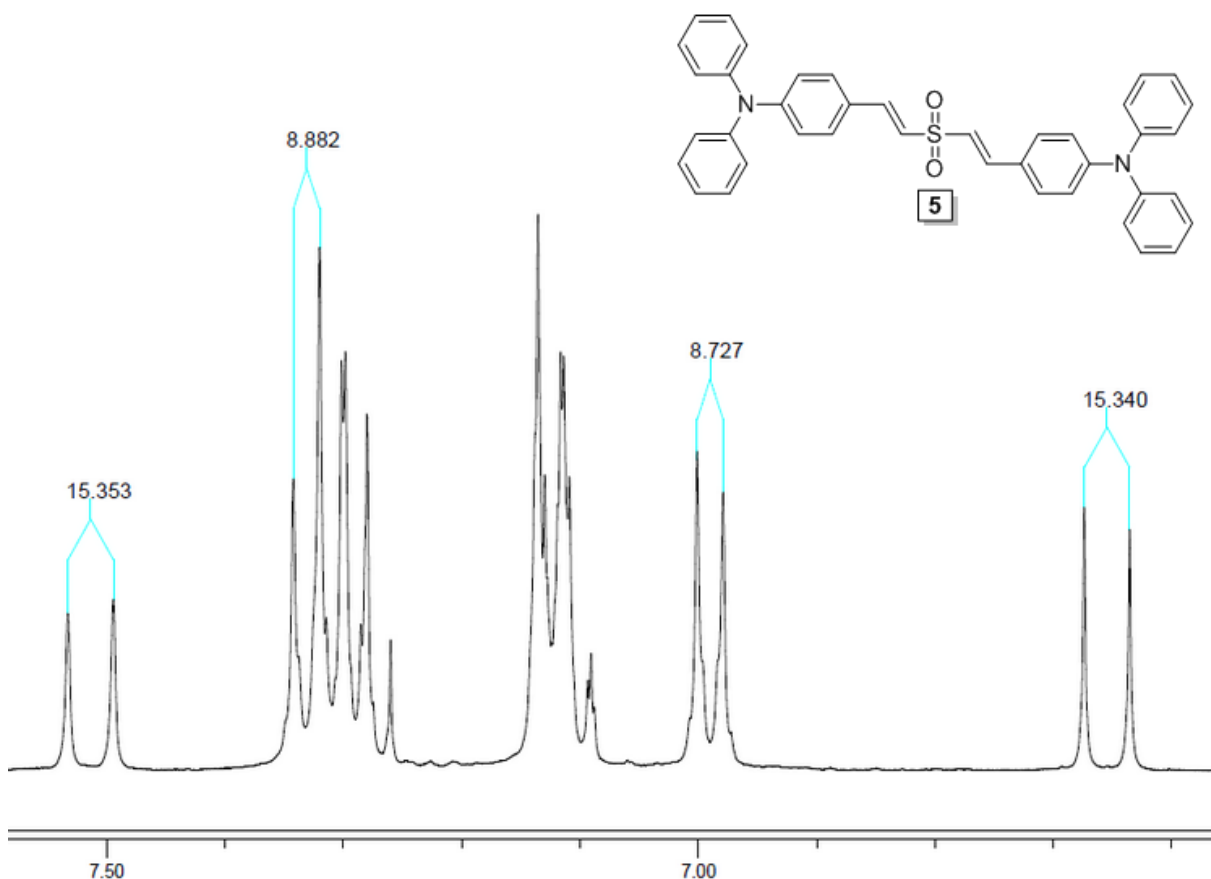


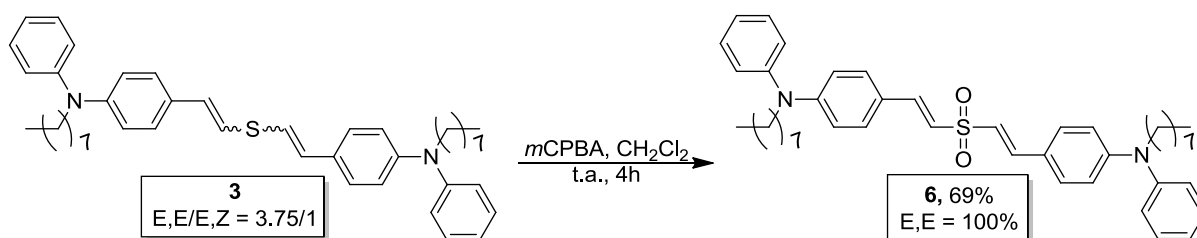
Figura 8 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5**, em CDCl_3 .

Como observado na Figura 8, o espectro apresenta os dois dubletos dos hidrogênios vinílicos bastante separados um do outro, sendo que o mais desblindado, centrado em 7,51 ppm e com constante de acoplamento de 15,3 Hz, refere-se ao hidrogênio vinílico β ao grupo sulfona. Em 6,65 ppm e com $J = 15,3$ Hz encontra-se o dubleto do hidrogênio α ao grupo sulfona. Um dubleto mais blindado, centrado em 6,98 ppm e $J = 8,7$ Hz, pode ser observado e atribuído aos hidrogênios simétricos do anel aromático ligado diretamente a dupla ligação, neste caso o par de hidrogênios mais próximos a ligação dupla. Já os hidrogênios simétricos vizinhos a estes podem ser observados em 7,33 ppm e com $J = 8,7$ Hz, sobreposto com hidrogênios dos dois anéis aromáticos monossustituídos. Os demais picos

observados referem-se aos dubletos e tripletos dos anéis aromáticos restantes. Os espectros de IV e RMN ^{13}C utilizados para a identificação do composto encontram-se na seção de anexos deste trabalho.

3.4.2 Síntese da Sulfona Derivada da *N*-octil-*N,N*-difetilamina

A partir do sulfeto vinílico **3**, contendo duas unidades de difetilamina e a ramificação alquílica, pode-se obter a sulfona **6** utilizando-se *m*CPBA como oxidante e diclorometano como solvente, obtendo-se um rendimento de 69% (Esquema 31).



Esquema 31

A sulfona **6** também não apresentou mistura de isômeros sendo seletiva para o isômero *E,E*. A seguir, o espectro de RMN ^1H utilizado para identificar o produto e a seletividade/pureza diastereoisomérica.

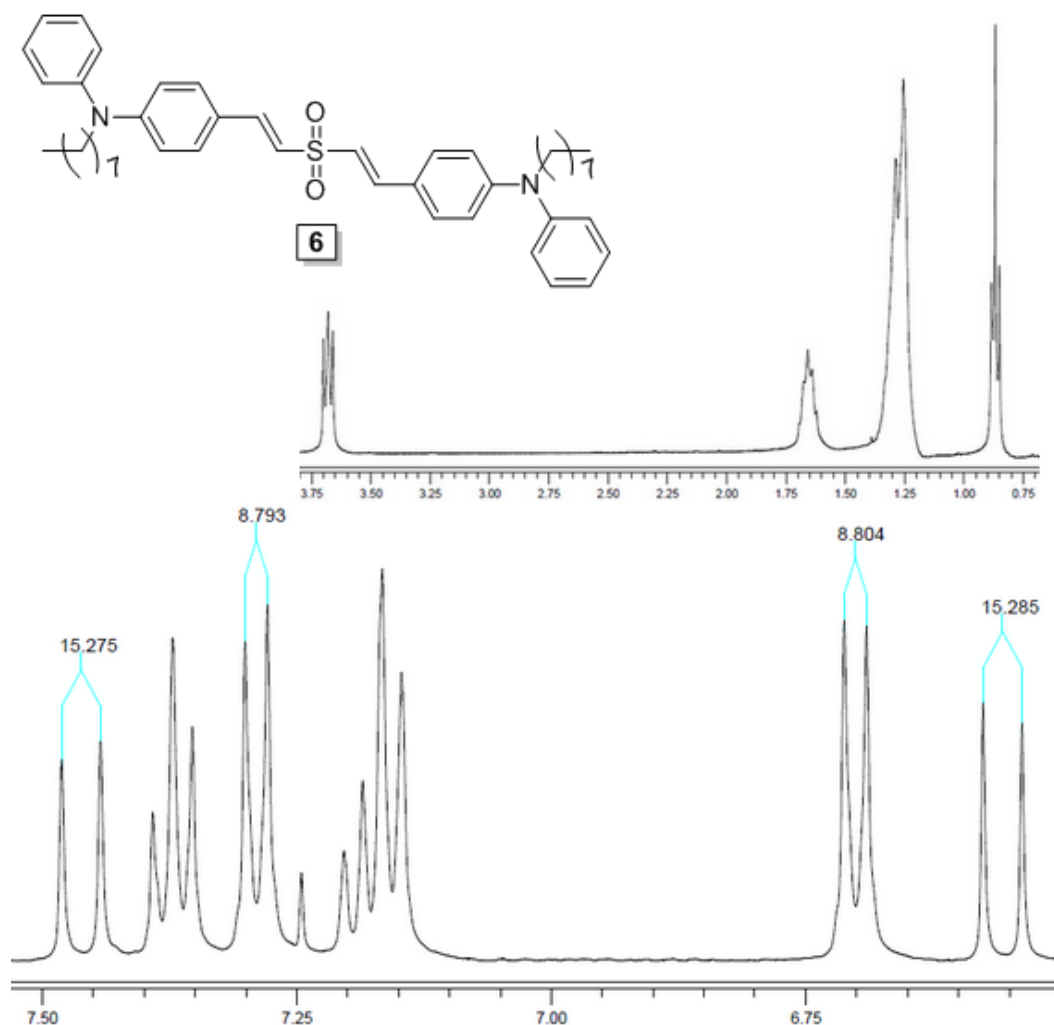


Figura 9 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **6**.

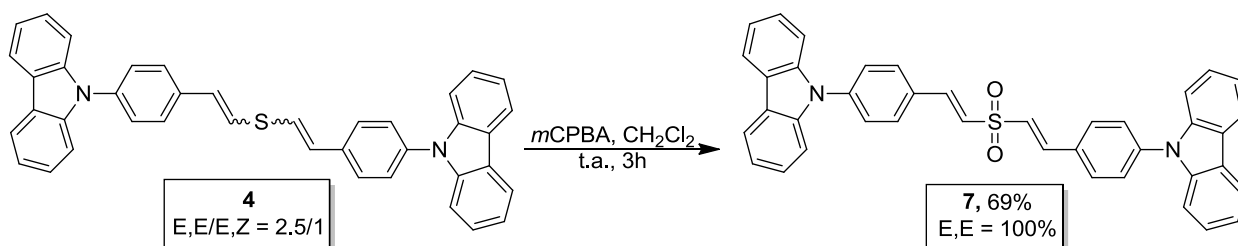
Como se pode observar na Figura 9, o espectro para a região dos hidrogênios alquílicos permanece com as mesmas características do respectivo sulfeto. Centrado em 0,87 ppm um tripleto atribuído aos hidrogênios da metila terminal, um multipletto referente a sequencia de hidrogênios dos cinco ($-\text{CH}_2-$) mais blindados da cadeia alquílica, entre 1,2-1,3 ppm. Centrado em 1,65 ppm, o quinteto atribuído aos hidrogênios do ($-\text{CH}_2-$) β ao átomo de nitrogênio e atribuídos aos hidrogênios do ($-\text{CH}_2-$) α ao átomo de nitrogênio, o tripleto centrado em 3,67 ppm. Os hidrogênios vinílicos β à sulfona também sofrem grande influência do efeito de desblindagem causado pela inserção da sulfona na molécula, ficando centrados em 7,46 ppm e com constante de acoplamento de 15,2 Hz. Por sua vez, os hidrogênios vinílicos α ao grupo sulfona são levemente blindados aparecendo em 6,55 ppm e com

constante de acoplamento de 15,2 Hz. A reação também se mostrou seletiva para obtenção do produto *E,E*.

Na região dos aromáticos, pode-se observar um dubleto mais desblindado em 7,29 ppm e $J = 8,8$ Hz, referente aos hidrogênios simétricos mais próximos à dupla ligação e os dois hidrogênios simétricos vizinhos aparecem como um dubleto em campo alto, em 6,7 ppm e $J = 8,8$ Hz. Os demais picos, dois tripletos e um dubleto, referem-se aos prótons do anel aromáticos monossustituído. Os espectros de RMN ^{13}C e IV encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

3.4.3 Síntese da Sulfona Derivada do *N*-fenilcarbazol

Da mesma forma que as anteriores, a síntese da sulfona vinílica derivada do carbazol foi realizada pela reação de oxidação do sulfeto vinílico **4** utilizando-se *m*CPBA em diclorometano, obtendo-se o produto com 69% de rendimento (Esquema 32).



Esquema 32

Assim como as demais sulfonas, a síntese do derivado de carbazol apresentou-se seletiva para obtenção do isômero *E,E*. A seguir, o espectro de RMN ^1H utilizado para identificar o produto e comprovar a seletividade/pureza diastereoisomérica.

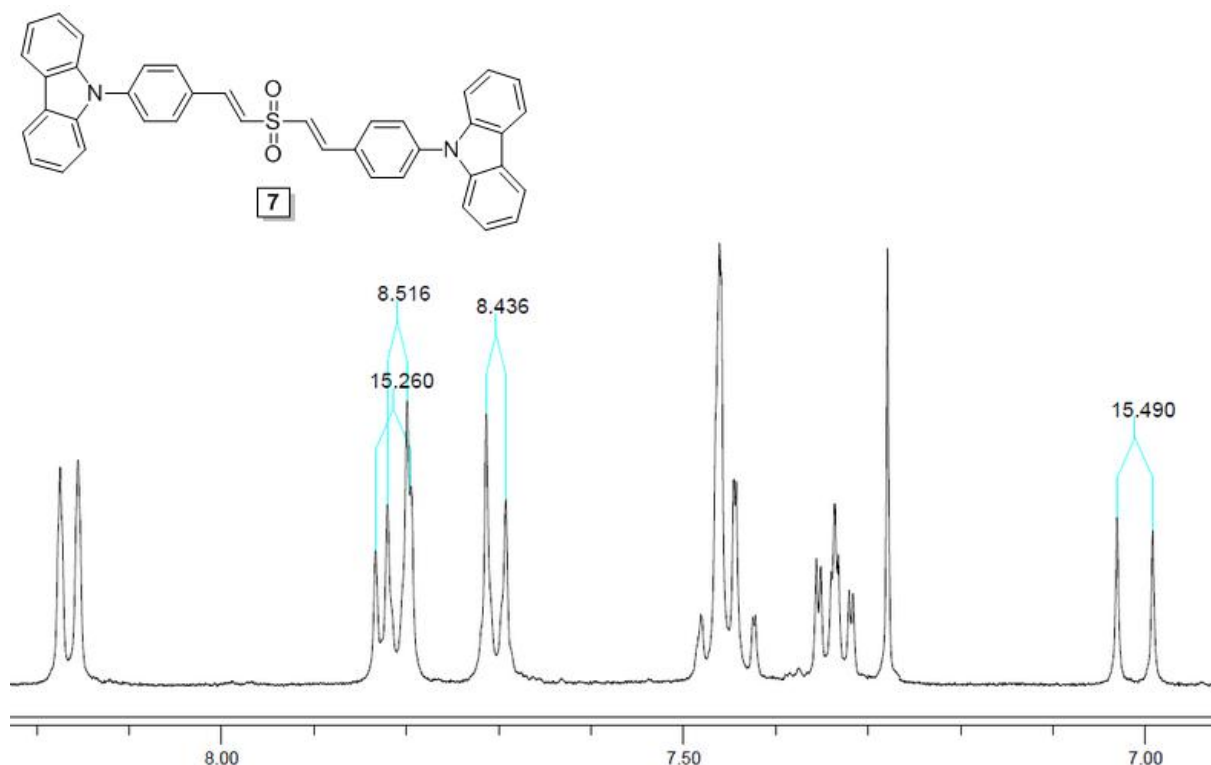


Figura 10 Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto 7, em CDCl₃.

Como observado na Figura 10, o espectro de RMN ¹H do composto 7 apresenta os dois dubletos dos hidrogênios vinílicos bastante separados entre si, quando comparado ao respectivo sulfeto. Novamente, isso ocorre devido à inserção da sulfona na estrutura e desblindagem dos hidrogênios vinílico β a ela. Observa-se estes hidrogênios centrados em 7,78 ppm com $J = 15.5 \text{ Hz}$ (15,26 Hz na figura, por dificuldade de obtenção do dado sem interferência). Os outros hidrogênios vinílicos encontram-se em 6.97 ppm com $J = 15.5 \text{ Hz}$. Com constante de acoplamento de 8,4 Hz, em 7,67 ppm, podem ser identificados os hidrogênios simétricos do anel aromático dissustituído, neste caso os mais próximos da dupla ligação. Já os hidrogênios simétricos um pouco mais desblindados com $J = 8,4 \text{ Hz}$ e centrados em 7,77 ppm, são os mais distantes da dupla ligação. Os espectros de RMN ¹³C e IV encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

3.5 Caracterização Fotofísica dos Sulfetos e Sulfonas Vinílicas

Tendo-se obtido com sucesso os sulfetos e sulfonas vinílicas a próxima etapa do trabalho consiste na caracterização fotofísica e estudo das propriedades dos

compostos obtidos. O estudo das propriedades fotofísicas foi realizado pela análise das características de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência. Logo em seguida, um breve estudo sobre a influência de diferentes solventes nas propriedades fotofísicas desses compostos será apresentado. As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (IQ - UFRGS), com o auxílio do Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch, Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider e do doutorando Daniel da Silveira Rampon.

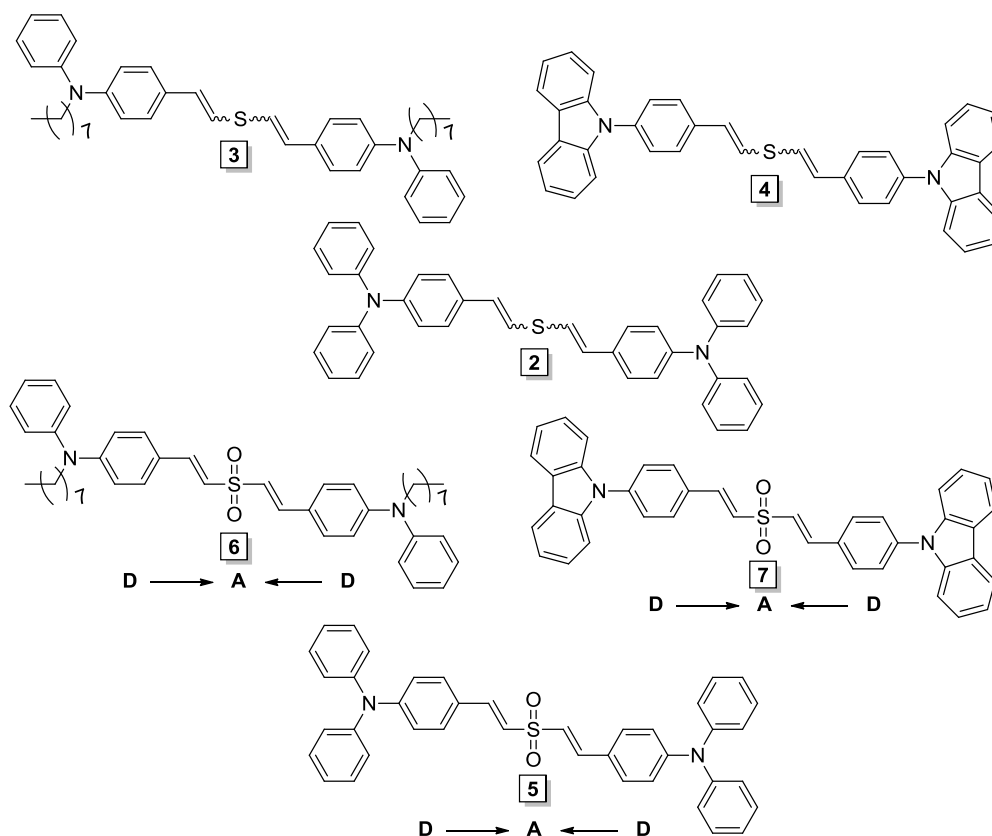


Figura 11 Sulfetos e sulfonas vinílicas estudadas.

3.5.1 Espectros de Absorção e Emissão de Fluorescência em solução

As propriedades fotofísicas dos sulfetos e das sulfonas do tipo D- π -A- π -D foram investigadas por absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência. As análises foram realizadas em diclorometano (DCM), à temperatura ambiente. O espectro de Absorção de UV-Vis obtido é mostrado logo a seguir (Figura 12).

