



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

**NOVOS CORANTES MOLECULARES
DERIVADOS DE SULFETOS VINÍLICOS:
SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

TESE DE DOUTORADO

Matias Monçalves Araújo

**Santa Maria, RS, Brasil
2017**

**NOVOS CORANTES MOLECULARES DERIVADOS DE
SULFETOS VINÍLICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS**

Matias Monçalves Araújo

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

**Santa Maria, RS, Brasil
2017**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Monçalves Araújo, Matias
Novos Corantes Moleculares Derivados de Sulfetos
Vinílicos: Síntese e Propriedades Fotofísicas / Matias
Monçalves Araújo.- 2017.
142 f. ; 30 cm

Orientador: Claudio C. Silveira
Coorientador: Gilson R. Zeni
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. Sulfetos Vinílicos 2. Fluorescência 3. Sulfóxidos 4.
Sulfonas 5. Células Solares I. C. Silveira , Claudio II.
R. Zeni, Gilson III. Título.

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

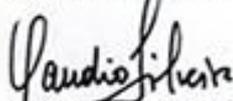
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

NOVOS CORANTES MOLECULARES DERIVADOS DE
SULFETOS VINÍLICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS

elaborada por
Matias Monçalves Araújo

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

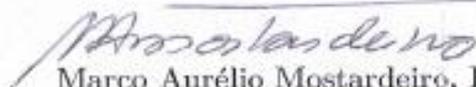
COMISSÃO EXAMINADORA:



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



Fabiano Severo Rodembusch, Dr. (UFRGS)



Marco Aurélio Mostardeiro, Dr. (UFSM)



Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Dr. (UFSM)



Rogério Aparecido Gariani, Dr. (UDESC)

Santa Maria, RS, Brasil
2017

*À minha mãe, Maria, e minha tia, Luisa,
pelo apoio incondicional.*

*À minha amiga e companheira Mayara,
obrigado por estar ao meu lado.*

Agradecimentos

No trajeto de aprendizado até chegar aqui, sempre contei com a ajuda, apoio e orientação de várias pessoas que, portanto, fazem parte deste trabalho. Aproveito estas páginas para expressar minha gratidão a todos, mas em especial...

Aos professores da Graduação: Antônio “Vandão” dos Santos, Ivan Casagrande e Marcelo Stracke.

Aos amigos e ex-colegas de laboratório: Os mais recentes... Natham, Vítinho e Julliano. E os mais antigos... Gustavo, Guilherme, Mari e Margi. Obrigado pelo apoio, pelas risadas, pelos cafés, pelas cervejas e, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira pela orientação durante o período de mestrado e doutorado.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM.

Ao Prof. Dr. Fabiano S. Rodembusch, do Instituto de Química da UFRGS, pelo auxílio com as análises e estudos fotofísicos, juntamente com o Prof. Dr. Daniel S. Rampon.

Ao Prof. Dr. Paulo Gonçalves, pelos realizações e análises dos cálculos teóricos.

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

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

“Quando