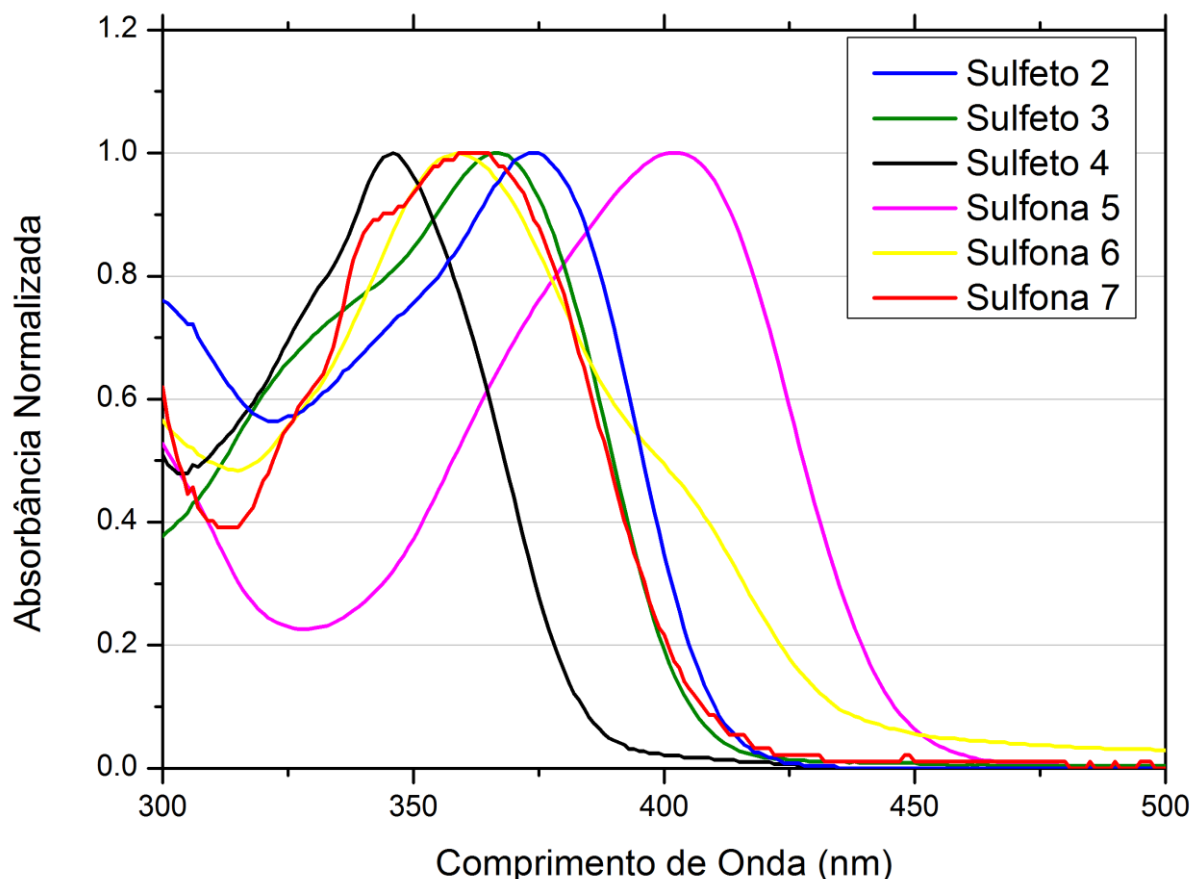


Figura 12 Espectro Normalizado de Absorção no UV-Vis em CH_2Cl_2 .

Os sulfetos vinílicos apresentam máximos de absorção (λ_{Max}^{Abs}) localizados entre 345-375 nm, enquanto as sulfonas apresentam λ_{Max}^{Abs} entre 355-405 nm. Pelo espectro de absorção pode-se observar a considerável influência no λ_{Max}^{Abs} ocasionado pela oxidação dos sulfetos para suas respectivas sulfonas, deslocando o comprimento de onda para o vermelho. Para o sulfeto **2**, a oxidação para sulfona **5** acarreta em uma variação de cerca de 28 nm, de 373 à 402 nm, devido a inserção de um grupo aceptor de elétrons na estrutura contendo grupo doador de elétrons, induzindo a formação de transferência de carga intramolecular, ainda que no estado fundamental.

A oxidação do sulfeto **4** à sulfona **7** também apresenta variação nos máximos de absorção dos compostos, deslocando-se de 345 nm no sulfeto para 358 nm na sulfona vinílica, uma variação de 13 nm para o vermelho. O sulfeto **3** e seu derivado sulfona **6** comportam-se de maneira diferente, tendo seus máximos de absorção em 366 e 361 nm, respectivamente, e uma pequena variação do λ_{Max}^{Abs} , cerca de 5 nm, no entanto, para a região azul do espectro.

A Figura 13 apresenta os espectros normalizados de emissão de fluorescência para sulfetos e sulfonas vinílicas, em diclorometano. A medida de emissão foi realizada pela excitação dos compostos nos comprimentos de onda máximos de absorção, obtidos anteriormente.

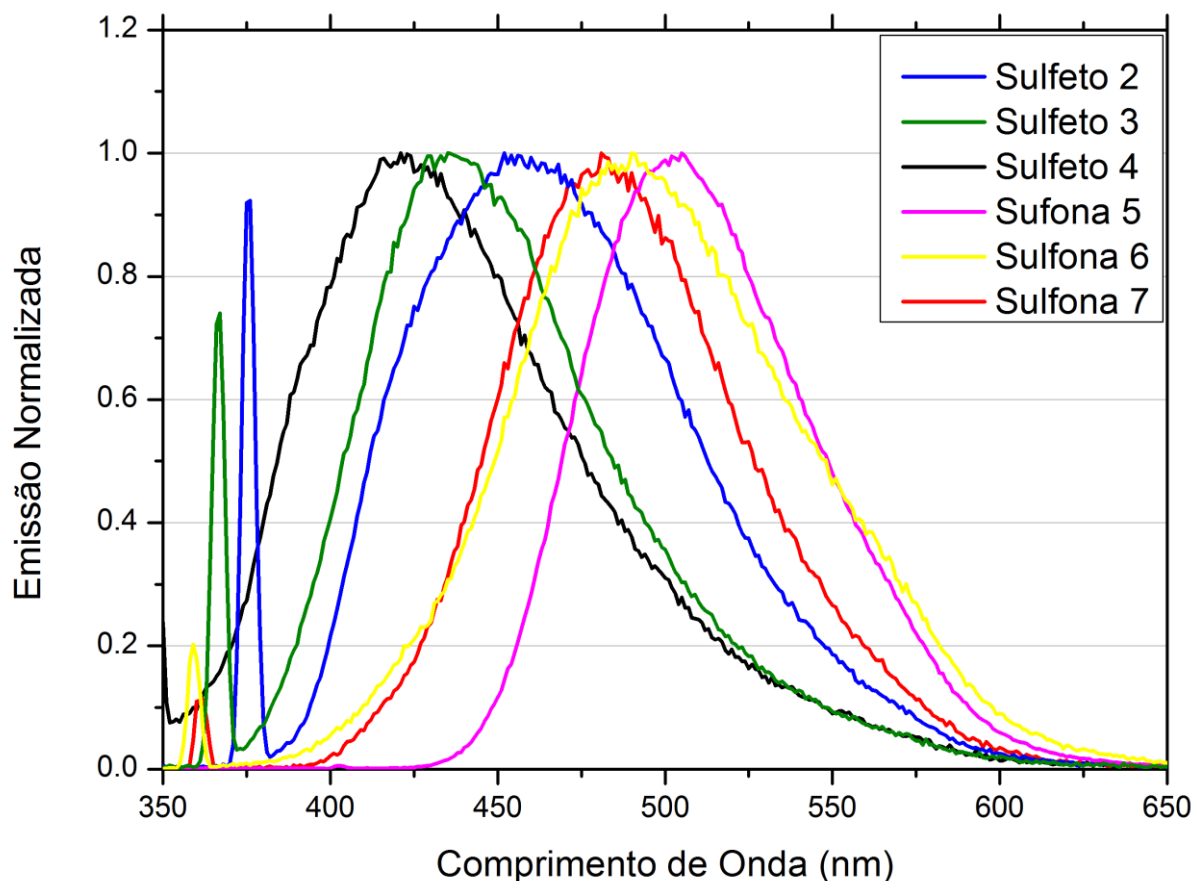


Figura 13 Espectro Normalizado de Emissão, em CH_2Cl_2 .

Quando excitados em seu máximo de absorção, as soluções de sulfetos e sulfonas em diclorometano apresentam emissão desde a região azul até a região verde do espectro. Os sulfetos vinílicos apresentam bandas de emissão principais localizadas entre 422-458 nm e as sulfonas bandas principais localizadas entre 482-502 nm, mais deslocadas para o vermelho.

O sulfeto **2** apresenta seu máximo de emissão (λ_{Max}^{Em}) de fluorescência em 438 nm, com deslocamento de Stokes de 65 nm. A oxidação deste composto para seu derivado sulfona e obtenção de estrutura do tipo D- π -A- π -D implica em grandes alterações em suas propriedades fluorescentes. A sulfona **5** passa a emitir fluorescência em 502 nm e o deslocamento de Stokes observado passa a 100 nm.

Estas mudanças são causadas, provavelmente, pelos processos de transferência de carga que devem ser bastante eficientes devido à presença dos excelentes grupos doadores e aceptores de elétrons.

Para o sulfeto **4**, derivado do carbazol, a banda máxima de emissão observada foi de 422 nm e deslocamento de Stokes de 77 nm. A oxidação para a sulfona **7** também desloca bastante a banda máxima de fluorescência passando a emitir em 482 nm com um elevado deslocamento de Stokes observado, cerca de 124 nm. Da mesma forma, a banda máxima de emissão observada para a sulfona **6** é deslocada para o vermelho em relação ao seu precursor sulfeto **3** que tem emissão em 436 nm e deslocamento de Stokes de 70 nm. A sulfona emite em 489 nm e um deslocamento de Stokes bastante elevado de 128 nm é observado. Estas grandes diferenças nas bandas máximas de emissão entre sulfetos e sulfonas também são atribuídas às possíveis transferências de carga intramoleculares obtidas pela inserção do forte grupamento aceptor na molécula. A substituição de um anel aromático por um grupamento alquila tende a diminuir a emissão de fluorescência, como observado nas sulfonas **5** e **6** e nos sulfetos **2** e **3**, deslocando os máximos de emissão para o azul.

3.5.2 Solvatocromismo

A polaridade do solvente utilizado tem efeitos profundos sobre as propriedades de absorção e emissão de compostos fluorescentes. Os efeitos da polaridade do solvente, por exemplo, são uma origem do deslocamento de Stokes, uma das primeiras observações em fluorescência.²²

Para obter mais conhecimento sobre os efeitos da variação do solvente nas propriedades fotofísicas dos sulfetos e sulfonas vinílicas foram realizadas análises de absorção e emissão para solventes apróticos de baixa polaridade (dioxano, 0.4 D), polaridade intermediária (diclorometano, 1.6 D) e polaridade elevada (acetonitrila, 3.9 D), sendo todas as análises realizadas a temperatura ambiente. Os resultados obtidos para estas análises são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Resumo de dados fotofísicos dos compostos estudados.

Composto	Solvente	$\lambda_{max}^{abs}(nm)$	$\lambda_{max}^{emi}(nm)$	$\Delta\lambda_{Stokes}(nm)$	$\epsilon_{max}(M^{-1}cm^{-1})$
Sulfeto 2	<i>Dioxano</i>	372	423	51	54454
	<i>Diclorometano</i>	373	438	65	58342
	<i>Acetonitrila</i>	369	450	81	59717
Sulfeto 3	<i>Dioxano</i>	364	421	57	55789
	<i>Diclorometano</i>	366	436	70	61483
	<i>Acetonitrila</i>	363	450	87	62361
Sulfeto 4	<i>Dioxano</i>	344	411	67	54342
	<i>Diclorometano</i>	345	422	77	14757
	<i>Acetonitrila</i>	343	429	86	55144
Sulfona 5	<i>Dioxano</i>	394	464	70	58486
	<i>Diclorometano</i>	402	502	100	644
	<i>Acetonitrila</i>	393	529	136	55844
Sulfona 6	<i>Dioxano</i>	387	459	72	48478
	<i>Diclorometano</i>	361	489	128	66044
	<i>Acetonitrila</i>	391	499	108	74085
Sulfona 7	<i>Dioxano</i>	357	442	85	12255
	<i>Diclorometano</i>	358	482	124	1524
	<i>Acetonitrila</i>	342	510	168	16820

λ_{max}^{Abs} é o máximo de absorção; λ_{max}^{Em} o máximo de emissão; $\Delta\lambda_{ST}$ o deslocamento de Stokes; e ϵ_{max} o coeficiente de absorvidade molar.

Como pode ser observado, os espectros de absorção para sulfetos e sulfonas são praticamente independentes da polaridade do solvente. Na Figura 14 são apresentados os espectros de absorção em acetonitrila, diclorometano e dioxano. As leves diferenças observadas, principalmente no caso das sulfonas, indicam pequenas interações intramoleculares entre os grupos doadores e receptores de elétrons no estado fundamental. Surpreendentemente, nas sulfonas **6** e **7** as bandas de absorção aparecem deslocadas para a região azul do espectro quando se utiliza, respectivamente, diclorometano e acetonitrila como solvente. Pela Tabela 1 podemos observar, também, que os coeficientes de absorvidade molar indicam que as principais transições ocorrem entre elétrons de orbitais $\pi - \pi^*$ que possuem ϵ_{max} , normalmente, entre 1000 e 10.000 $M^{-1}cm^{-1}$. Os valores maiores observados para a maioria dos compostos estudados, entre 50.000 – 70.000 $M^{-1}cm^{-1}$, devem-se,

provavelmente, a grande extensão do sistema π -conjugado obtido para essas estruturas.

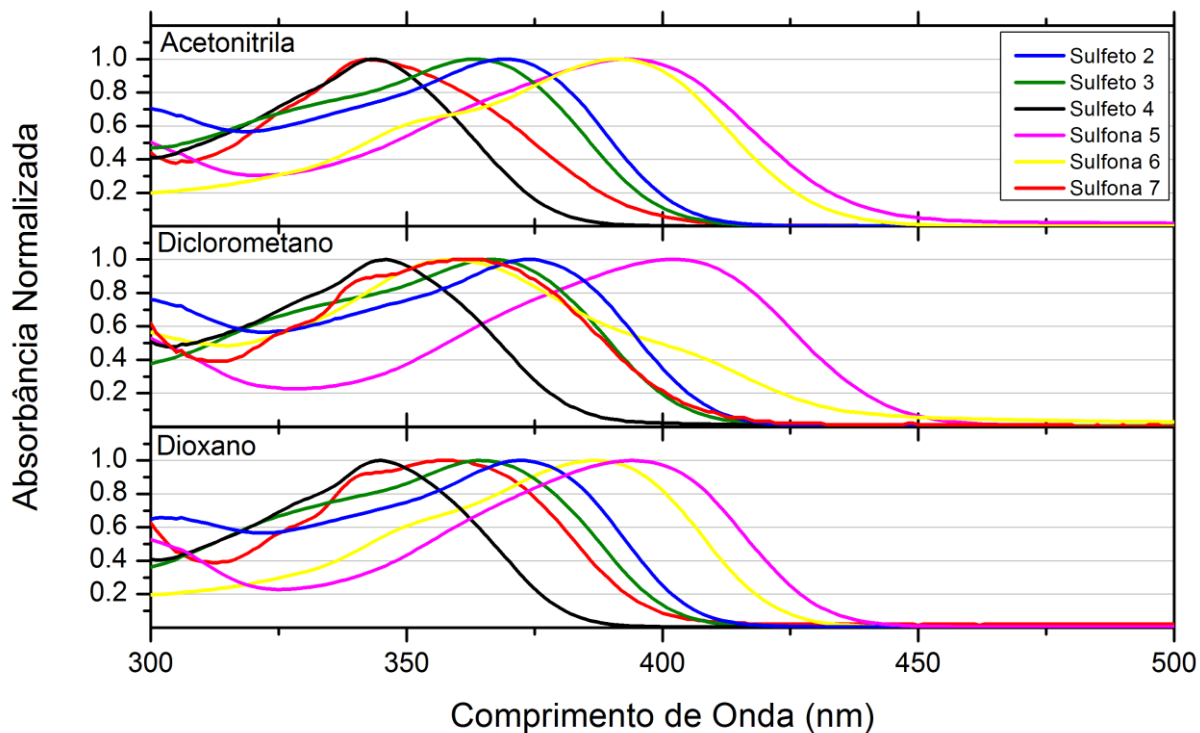


Figura 14 Espectros de absorção para os diferentes solventes.

Diferentemente dos espectros de absorção, a emissão de fluorescência é influenciada pela variação de polaridade do solvente. O deslocamento das bandas de emissão para região do vermelho e maiores deslocamentos de Stokes são observados para os sulfetos **2**, **3** e **4** de acordo com o aumento da polaridade do solvente (Figura 15).

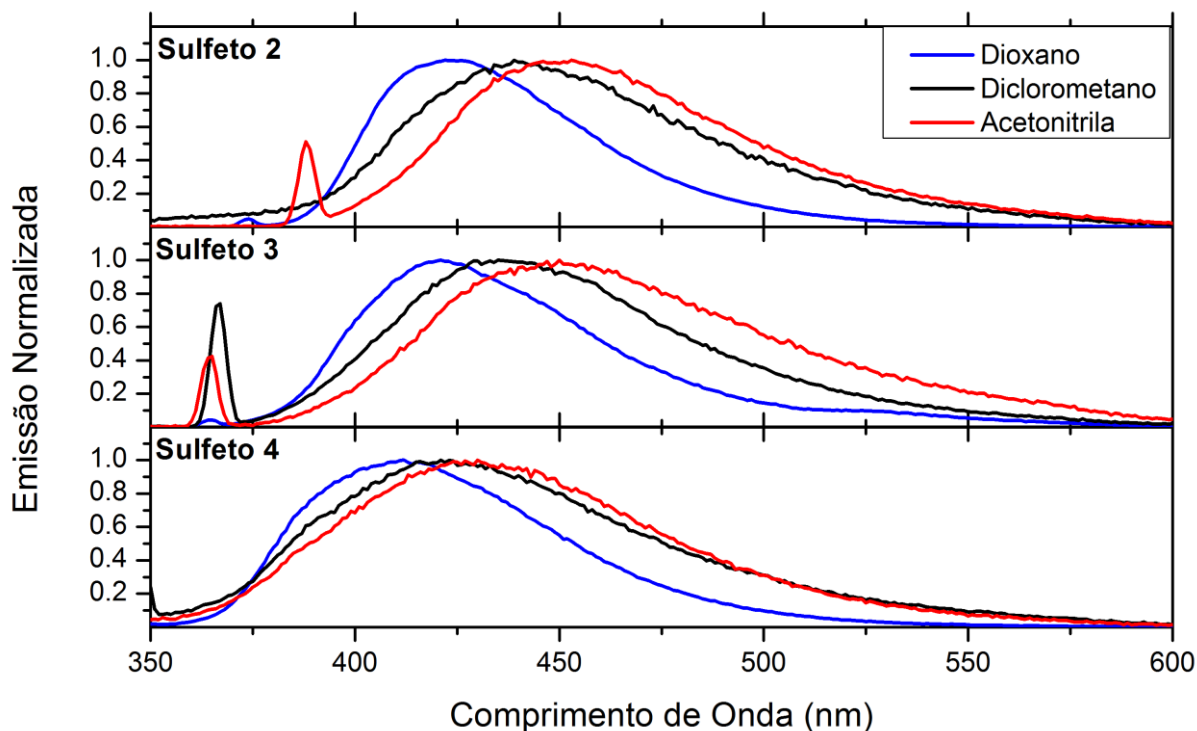


Figura 15 Espectros de emissão para os sulfetos sintetizados.

Como esperado, os resultados mais significativos para análise do solvatocromismo foram obtidos pela oxidação dos sulfetos para suas respectivas sulfonas vinílicas. O solvatocromismo surge a partir da alteração da estrutura eletrônica e distribuição de carga no estado excitado. Assim, a inserção de grupamentos sulfona, fortemente aceptores de elétrons em estruturas conjugadas contendo bons grupos doadores para obtenção de sistemas D- π -A- π -D, tende a aumentar drasticamente a polaridade do estado excitado, sendo este melhor ou pior estabilizado por interações com os diferentes solventes.

Para a sulfona **5**, contendo trifetilamina como grupo doador de elétrons, observa-se significativa influência da polaridade do solvente na emissão de fluorescência (Figura 16). Quando o composto é dissolvido em diclorometano, solvente com polaridade intermediária, apresenta sua banda máxima de emissão em 502 nm, a variação para um solvente de menor polaridade como o dioxano desloca o máximo de emissão para a região azul do espectro, passando a emitir intensamente em 464 nm. À medida que a polaridade do solvente é aumentada, o efeito de solvatação torna-se maior, resultando em maior perda de energia durante as transições eletrônicas e, conseqüente emissão em comprimentos de ondas maiores. Esse efeito pode ser claramente observado na Figura 16, onde em

acetonitrila, solvente de alta polaridade, a banda máxima de emissão é deslocada para o vermelho, passando a emitir fluorescência amarela em 529 nm. Como a influência da polaridade do solvente na absorção é praticamente insignificante, os deslocamentos de Stokes observados tornam-se cada vez maiores à medida que a polaridade do solvente é aumentada.

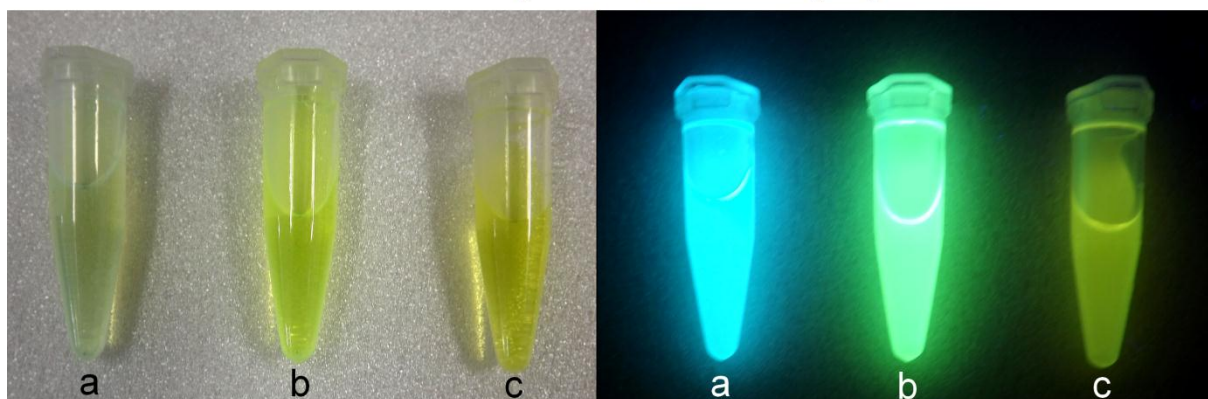
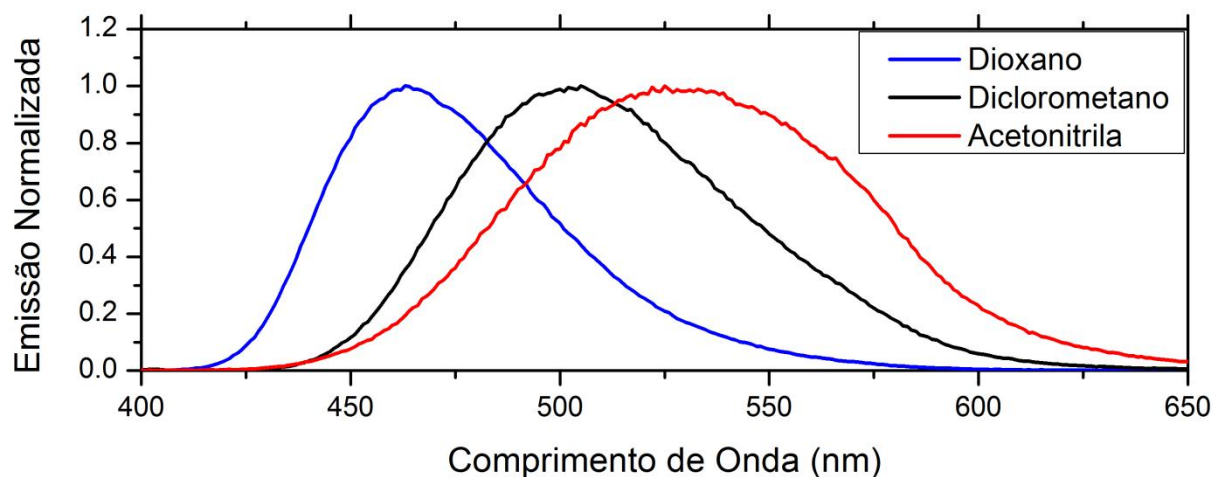


Figura 16 Espectro de emissão de fluorescência da sulfona **5**; à esquerda, soluções da sulfona **5** em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções, agora sobre luz UV-365 nm.

Uma maneira interessante proposta para compreender como ocorre o solvatocromismo para esses compostos é pensar em suas estruturas de ressonância. Na Figura 17 são mostradas duas estruturas de ressonância para a sulfona **5**. No estado fundamental a molécula é essencialmente apolar, já no estado excitado passa por uma estrutura com cargas bem localizadas e com isso, sendo mais influenciada pela mudança de polaridade do solvente.

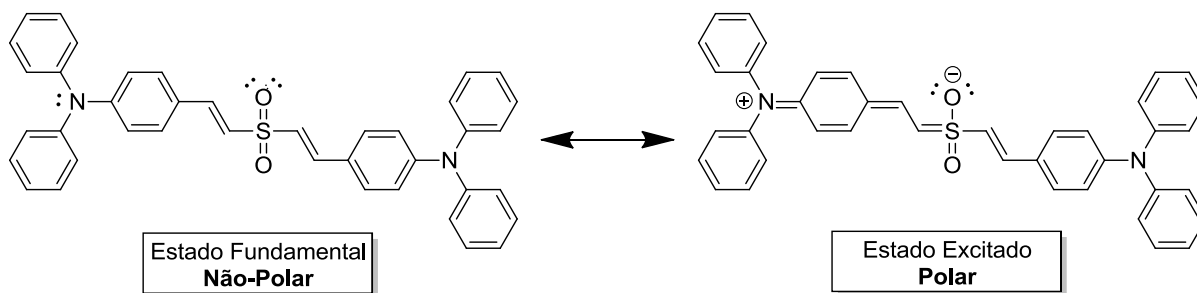


Figura 17 Estruturas de ressonância para a sulfona **5**.

De maneira semelhante, as sulfonas **6** e **7** também são fortemente influenciadas pela variação de polaridade do solvente. Na Figura 18, é apresentado o espectro de emissão normalizado para a sulfona **6**. Como observado, o composto tem o deslocamento da banda máxima de emissão para a região do vermelho quando se muda o solvente de dioxano ($\lambda_{max}^{Em} = 459$ nm) para diclorometano ($\lambda_{max}^{Em} = 489$ nm), passando a emitir de um azul intenso para verde. Em acetonitrila, a banda de emissão é deslocada para um máximo em 499 nm. Para a sulfona **7** a banda máxima de emissão em acetonitrila é observada em 510 nm, sendo que a alteração para solventes mais apolares promove o deslocamento da emissão para região azul do espectro devido ineficiência dos processos de solvatação. O espectro de emissão de fluorescência para a sulfona **7** é apresentado na Figura 19.

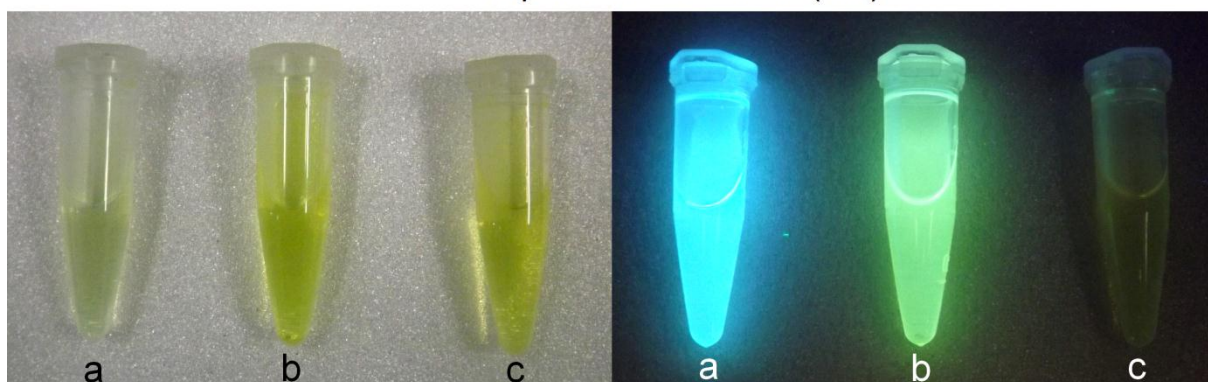
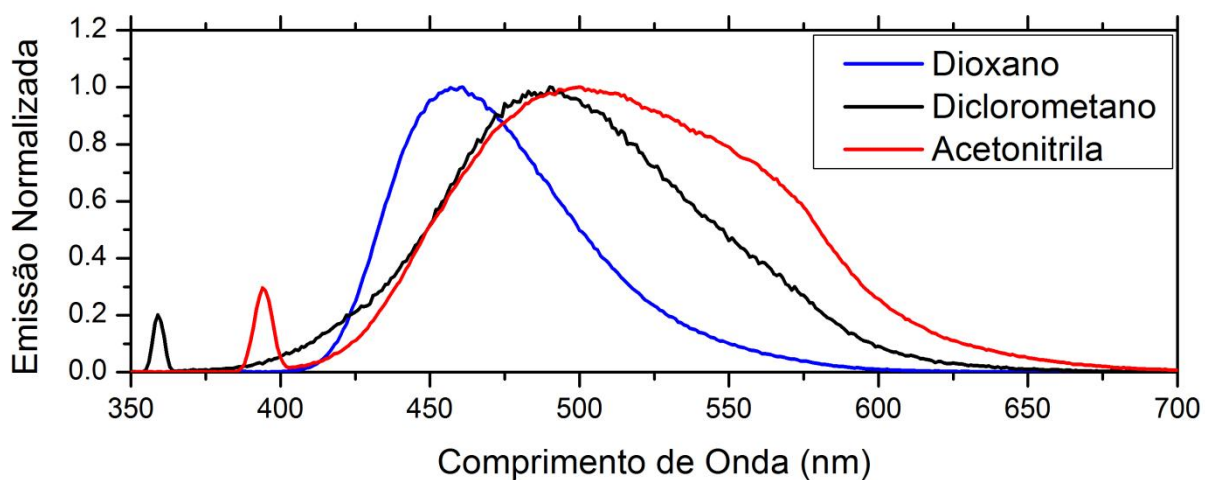


Figura 18 Espectro de emissão de fluorescência da sulfona **6**; à esquerda, soluções da sulfona **6** em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções, agora sobre luz UV-365 nm.

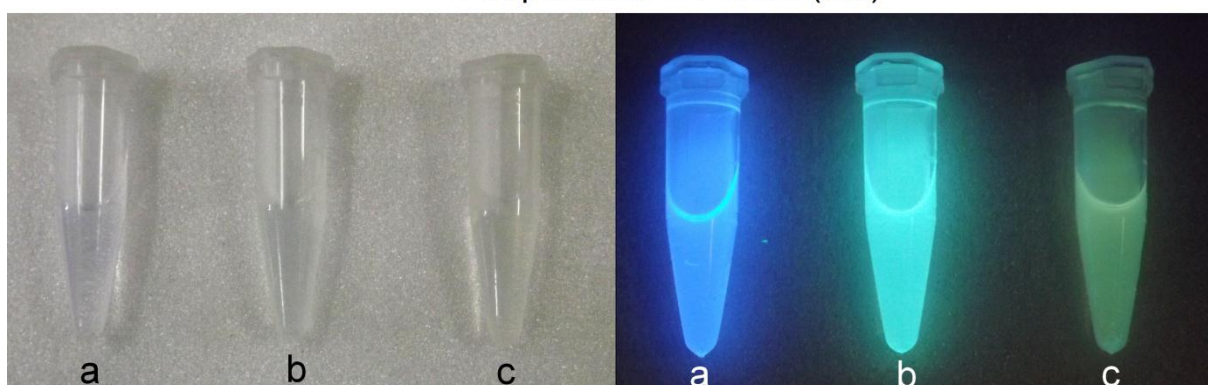
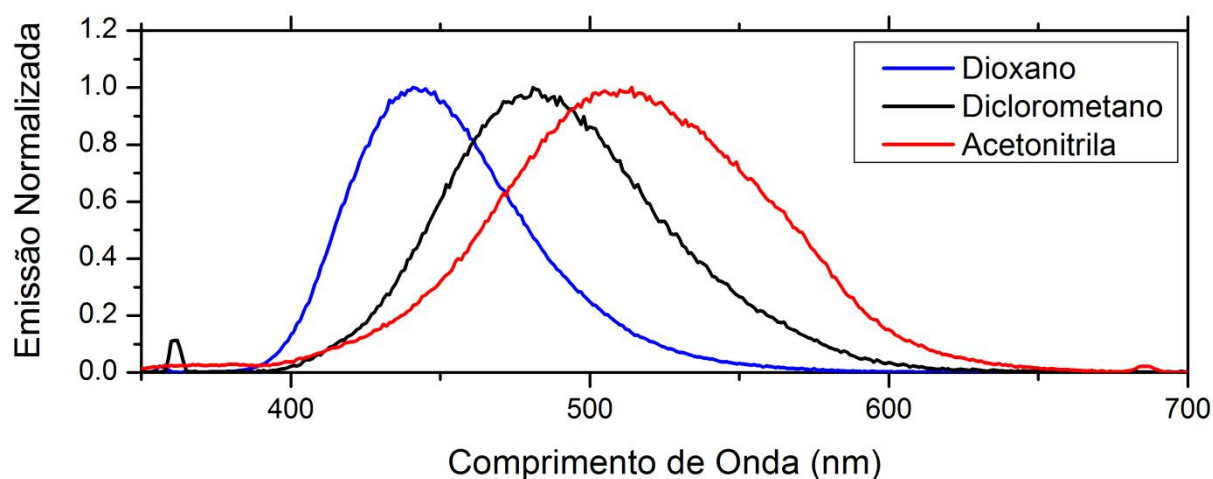


Figura 19 Espectro de emissão de fluorescência da sulfona 7; à esquerda, soluções da sulfona 7 em a) dioxano, b) diclorometano e c) acetonitrila; à direita as mesmas soluções, agora sobre luz UV-365 nm.

3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Dispositivos emissores de luz normalmente necessitam de tratamento térmico e, quando baseados em moléculas orgânicas, são mais susceptíveis a sofrer alterações em suas propriedades quando submetidos a temperaturas mais elevadas. Visando observar o comportamento térmico dos sulfetos e sulfonas vinílicas, realizaram-se os estudos termogravimétricos sendo que a faixa de temperatura para análise foi de 20 °C a 700 °C, temperatura suficiente para degradar os compostos.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas TGA para os sulfetos e sulfonas estudados.

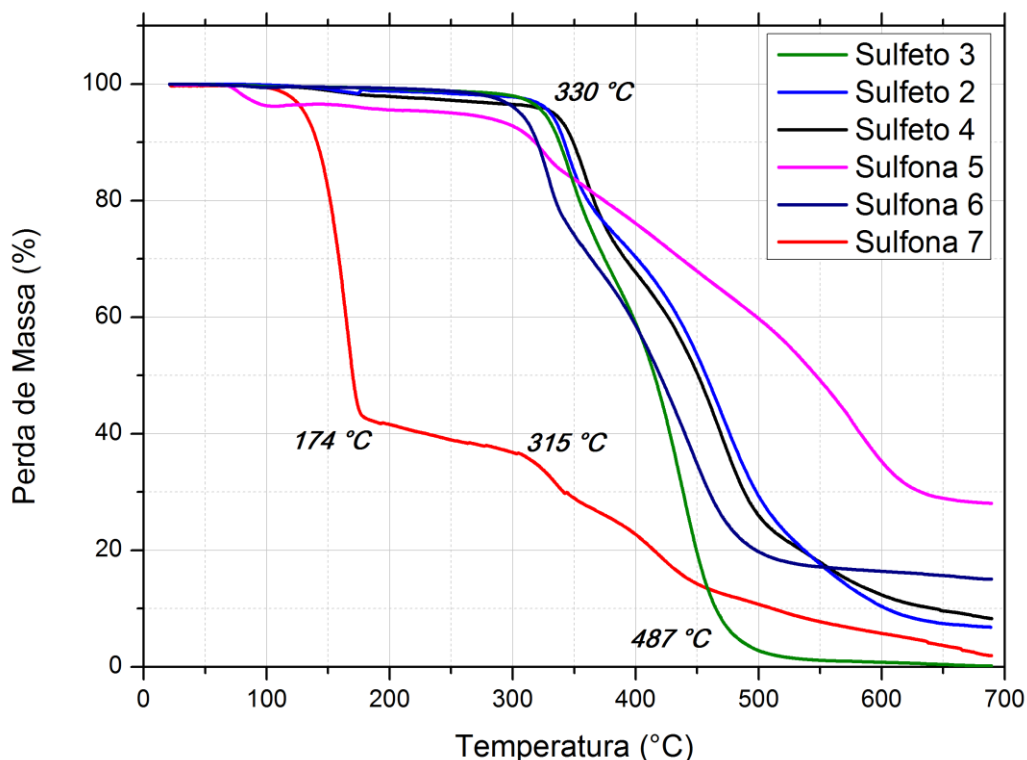


Figura 20 Análise TGA dos sulfetos e sulfonas estudados.

A partir de 300 °C os sulfetos **2**, **3** e **4** e a sulfona **6** começam a perder massa significativamente. O sulfeto **3**, tem sua temperatura inicial de degradação em 320 °C, se degradando por completo em temperatura em torno de 487 °C. Os demais sulfetos apresentam características semelhantes, tendo sua temperatura final de degradação um pouco mais elevada, os sulfetos **2** e **4** são degradados quase completamente à aproximadamente 640 °C. Já a sulfona **6**, perde cerca de 80 % de massa até 517 °C, quando decai lentamente até 700 °C, a partir de onde não pode-se acompanhar seu comportamento. A sulfona **5** comporta-se um pouco diferente dos demais, em 71 °C degrada-se cerca de 4 % de massa até chegar a 100 °C mantendo-se constante até 302°C, a partir dessa temperatura cerca de 66 % de sua massa é perdida até chegar a temperatura final de degradação, em 632 °C. Da mesma forma, a sulfona **7** apresenta dois patamares de degradação. A partir de 108 °C uma parte do material começa a se degradar rapidamente, terminado em 174 °C. Logo em seguida, uma pequena perda de massa até 315 °C a partir da onde o composto começa a se degradar por completo em cerca de 700 °C.

Os resultados obtidos para os sulfetos e sulfonas mostraram-se bastante interessantes, uma vez que os compostos apresentam elevada temperatura de

decomposição, característica bastante procurada para materiais orgânicos emissores de luz, facilitando suas possíveis aplicações em dispositivos eletroluminescentes.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho realizou-se com sucesso a síntese de novos sulfetos vinílicos a partir da reação de *Wittig-Horner*. Com uma simples etapa reacional, os sulfetos foram oxidados a suas respectivas sulfonas vinílicas, podendo-se estudar as propriedades fotofísicas dessas duas classes de compostos.

As análises fotofísicas demonstraram bons resultados para os sulfetos vinílicos contendo grupos doadores de elétrons como carbazol, difenil- e trifenilamina. Estes compostos absorvem radiação UV e emitem fluorescência na região azul do espectro, entre 422-458 nm. A oxidação dos sulfetos e inserção dos grupos sulfonas promoveram interessantes alterações nas propriedades fotofísicas destes compostos. Os espectros de absorção e emissão de fluorescência mostram o deslocamento das bandas máximas para regiões de menor energia, sugerindo a obtenção de sistemas D- π -A- π -D e a possível formação de estados de transferência de carga intramolecular.

Também foram obtidos resultados interessantes para os estudos dos efeitos da polaridade do solvente nas propriedades fotofísicas de sulfetos e sulfonas. Em geral, os espectros de absorção são praticamente independentes da polaridade do solvente, as pequenas alterações observadas para as sulfonas podendo ser atribuídas a leves interações intramoleculares entre os grupos doadores e aceptores de elétrons. Em contraste aos espectros de absorção, as bandas de emissão de fluorescência são bastante influenciadas pela polaridade do solvente, sendo fortemente deslocadas para regiões de menor energia conforme aumento da polaridade do solvente. Este efeito é bem mais pronunciado para as sulfonas, e ocorre pela formação de estados excitados mais polares e, com isso, melhor estabilizados por solvente com alta polaridade.

A partir dos interessantes resultados obtidos, sobretudo para as sulfonas, e das inúmeras questões que surgiram durante o trabalho, são inúmeras as possibilidades para a continuação dos estudos e utilização de reações do tipo *Wittig-Horner* para síntese de sulfetos vinílicos altamente conjugados e posterior obtenção das respectivas sulfonas. A facilidade com que se pode alterar a estrutura e inserir grupamentos que dotem a molécula com as propriedades desejadas, são uma das

principais vantagens dessa metodologia e pode ser um interessante caminho para construção de sistemas π -conjugados contendo grupamentos doadores e aceptores de elétrons.

CAPÍTULO V

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, será apresentada a descrição dos equipamentos e dos métodos utilizados para a síntese e caracterização dos compostos apresentados neste trabalho.

5.1 Materiais de Métodos

A vidraria utilizada, quando necessário, foi flambada sob corrente de argônio seco. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Heidolph VV2000 ou rotaevaporador Büchi, modelos EL-131 e R-114, ambos os aparelhos operando à pressão reduzida (≈ 30 mmHg), sendo que o solvente remanescente foi removido em linha de vácuo, equipada com uma bomba de alto-vácuo Edwards, modelo E2M8.

5.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando-se folhas de sílicagel 60 (Whatman – AL SIL G/UV – com 0,2 mm de espessura) sobre lâminas de alumínio. Como eluente, utilizou-se hexano ou soluções de hexano/acetato de etila em diferentes proporções. Os reveladores foram: luz UV-365 nm, iodo e solução ácida de vanilina.

5.1.2 Cromatografia em Coluna (CC)

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizando-se silicagel 40-63 μm (230-400 mesh) e, como eluente, hexano ou soluções de hexano/acetato de etila e hexano/acetato de etila/diclorometano em diferentes proporções.

5.1.3 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (P.F.) foram determinados em um aparelho MQAPF-301-Microquímica.

5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-200 e DPX-400 (DQ – UFSM), operando nas frequências de 200 MHz e 400 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em partes por milhão (ppm), em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^1H) e CHCl_3 (para os espectros de ^{13}C).

5.1.5 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na forma de filme líquido ou pastilha de KBr. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na absorção de 1601 cm^{-1} , utilizando o seguinte aparelho: espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 (DQ – UFSM).

5.1.6 Análises Fotofísicas

As análises fotofísicas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (IQ - UFRGS). Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu UV-1601PC. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Hitachi, modelo F-4500, sendo que o comprimento de onda de excitação utilizado foi o comprimento de onda máximo de absorção referente a cada composto. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em concentrações entre 10^{-5} – 10^{-6} M.

5.1.7 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados.⁵² Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados. O THF foi refluxado sob sódio metálico, utilizando benzofenona como indicador e destilado imediatamente antes do uso.

⁵² Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a Ed. Pergamon Press, New York, **1980**.

5.2 Procedimentos Experimentais

5.2.1 Preparação da Difenilfosfina (41)⁵³

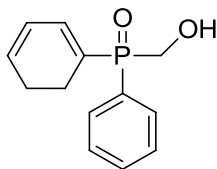
Em um balão de 500 mL, duas bocas, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (200 mL) e Li⁰ (2,93 g; 425 mmol), em pequenos pedaços. A esta suspensão, adicionou-se a trifenilfosfina (50 g; 190 mmol). Após aproximadamente 15 min a mistura reacional tornou-se vermelha escura. A mistura ficou sob agitação, à temperatura ambiente, por 24 horas. Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada a 0°C e adicionou-se lentamente H₂O (50 mL). Deixou-se o sistema sob forte agitação por 20 minutos e adicionou-se HCl (3 M) com seringa até pH = 7. Extraíu-se rapidamente a mistura com acetato de etila e secou-se sob MgSO₄. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rotaevaporador. Purificou-se o resíduo oleoso por destilação à pressão reduzida. Rendimento: 72%. P.E.= 280°C.

5.2.2 Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (42)

Em um balão de 100 mL, de duas bocas, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se difenilfosfina (10 mL; 57 mmol) e paraformaldeído (1,95 g; 65 mmol). A mistura reacional foi aquecida a 110 °C e mantida sob agitação por 0,5 horas. Após este tempo, a reação foi resfriada a 0 °C e adicionou-se 30 mL de THF. Após, adicionou-se, lentamente H₂O₂ (30%, aproximadamente 10 mL) gota à gota. A reação foi acompanhada por CCD, visto que o produto de oxidação (polar) possui fator de retenção distinto do produto não oxidado (apolar). A mistura ficou sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas. Extraíu-se a reação com acetato de etila (3 x 60 mL), lavou-se a fase orgânica com água (2 x 60 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 60 mL). A fase orgânica foi seca sob MgSO₄, filtrada e o solvente evaporado em rotaevaporador,

⁵³ Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Němec, I.; Hermann, P.; Lukeš, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409.

sob pressão. O sólido obtido foi triturado com solução 1:1 de acetato de etila e hexano. Rendimento de 81%.



P.F. : 136-137 °C (Literatura 136-137°C).⁵⁴

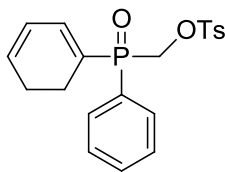
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 4,40 (s, 2H); 5,82 (s, 1H); 7,42-7,50 (m, 6H); 7,72-7,77 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 60,9 (d, J_{P-C} = 84,1 Hz); 128,4 (d, J_{P-C} = 11,3 Hz); 130,4 (d, J_{P-C} = 96,1 Hz); 131,2 (d, J_{P-C} = 9,2 Hz); 131,9 (d, J_{P-C} = 2,8 Hz).

5.2.3 Preparação do (difenilfosfinoil)metil-*p*-toluenosulfonato (43)²⁹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metanol **35** (4,64 g; 20 mmol) e CH₂Cl₂ (50 mL), e a 0 °C adicionou-se, com seringa, Et₃N (2,14 g; 21 mmol). Deixou-se a mistura reacional sob agitação e a t. a. por 30 min. Após este tempo, resfriou-se o sistema a 0°C e adicionou-se o cloreto de tosila (4 g; 21 mmol). O sistema reacional foi mantido a 0°C por 30 min e após a temperatura ambiente por 4 horas. Em seguida, adicionou-se água (50 mL) e extraiu-se a mistura com CH₂Cl₂ (50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rotaevaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando-se gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 40% de acetato de etila. Alternativamente, o produto pode ser recristalizado com uma mistura de acetato de etila/hexano (1:9). Rendimento: 90%.

⁵⁴ Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 724.



P.F.: 124–125 °C (Literatura: 124–126°C).⁵⁵

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 2,42 (s, 3H); 4,62 (d, J_{P-H} = 7,0 Hz, 2H); 7,26 (d, J = 7,8 Hz, 2H); 7,48–7,62 (m, 8H); 7,70–7,74 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 21,5; 64,6 (d, J_{P-C} = 82,1 Hz); 127,9; 128,6 (d, J_{P-C} = 13,0 Hz); 128,8 (d, J_{P-C} = 103,8 Hz); 129,8; 130,9; 131,3 (d, J_{P-C} = 10,0 Hz); 132,7 (d, J_{P-C} = 3,1 Hz); 145,4.

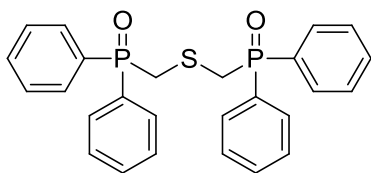
5.2.4 Secagem do Sulfeto de Sódio

O sulfeto de sódio hidratado (Aldrich) é desidratado por evaporação em rotaevaporador com acetato de etila, para retirar o excesso de água e após, seco em bomba de alto vácuo por 12 horas à temperatura de 60 °C.

5.2.5 Preparação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto (1)²⁹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil *p*-toluenosulfonato **36** (3,86 g; 10 mmol) e DMF (30 mL). Em seguida, à temperatura ambiente adicionou-se Na₂S anidro em excesso (0,78 g, 10 mmol) em pequenas porções. A mistura reacional foi aquecida a 60 °C e acompanhada por CCD até total desaparecimento do material de partida, o que levou aproximadamente 1,5 h. Adicionou-se água (50 mL) e extraiu-se a mistura com acetato de etila (4 x 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com H₂O (2 x 100 mL) e com solução saturada de NaCl (1 x 100 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. O solvente foi evaporado em rotaevaporador e o sólido obtido foi recristalizado em uma mistura de hexano/acetato de etila (1:9), fornecendo, após secagem sob vácuo, um pó branco. Rendimento: 92%.

⁵⁵ Wegener, W. Z. Chem. **1971**, 11, 262.



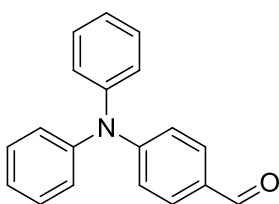
P.F.: 149–152 °C

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3,59 (d, $J_{\text{P-H}} = 6,2$ Hz, 4H); 7,41–7,53 (m, 12H); 7,70–7,79 (m, 8H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 29,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,4$ Hz); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,6$ Hz); 131,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,7$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 100,1$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 1,5$ Hz).

5.2.6 Síntese do 4-(difenilamino)benzaldeído (44)⁴¹

Em um balão de duas bocas de 10 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio adicionar 3 mL de DMF e resfriar o sistema a 0 °C. Adicionar 2,3 mL (25 mmol) de POCl_3 gota-a-gota, em seguida adicionar 1,2 g (5 mmol) de trifetilamina e aquecer a mistura por 5h à 45 °C. Após, a reação é resfriada à 0 °C, neutralizada com K_2CO_3 , e o sólido amarelo precipitado é filtrado e recristalizado com Etanol. Sólido amarelo, rendimento de 82%.



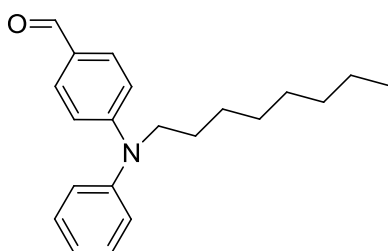
E.M. (m/z): 273 (M+).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7,00 (d, $J = 8,9$, 2H), 7,30–7,36 (t, $J = 7,8$, 4H), 7,15–7,18 (m, 6H), 7,67 (d, $J = 8,9$, 2H), 9,7 (s, 1H).

5.2.7 Síntese do 4-octil(fenilamino)benzaldeído (46)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio adicionar 7,5 mL de DMF e resfriar o sistema a 0 °C. Adicionar

2,41 ml (26 mmol) de POCl_3 gota-a-gota durante 30 min., em seguida adicionar 2,5 g (8,9 mmol) de N-octildifenilamina e aquecer a mistura por 48h à 80 °C. Após, a reação é resfriada à 0 °C, neutralizada com K_2CO_3 , extraída com DCM, seca com MgSO_4 e purificada por coluna cromatográfica usando hexano e acetato de etila (10:1) como eluente. Óleo amarelo, 65% de rendimento.

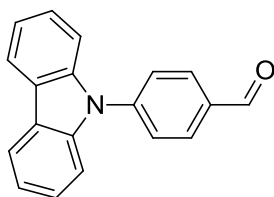


E.M. (m/z): 309 (M^+).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 6.69 (d, $J = 8.9$, 2H), 7.44 (t, $J = 7.8$, 2H), 7.15–7.35 (m, 4H), 7.65 (d, $J = 8.9$, 2H), 9.71 (s, 1H).

5.2.8 Síntese do 4-carbazol-9-benzaldeído (47)

O composto é preparado a partir da modificação do método presente na literatura.⁴⁵ Em um balão de 100 ml, sob atmosfera de argônio, a mistura de 2 g (12 mmol) de carbazol e 1,68 g (15 mmol) de *t*BuOK em 45 ml de DMF, é aquecida à 110 °C por 0,5 h. Após, 4-fluorbenzaldeído é lentamente adicionado à reação e esta mantida sob agitação por 36 h. A reação é resfriada a t.a., colocada em uma mistura de água/gelo e agitada por 0,5 h. O precipitado formado é filtrado, seco sob vácuo e triturado com EtOH. Sólido amarelo fraco, 60 % de rendimento.



P.F.: 160 °C.

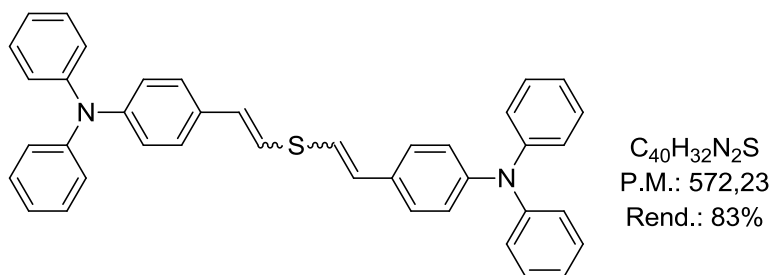
E.M. (m/z): 271 (M^+).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): = 10.14 (1 H, s, -CHO), 8.29 (d, 2 H), 8.22 (d, 2 H), 7.92 (d, 2 H), 7.54 (d, 2 H), 7.49 (t, 2 H), 7.36 (t, 2 H).

5.2.9 Procedimento Geral para Síntese dos Sulfetos Vinílicos Simétricos

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **1** (1.15 g, 2.5 mmol) e THF (30 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60%; 0.21 g, 5.3 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por 20 min. Após, adicionou-se o aldeído (5.1 mmol) e elevou-se a temperatura para 60 °C, mantendo-se o sistema reacional sob agitação magnética por 24 horas. Passado este tempo, adicionou-se H_2O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH_2Cl_2 (2 x 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH_4Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH_2Cl_2 /hexano/acetato de etila, 1:5:4). Os rendimentos e dados espectrais dos sulfetos vinílicos **2**, **3** e **4** estão apresentados abaixo:

4,4'-(tiobis(eteno-2,1-diil)bis(N,N-difenilanilina) (2)

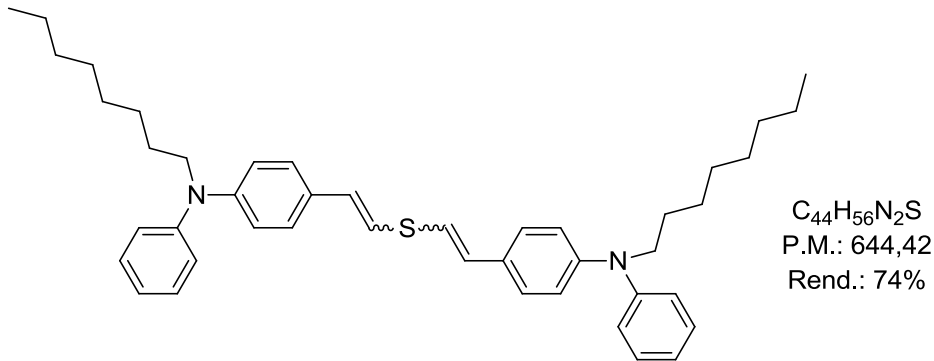


P.F.: 168 °C;

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) Isômeros *E,E/E,Z* δ (ppm): 7.1-7.3 (m, 16H); 6.9–7,1 (m, 21H); 6.69 (d, $J = 15.4$ Hz, 2H, *E,E*); 6.61 (d, $J = 15.4$ Hz, 2H, *E,E*); 6,49 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*); 6,32 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 120,0; 123,0; 123,5; 124,5; 124,6; 126,8; 129,3; 130,5; 130,8; 147,3; 147,5.

I.V. v (cm^{-1}): 506, 695, 752, 1278, 1328, 1492, 1505, 1589, 3026.

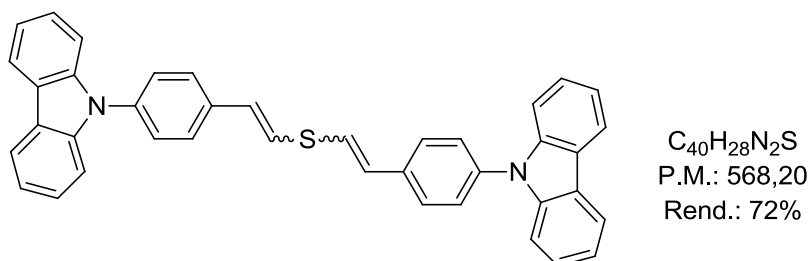
4,4'-(tiobis(eteno-2,1-diil)bis(N-octil-N-fenilanelina) (3)

P.F.: óleo;

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) Isômeros *E,E/E,Z* δ (ppm): 7.21 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H); 7.27 (t, 4H); 7.1-6.9 (m, 6H); 6.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H); 6.66 (d, $J = 15.6$ Hz, 4H); 6,48 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*); 6,26 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*); 3.67 (t, 4H); 1.65 (q, 4H); 1.2-1.3 (m, 20H); 0.87 (t, 6H);

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ (ppm): 14; 22,5; 27; 27,5; 29,2; 29,3; 31,7; 52,4; 119,1; 119,3; 122,3; 122,6; 126,9; 129,3; 131; 147,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 522, 605, 698, 751, 828, 946, 1182, 1243, 1366, 1510, 1594, 2927.

Bis(4-(9H-carbazol-9-il)estiril)sulfeto (4)

P.F.: 98 °C;

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) Isômeros *E,E/E,Z* δ (ppm): 8.21 (d, 5H); 7.6-7.5 (m,11H); 7.45-7.35 (m,11H); 7.3-7.2 (m,6H); 6.98 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H); 6.82 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H); 6,71 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*); 6,59 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H, *E,Z*).

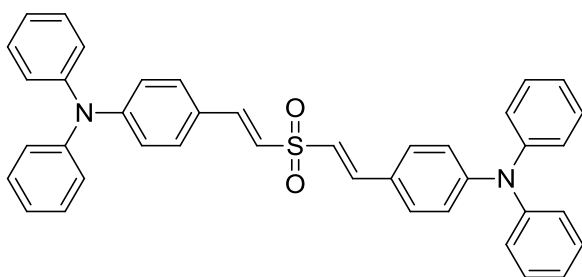
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 109,7; 120; 120,3; 122,9; 123,5; 125,9; 127,3; 129,9; 130,2; 135,6; 137; 140,8.

I.V. ν (cm^{-1}): 723, 748, 839, 932, 1228, 1334, 1450, 1512, 1597, 3025.

5.2.10 Procedimento Geral para Síntese das Sulfonas Vinílicas Simétricas

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética adicionou-se o sulfeto vinílico (0.5 mmol) e CH_2Cl_2 (15 mL). A temperatura do sistema reacional foi resfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, adicionou-se *m*CPBA (50%; 3 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à $0\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. Após, removeu-se o banho de gelo e a reação foi mantida a temperatura ambiente por 3-4 h. Após este tempo, adicionou-se solução saturada de tiosulfato de sódio (10 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH_2Cl_2 (2 x 15 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH_2Cl_2 /hexano/acetato de etila, 1:8:1). Os rendimentos e dados espectrais das sulfonas vinílicas **5**, **6** e **7** estão apresentados abaixo:

4,4'-((1E,1'E)-sulfonilbis(eteno-2,1-diil))bis(N,N-difenilaniлина) (**5**)



$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
P.M.: 604,22
Rend.: 92%

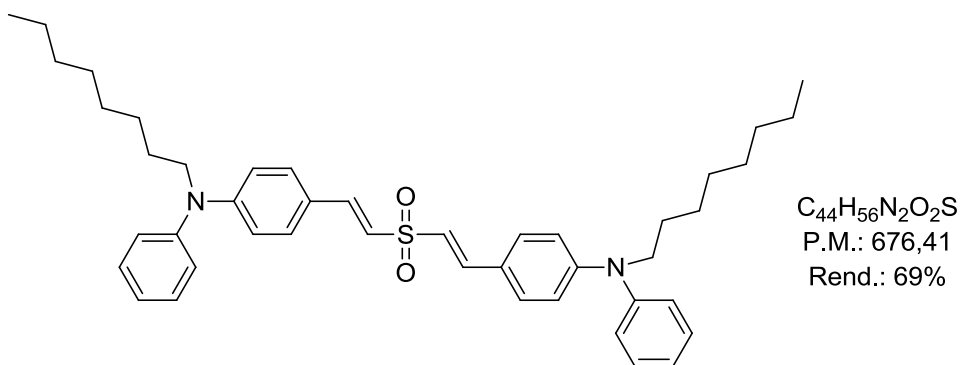
P.F.: $102\text{ }^\circ\text{C}$;

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) Isômero *E,E* δ (ppm): 7,51 (d, $J = 15,3\text{ Hz}$, 2H); 6,65 (d, $J = 15,3\text{ Hz}$, 2H); 6,98 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 4H); 7,05-7,15 (m, 11H); 7,2-7,35 (m, 13H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 121,2; 123,7; 124,3; 125,3; 125,6; 129,5; 129,7; 142,2; 146,7; 150,6.

I.V. ν (cm^{-1}): 496, 631, 696, 1125, 1175, 1284, 1329, 1491, 1507, 1588, 3035.

4,4'-((1E,1'E)-sulfonilbis(eteno-2,1-diil))bis(N-octil-N-fenilnilina) (6)



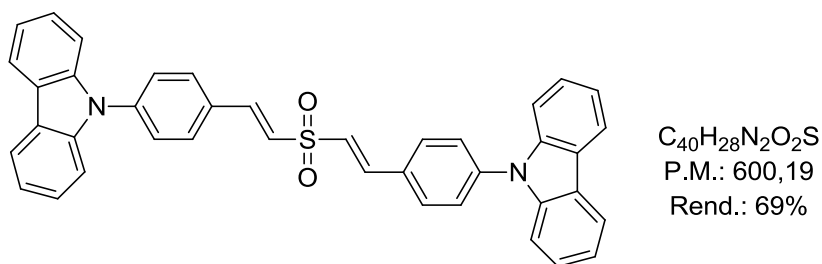
P.F.: óleo;

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) Isômero *E,E* δ (ppm): 0.87 (t, 6H); 1.2-1.3 (m, 20H); 1.65 (q, 4H); 3.67 (t, 4H); 6.55 (d, $J = 15.2$ Hz, 4H); 7.46 (d, $J = 15.2$ Hz, 4H); 7,29 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 6,7 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 7,4 (t, 4H); 7,15-7,25 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 14; 22,5; 26,9; 27,3; 29,1; 29,3; 31,7; 52,4; 115; 121,8; 122; 125,2; 126,3; 129,8; 129,9; 142,3; 146,4; 150,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 415, 515, 616, 826, 975, 1122, 1176, 1307, 1508, 1587, 1680, 1923, 3036.

9,9'-(((1E,1'E)-sulfonilbis(eteno-2,1-diil))bis(4,1-fenileno))bis(9H-carbazol) (7)



P.F.: 134 °C;

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) Isômeros *E,E* δ (ppm): 6,97 (d, $J = 15,5$ Hz, 2H); 7,78 (d, $J = 15,5$ Hz, 2H); 7,67 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H); 7,77 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 7,33 (t, 4H); 7,4-7,5 (m, 8H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 109,6; 120,4; 120,5; 123,8; 126,1; 127; 127,3; 130; 131,3; 140,3; 140,6; 142,4.

I.V. ν (cm^{-1}): 563, 643, 720, 750, 1126, 1306, 1449, 1517, 1602, 1701, 2924.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578; b) A.G. MacDiarmid, Nobel Lecture, **2000**.
2. Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng., R* **2002**, 39, 143.
3. a) Liu, Y.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Kwok, R. T. K.; Mahtab, F.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2536; b) Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5032; c) Zhang, T.; Liu, D.; Wang, Q.; Wang, R.; Ren, H.; Li, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 12969; d) Chen, S. Y.; Xu, X. J.; Liu, Y. Q.; Yu, G.; Sun, X. B.; Qiu, W. F.; Ma, Y. Q.; Zhu, D. B. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1541; e) Leslie, W.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2004**, 623.
4. a) Ahn, T.; Ko, S.-W.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2002**, 35, 3495; b) Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Chow, H.-L. *Polym. Int.* **2006**, 55, 938; c) Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1295.
5. Wessling, R. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
6. a) Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Muellen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2634; b) Chen, C.-H.; Lin, J. T.; Yeh, M.-C. P. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8564; c) Kim, S.-K.; Park, Y.-I.; Kang, I.-N.; Park, J.-W. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4670.
7. a) Silveira, C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R.; Braga, A. *Synthesis* **2009**, 469; b) Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935; c) Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, 61, 7712; d) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5703; e) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7517.
8. a) Zheng, L.; Urian, R. C.; Liu, Y.; Jen, A. K.-Y.; Pu, L. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 13; b) Liu, B.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Liu, S.-Y.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2001**, 34, 7932; c) Jin, S.-H.; Jung, J.-E.; Yeom, I.-S.; Moon, S.-B.; Koh, K.; Kim, S.-H.; Gal, Y.-S. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 895; d) Li, H.; Geng, Y.; Tong, S.; Tong, H.; Hua, R.; Su, G.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 3278; e) Drury, A.; Maier, S.; Rütther, M.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 485; f) Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9141; g) Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2002**, 35, 3819; h) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 303; i) Wang, F.; He, F.; Xie, Z.; Li, M.; Hanif, M.; Gu, X.; Yang, B.; Zhang, H.; Lu, P.; Ma, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 5242.
9. a) Panchamukhi, S. I.; Belavagi, N.; Rabinal, M. H.; Khazi, I. A. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 1515; b) Berlin, A.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Sabatini, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 27; c) Ku, S.-Y.; Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Yang, S.-W.; Tsai, T.-C.; Wong, K.-T.; Chen, Y.-H.; Wu, C.-I. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 773; d) Shen, P.; Ding, T.; Huang, H.; Zhao, B.; Tan,

- S. *Synth. Met.* **2010**, 160, 1291; e) Martínez, F.; Neculqueo, G.; Vásquez, S. O.; Letelier, R.; Garland, M. T.; Ibañez, A.; Bernède, J. C. *J. Mol. Struct.* **2010**, 973, 56.
10. a) Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 769; b) Reddy, V.; Swapna, K.; Kumar, A.; Rao, K. *Synlett* **2009**, 2783; c) Sridhar, R.; Surendra, K.; Krishnaveni, N.; Srinivas, B.; Rao, K. *Synlett* **2006**, 3495; d) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1032;
 11. Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1373.
 12. Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3787.
 13. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 26, 492.
 14. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.
 15. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.
 16. Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 777.
 17. Mikolajczyk, M.; Grzejszak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.
 18. Brocksom, T. J.; Petraghani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. S. *Synthesis* **1975**, 396.
 19. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chefczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2967.
 20. Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 547.
 21. Guadagnin, R. C. *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2005**.
 22. Lacowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3.ed. New York: Kluwer Academic, **2006**.
 23. a) Sworakowski, J.; Ulaski, J. *Annu. Rep., Sec. C* **2003**, 99, 87; b) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VHC, **2002**; c) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, **1995**; d) Wiethaus, G. *Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear* (Dissertação de Mestrado) Porto Alegre, **2010**.
 24. a) Heeger, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2591; b) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2581; c) Shirakawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
 25. a) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605; b) Sheats, J. R.; Barbara, P. F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 191; c) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, 55, 572.
 26. a) Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C.-S.; Kwong, H.-L.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1208; b) Zou, Y.; Tan, S.; Yuan, Z.; Yu, Z. *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 3561; c) Jaballah, N.; Chemli, M.; Hriz, K.; Fave, J.-L.; Jouini, M.; Majdoub, M. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 78; d) Qiao, Z.; Xu, Y.; Lin, S.; Peng, J.; Cao, D. *Synth.*

- Met.* **2010**, 160, 1544; e) Xu, B.; Chi, Z.; Li, X.; Li, H.; Zhou, W.; Zhang, X.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 433.
27. Chai, S.-Y.; Bie, G.-J.; Li, T.-L.; Li, W.-L.; Chen, Z.-Q.; Liu, B. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 1330.
 28. Liu, Z.; Zhang, J.; Qiu, Y.; Qin, L.; Zhang, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1960.
 29. Park, J.-W.; Lee, S.-E.; Park, H.-C.; Chung, T.-G.; Seo, H.-J. *Mater. Sci. Eng., C* **2004**, 24, 103.
 30. Zhang, X.; Chi, Z.; Yang, Z.; Chen, M.; Xu, B.; Zhou, L.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Opt. Mater.* **2009**, 32, 94.
 31. Li, W.; Wang, Z.; Lu, P. *Opt. Mater.* **2004**, 26, 243.
 32. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.
 33. a) Kolodiazhnyi, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis* Wiley-VCH. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto **1999**; b) Cadogan, J. I. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* Academic Press INC. London **1979**; c) Kurti L.; Czako B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier, **2005**.
 34. Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 241.
 35. Bassaco, M. *Síntese de Novos Sulfetos Vinílicos e Estudo de suas Propriedades Fluorescentes* (Dissertação de Mestrado) Santa Maria, **2011**.
 36. Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 442.
 37. a) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1; b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 75.
 38. a) Song, Y.; Di, C.; Yang, X.; Li, S.; Xu, W.; Liu, Y.; Yang, L.; Shuai, Z.; Zhang, D.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15940; b) Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2584; c) Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 966.
 39. a) Bordeau, G.; Lartia, R.; Metge, G.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Teulade-Fichou, M.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16836; b) Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Lu, Z.; Twieg, R.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E.; Goodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11840.
 40. a) Stolka, M.; Yanus, J. F.; Pai, D. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4707; b) Borsenberger, P. M.; Weiss, D.S. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
 41. Lee, T. H.; Tong, K. L.; So, S. K.; Leung, L. M. *Synth. Met.* **2005**, 155, 116.
 42. Collings, P.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, **1997**.
 43. Liu, B.; Najari, A.; Pan, C.; Leclerc, M.; Xiao, D.; Zou, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 391.

44. a) Yang, J.-X.; Tao, X.-T.; Yuan, C. X.; Yan, Y. X.; Wang, L.; Liu, Z.; Ren, Y.; Jiang, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3278; b) Adhikari, R. M.; Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4727; c) Fu, H.; Wu, H.; Hou, X.; Xiao, F.; Shao, B. *Synth. Met.* **2006**, 156, 809; d) Souharce, B.; Kudla, C. J.; Forster, M.; Steiger, J.; Anselmann, R.; Thiem, H.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1258; e) Morin, J.-F.; Boudreault, P.-L.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1032.
45. Sun, T.; Pan, Y. L.; Wu, J. Y.; Zhou, H. P.; Zhao, Z. Z.; Tian, Y. P. *Transition Met. Chem.* **2007**, 32, 449.
46. a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899; b) Yoshihara, T.; Druzhinin, S. I.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8535; c) N. Banerji et al., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 9665.
47. a) Zhang, X. H.; Chen, B. J.; Lin, X. Q.; Wong, O. Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T.; Wu, S. K. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1565; b) Lee, K. H.; Kim, H. K.; Yoon, S. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 2787; c) Chiang, C.-L.; Wen, Y.-J.; Wen, Y.-S.; Shu, C.-F. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, 53, 1325; d) Sharbati, M. T.; Rad, M. N. S.; Behrouz, S.; Gharavi, A.; Emami, F. *J. Lumin.* **2011**, 131, 553;
48. a) Staub, K.; Levina, G. A.; Barlow, S.; Kowalczyk, T. C.; Lackritz, H. S.; Barzoukas, M.; Fort, A.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 825; b) Abbotto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Facchetti, A.; Ferrante, C.; Pagani, G. A.; Pedron, D.; Signorini, R. *Chem. Comm.* **2003**, 2144.
49. a) Wong, M. S.; Li, Z. H.; Tao, Y.; D'lorio, M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1198; b) Loi, M. A.; Denk, P.; Hoppe, H.; Neugebauer, H.; Winder, C.; Meissner, D.; Brabec, C.; Sariciftci, N. S.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 700; c) Park, S. W.; Son, K.-I.; Ko, M. J.; Kim, K.; Park, N.-G. *Synth. Met.* **2009**, 159, 2571; d) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993;
50. Jiao, G.-S.; Thoresen, L. H.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14668.
51. Malashikhin, S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12846.
52. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a Ed. Pergamon Press, New York, **1980**.
53. Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Němec, I.; Hermann, P.; Lukeš, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409.
54. Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 724.
55. Wegener, W. *Z. Chem.* **1971**, 11, 262.

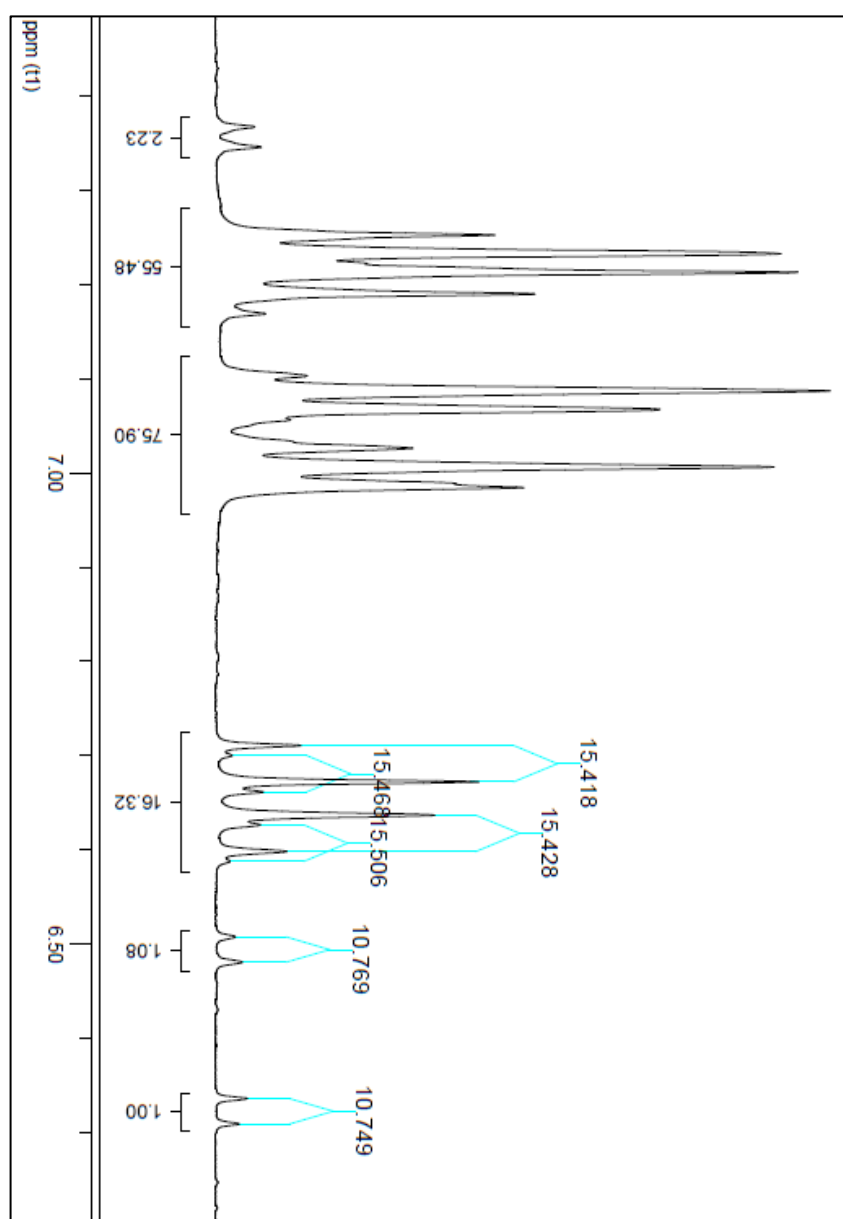
CAPÍTULO VII

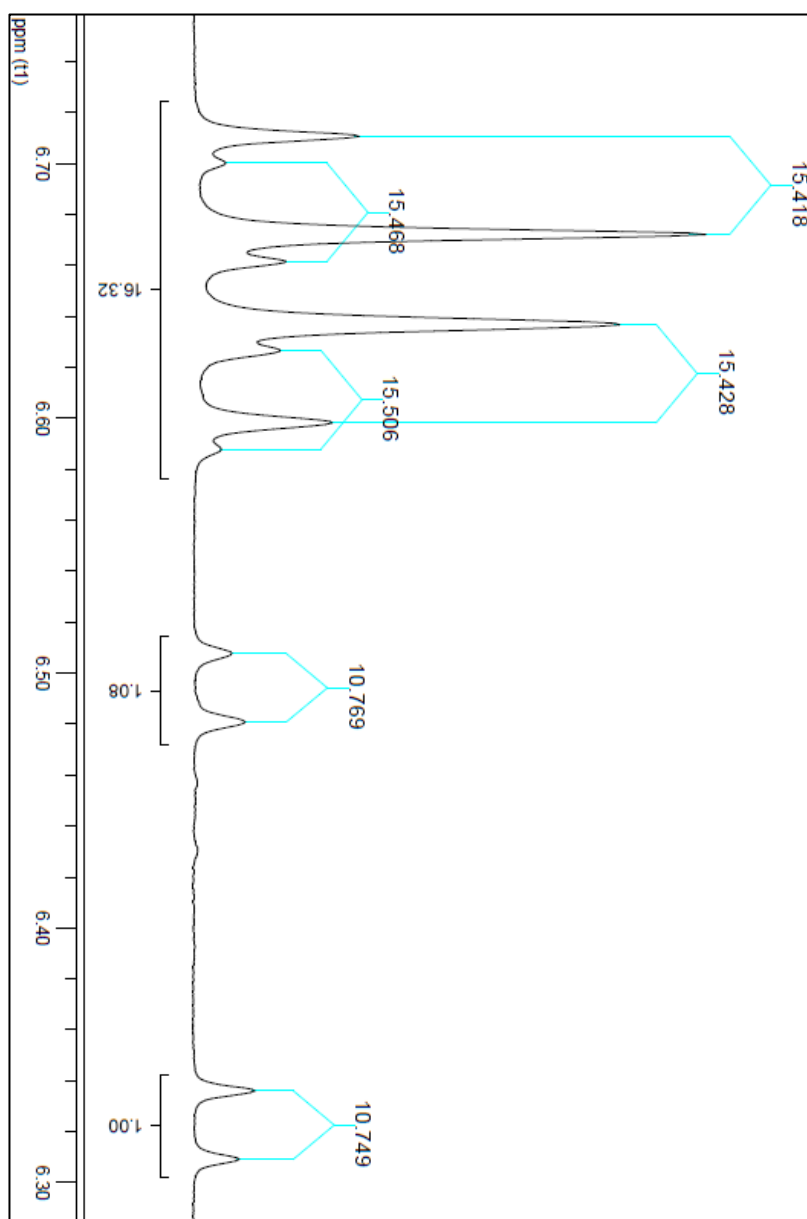
ANEXOS

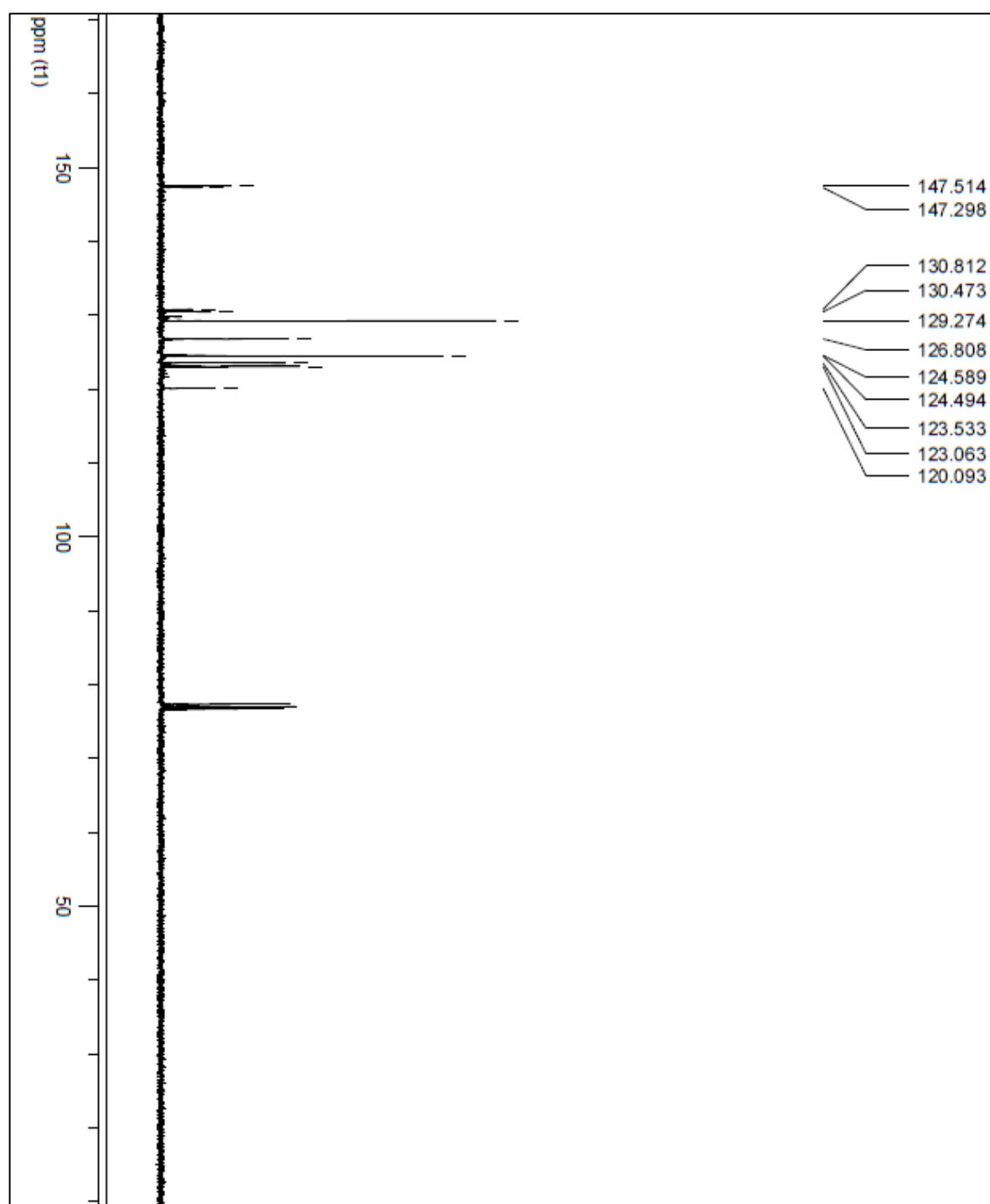
7 ANEXOS

7.1 Espectros Seleccionados

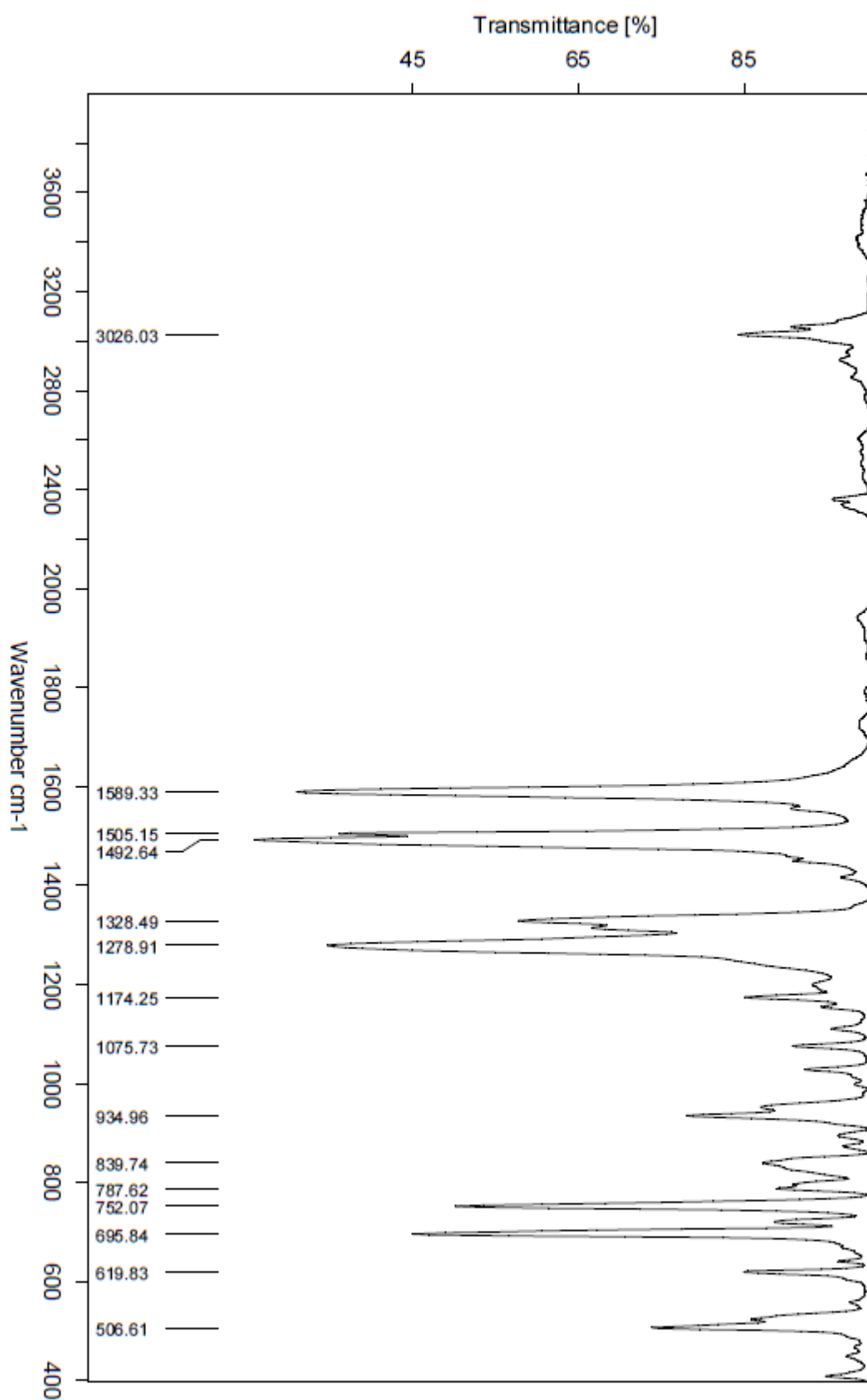
Nesta seção estão apresentados os espectros utilizados para identificação dos compostos sintetizados.

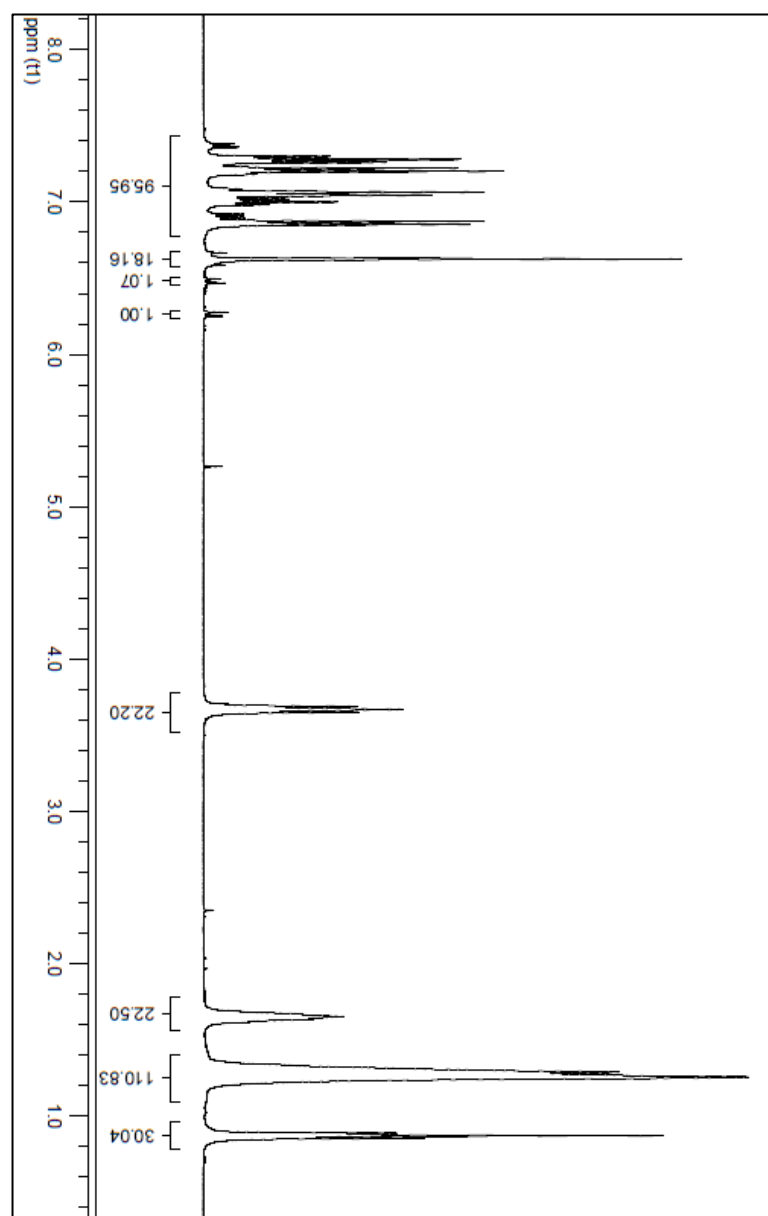
7.1.1 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 2

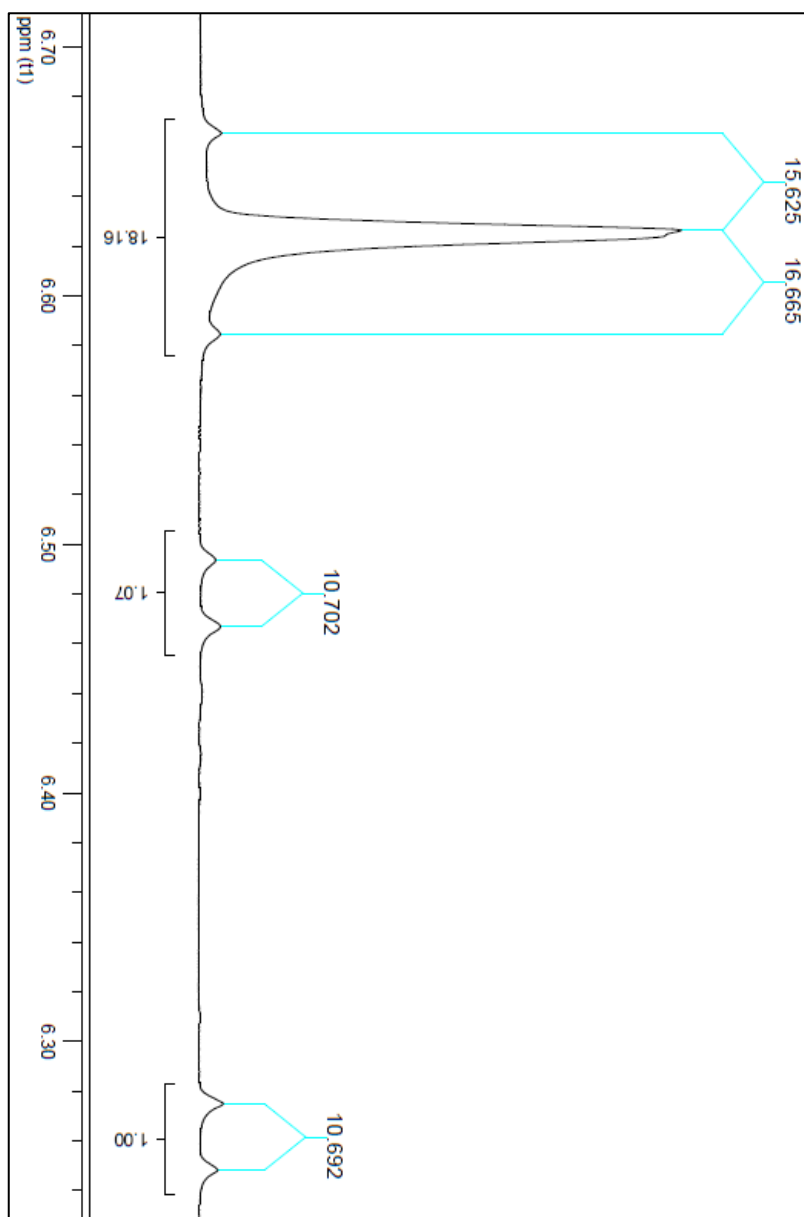
7.1.2 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 2 (Ampliação)

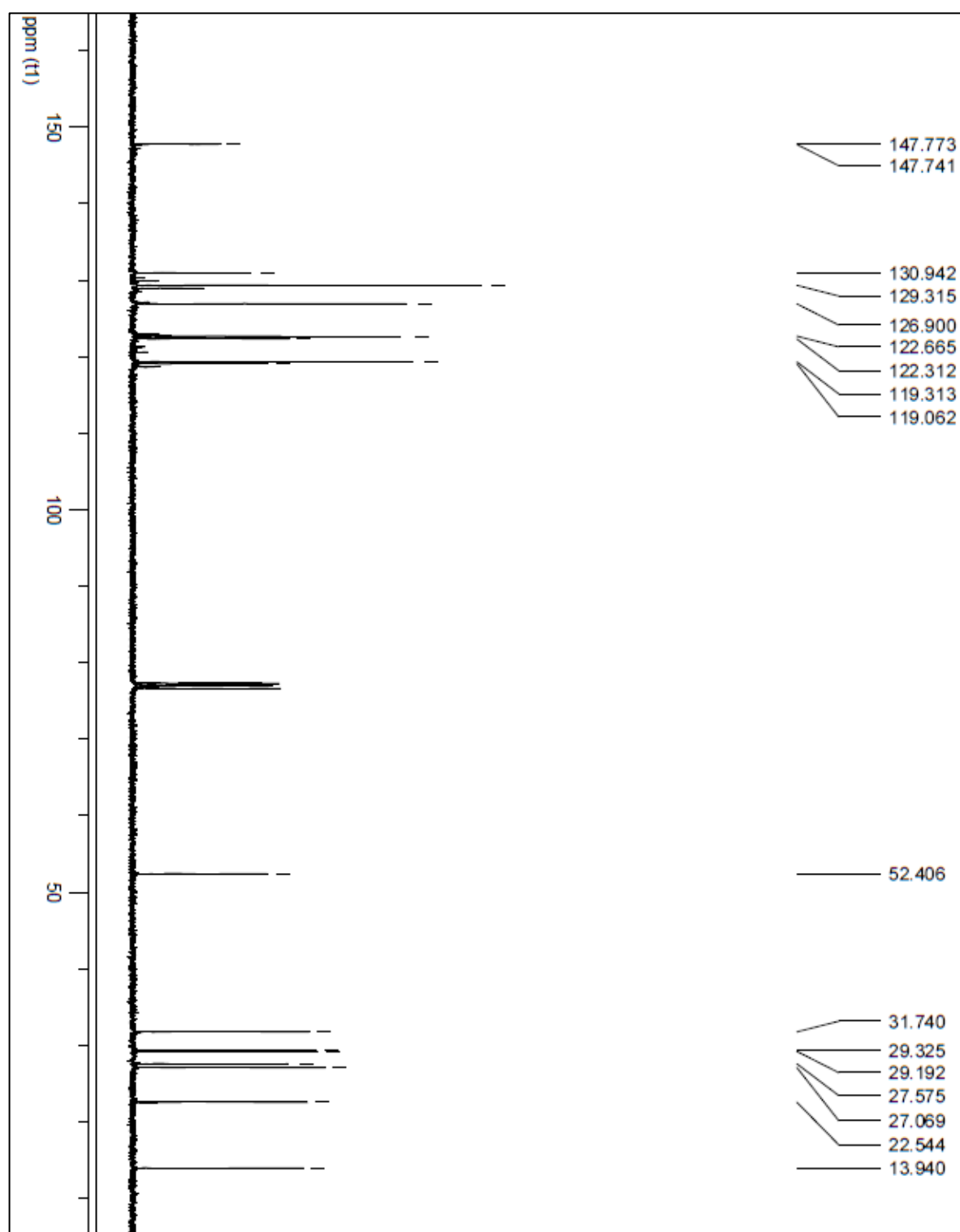
7.1.3 Espectro de RMN ^{13}C do Sulfeto 2

7.1.4 Espectro de IV do Sulfeto 2

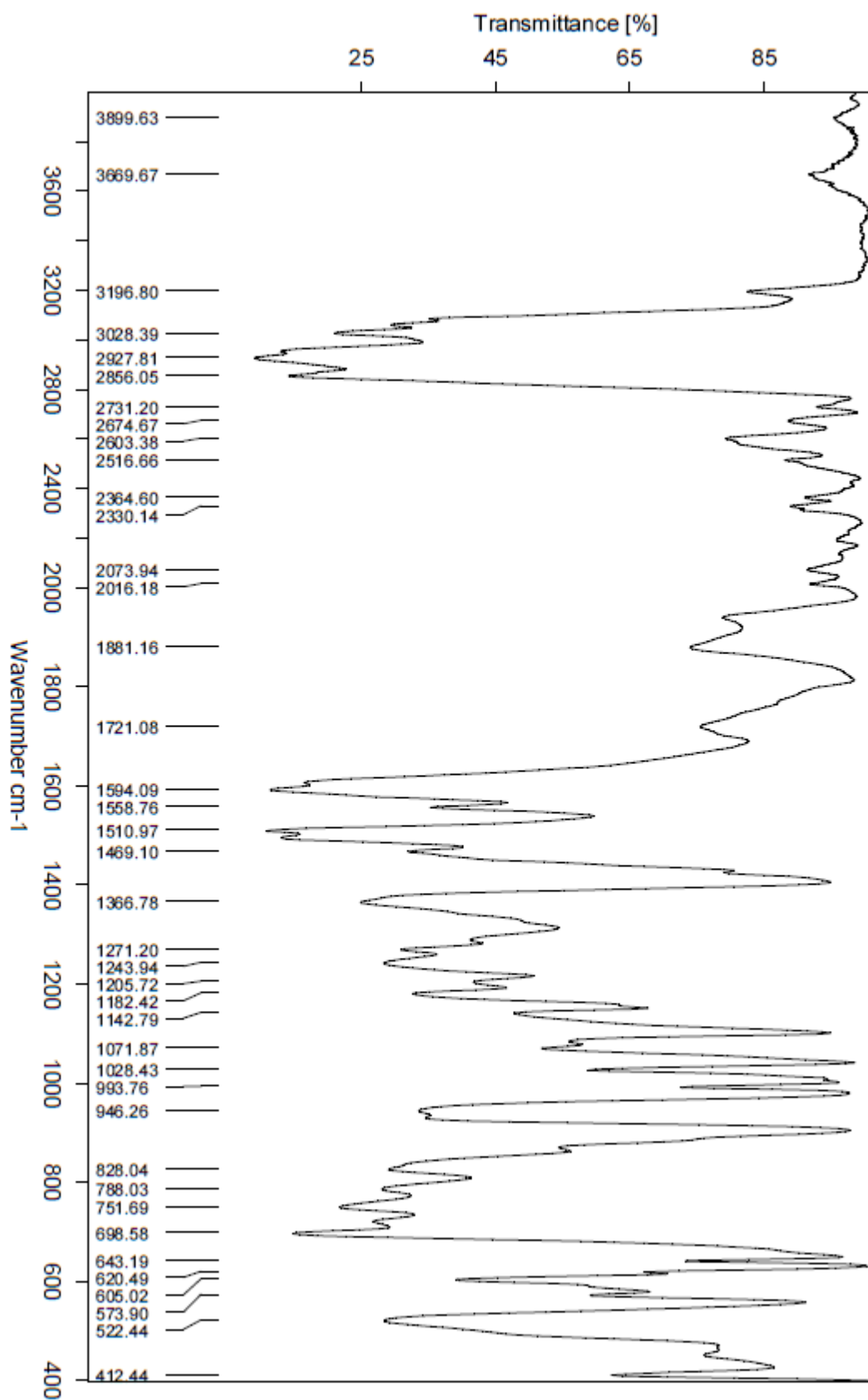


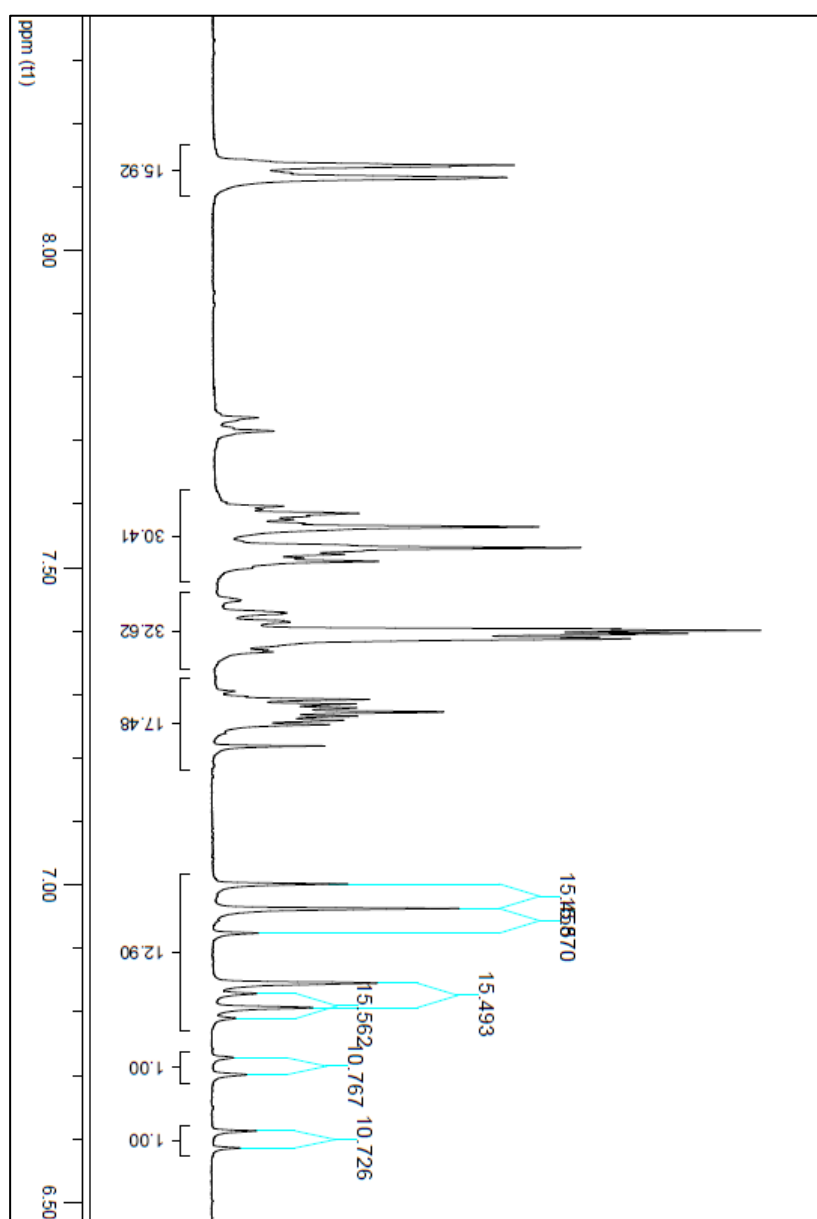
7.1.5 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 3

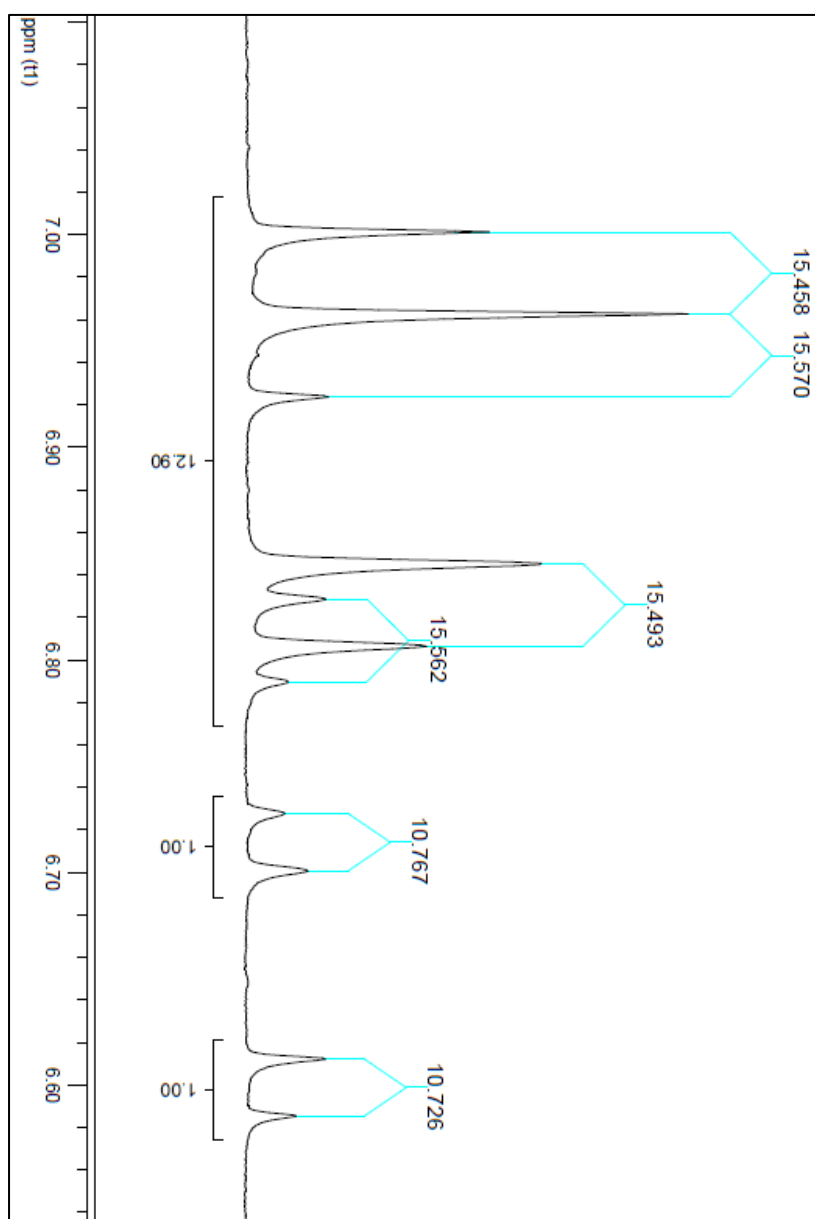
7.1.6 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 3 (Ampliação)

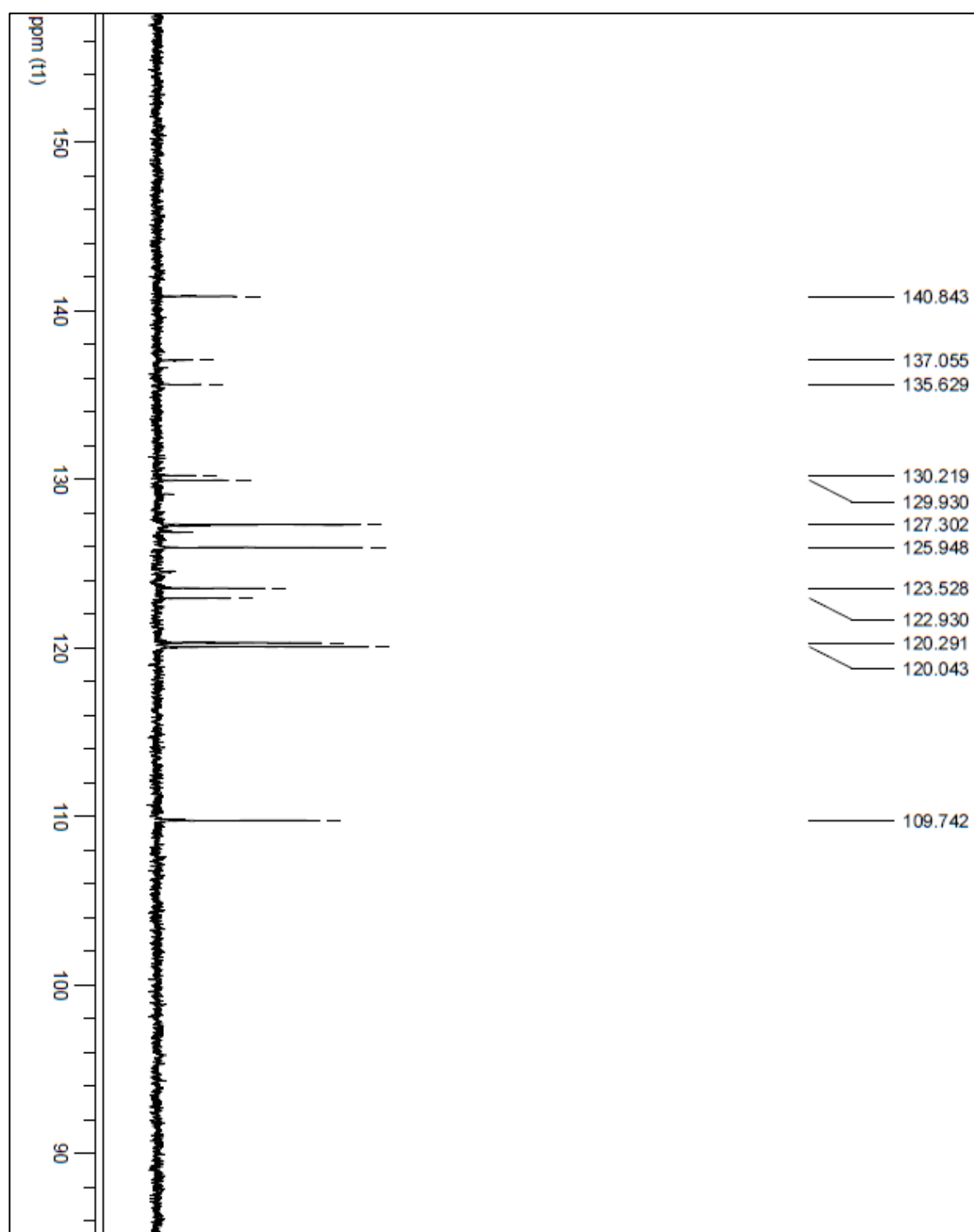
7.1.7 Espectro de RMN ^{13}C do Sulfeto 3

7.1.8 Espectro de IV do Sulfeto 3

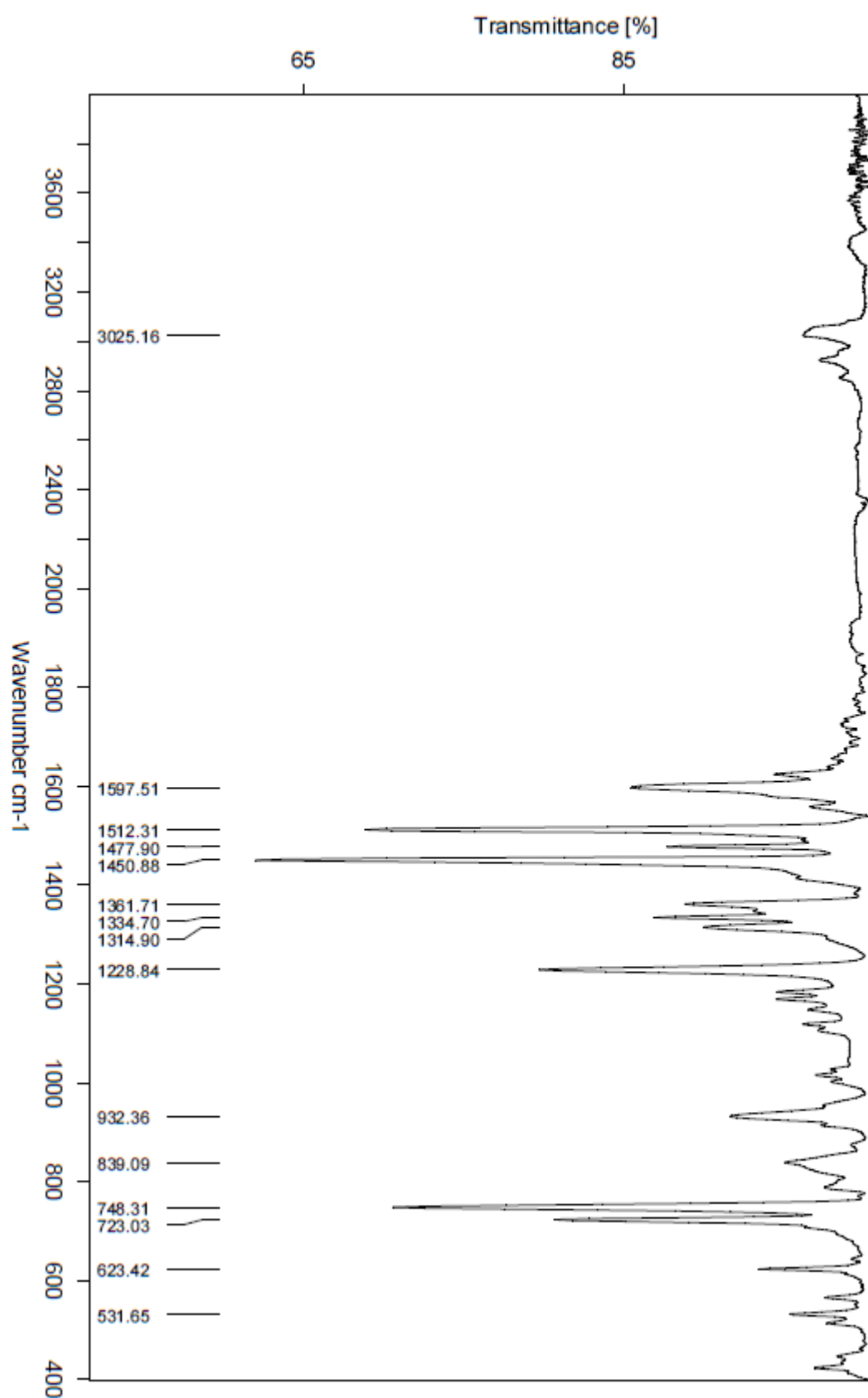


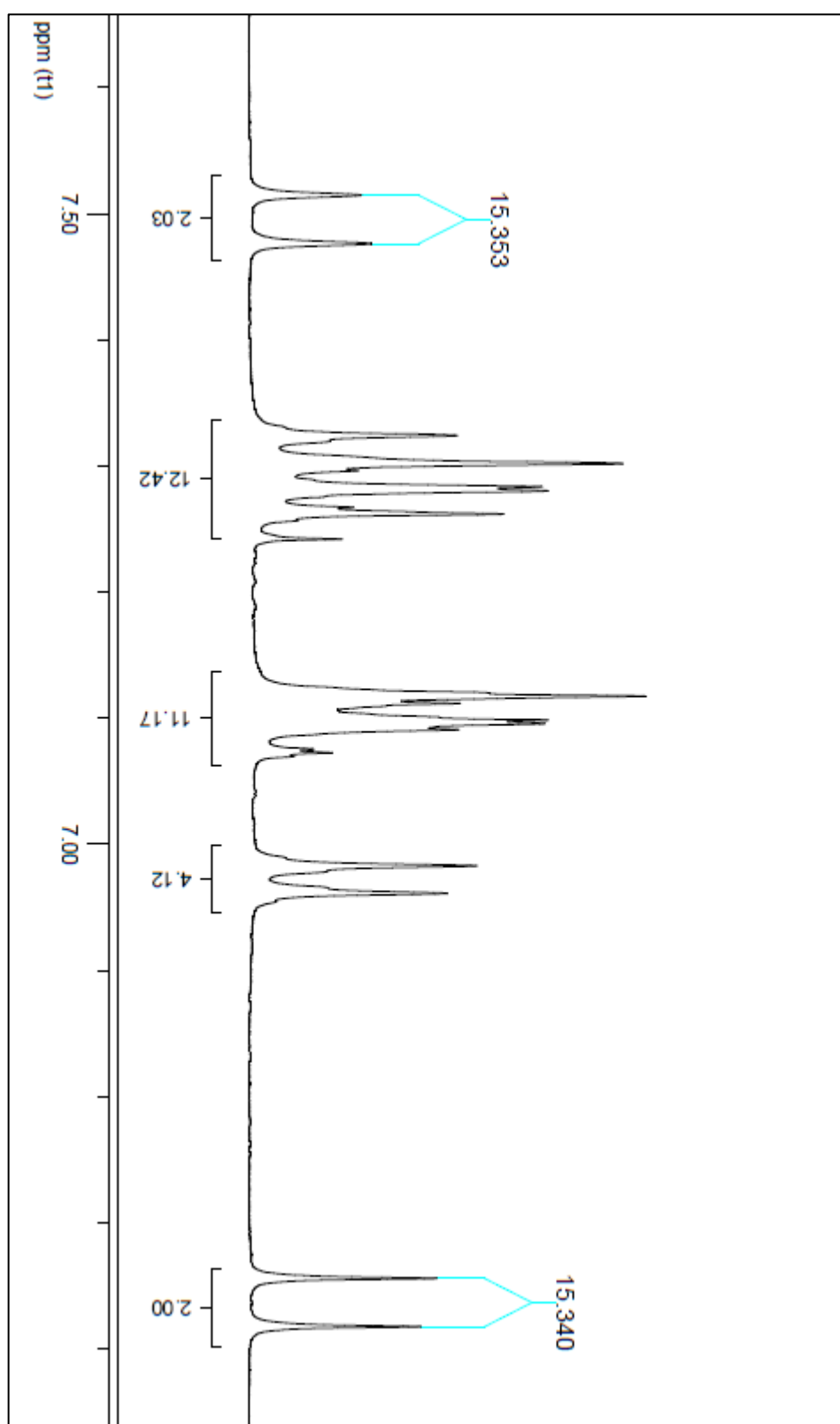
7.1.9 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 4

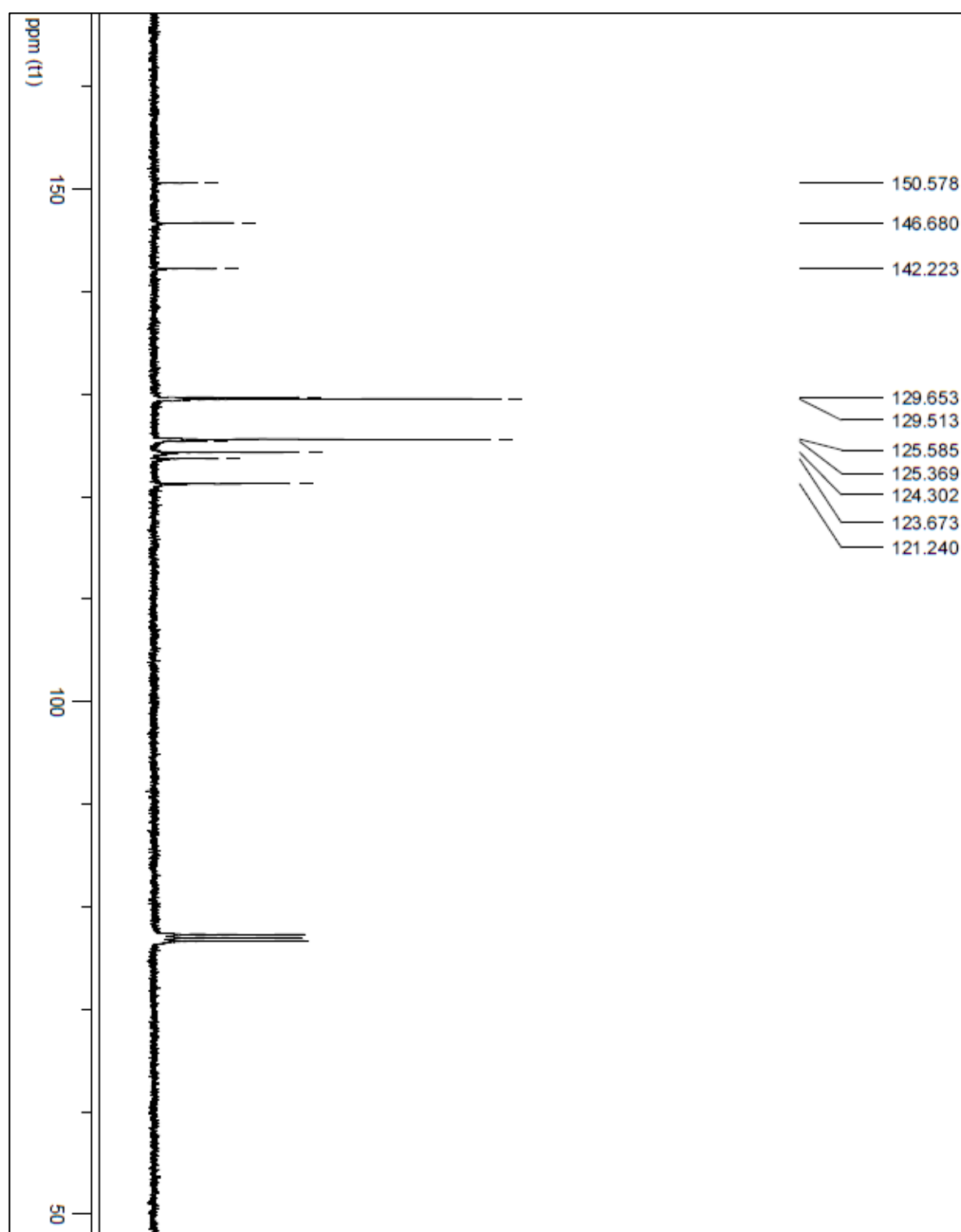
7.1.10 Espectro de RMN ^1H do Sulfeto 4 (Ampliação)

7.1.11 Espectro de RMN ^{13}C do Sulfeto 4

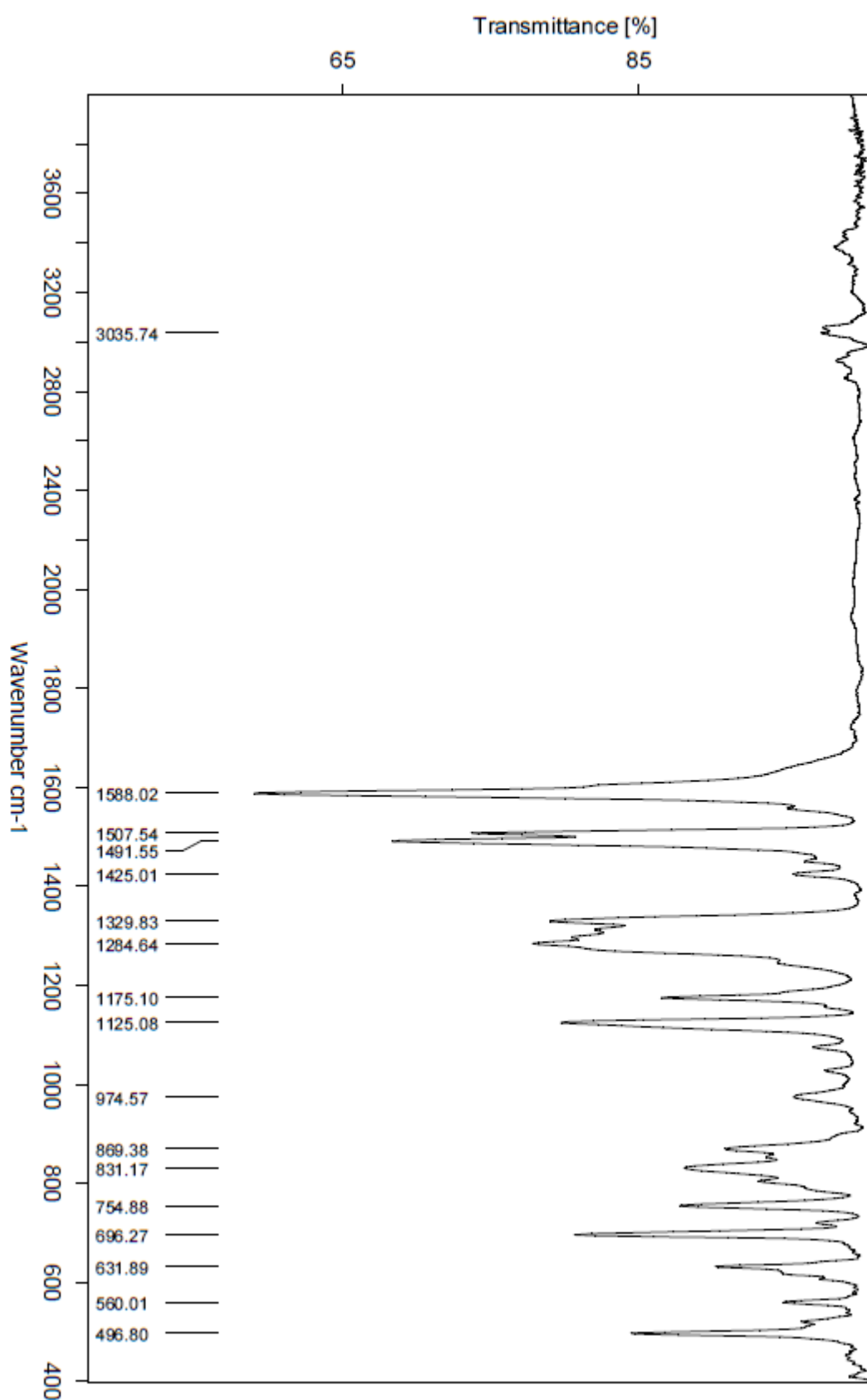
7.1.12 Espectro de IV do Sulfeto 4

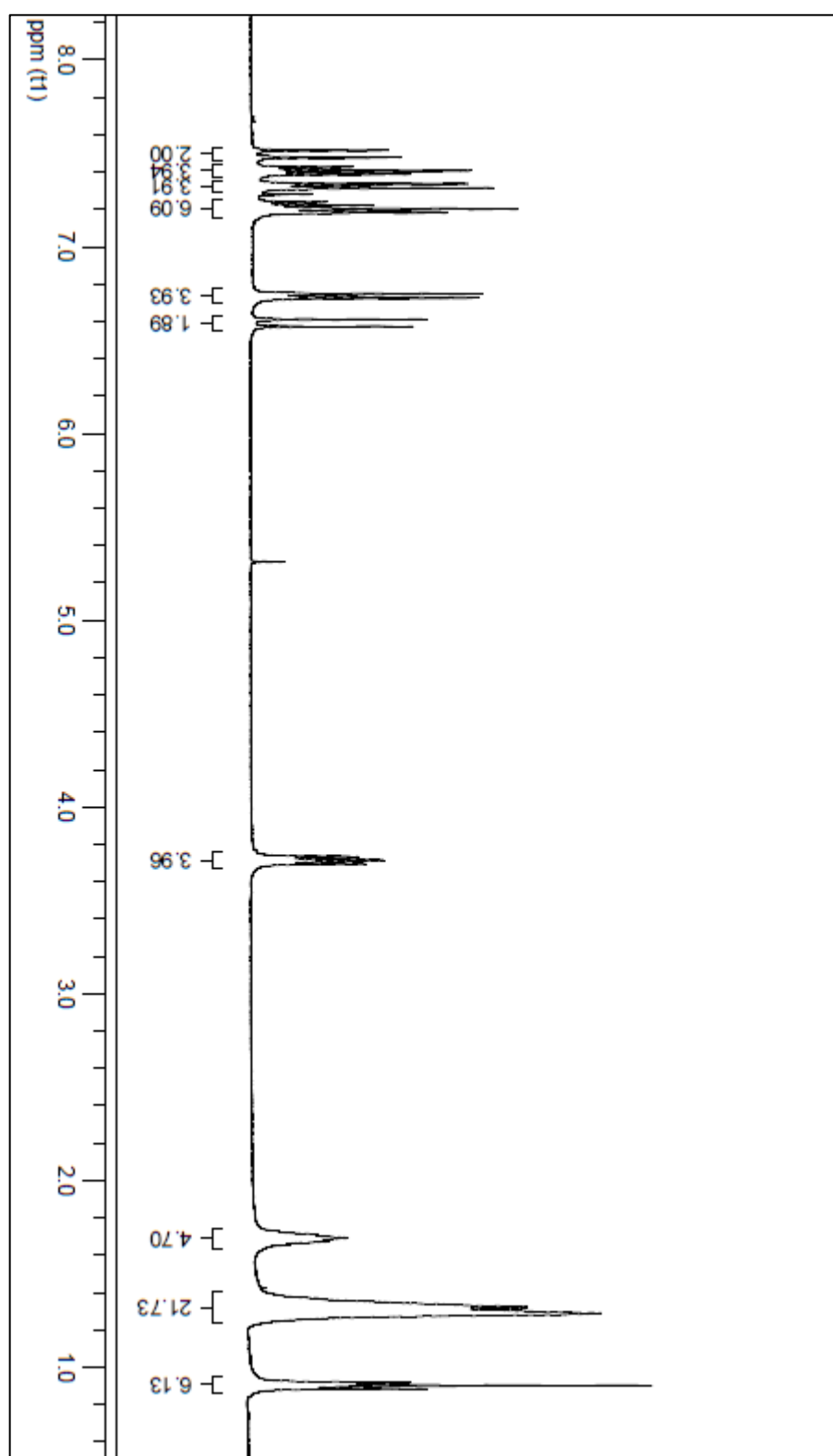


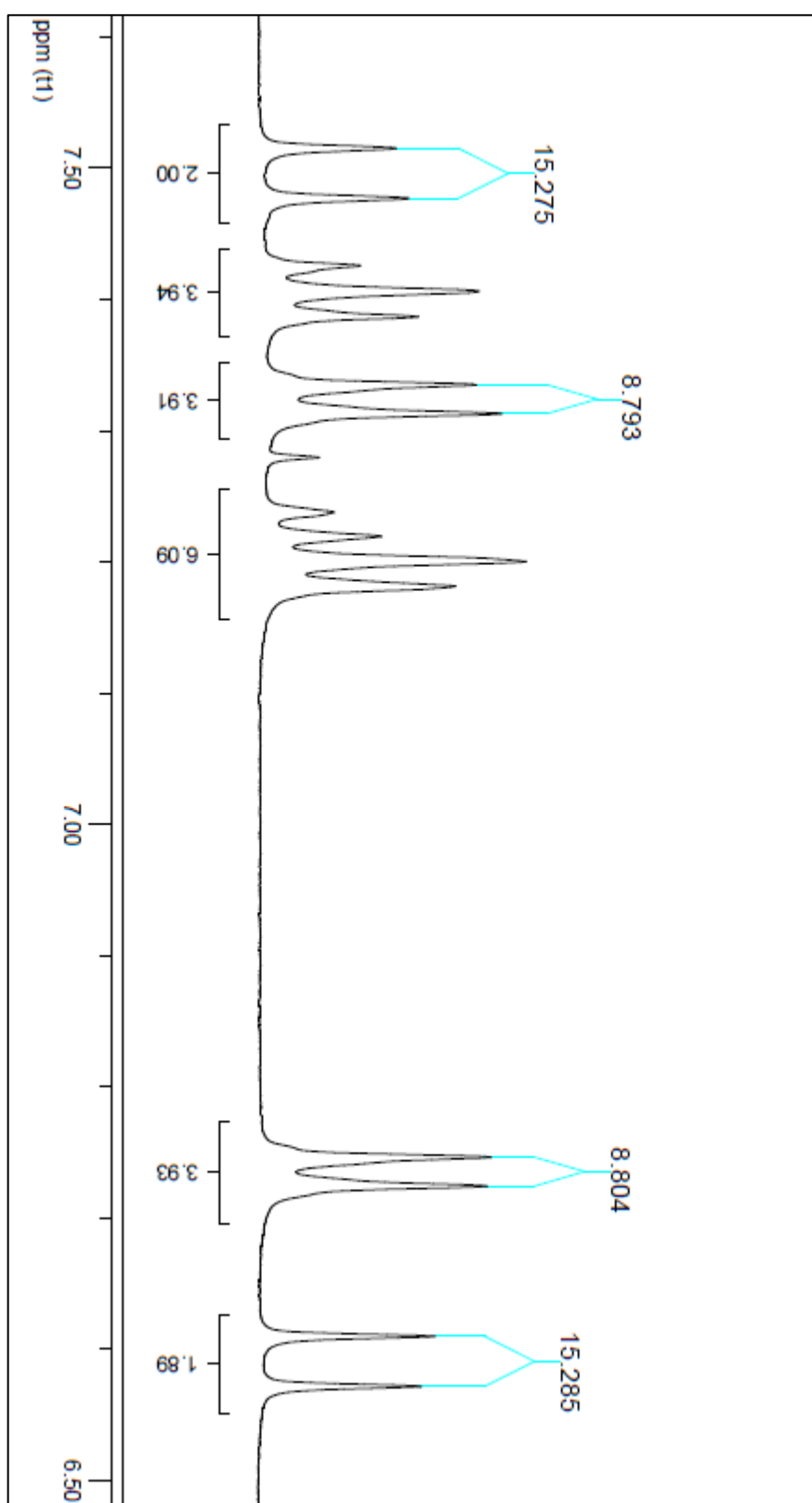
7.1.13 Espectro de RMN ^1H da Sulfona 5

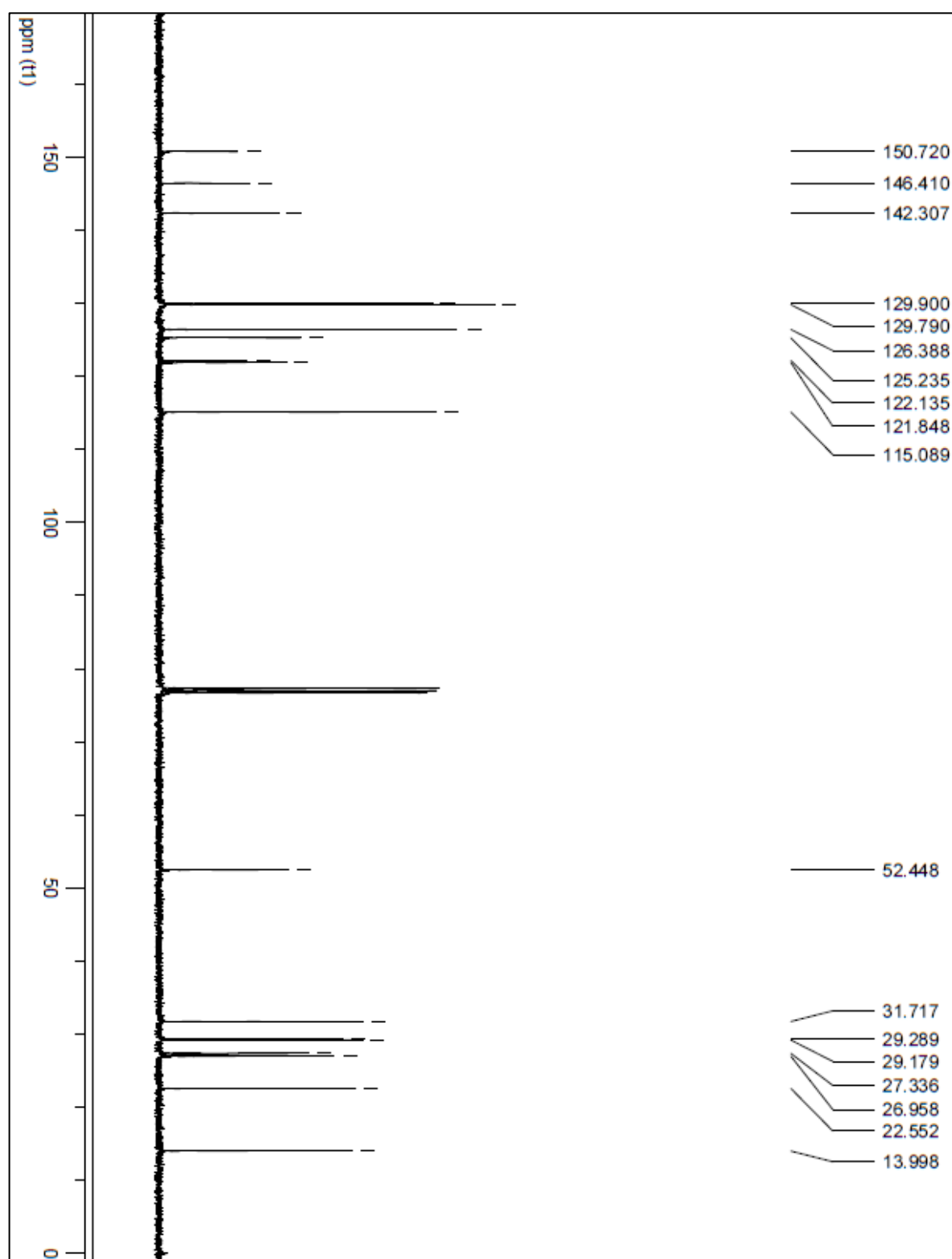
7.1.14 Espectro de RMN ^{13}C da Sulfona 5

7.1.15 Espectro de IV da Sulfona 5

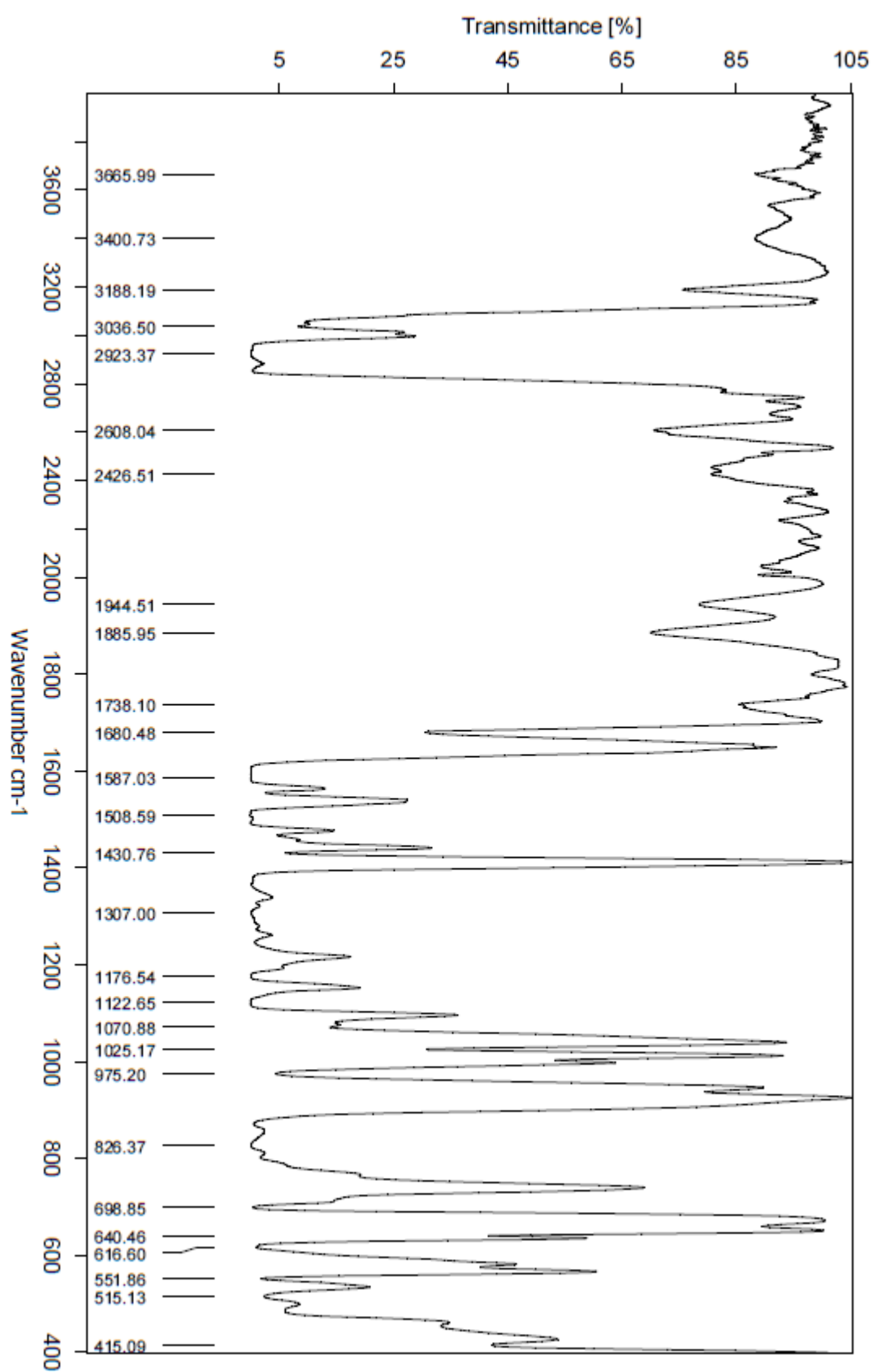


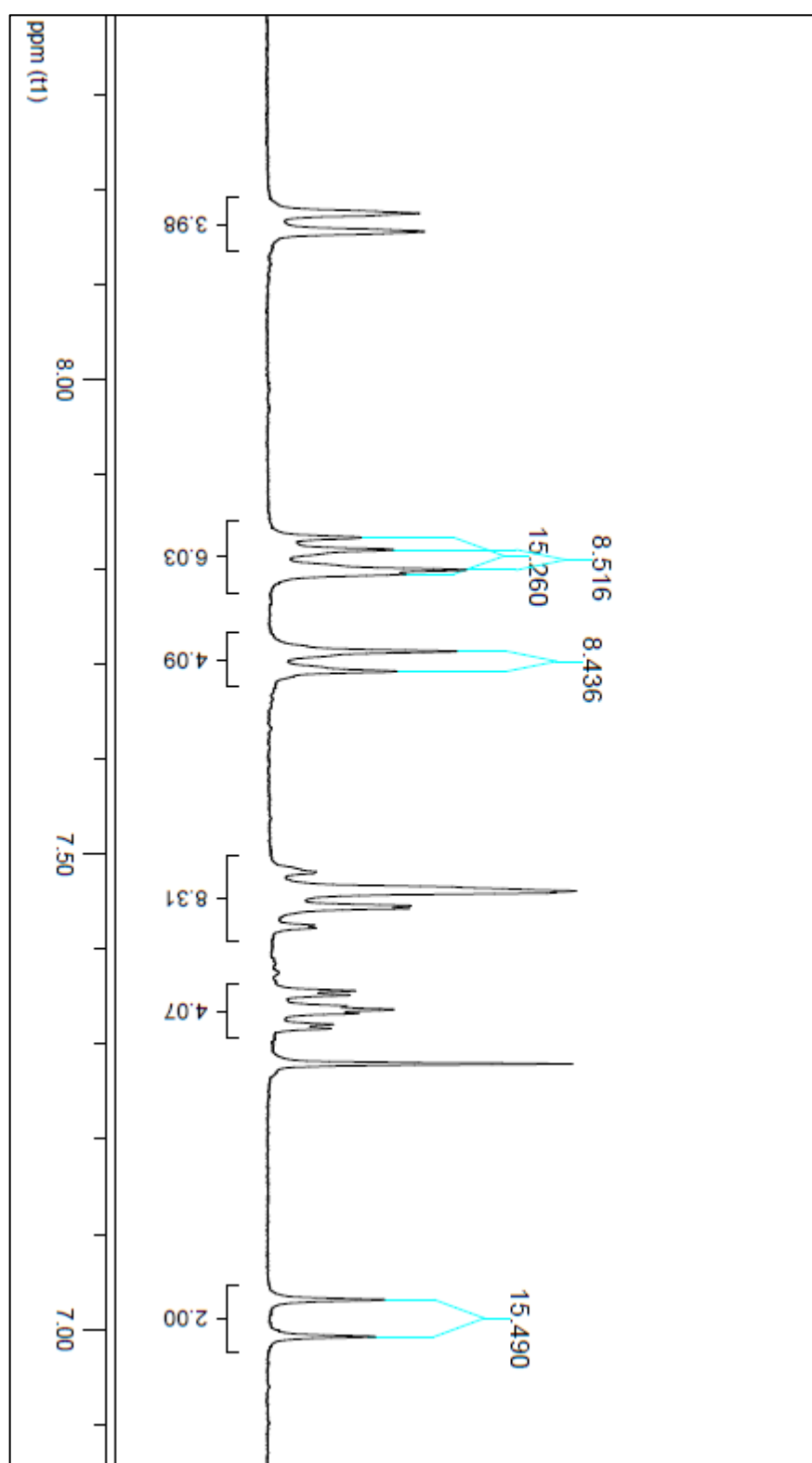
7.1.16 Espectro de RMN ^1H da Sulfona 6

7.1.17 Espectro de RMN ^1H da Sulfona 6 (Ampliação)

7.1.18 Espectro de RMN ^{13}C da Sulfona 6

7.1.19 Espectro de IV da Sulfona 6



7.1.20 Espectro de RMN ^1H da Sulfona 7

7.1.22 Espectro de IV da Sulfona 7

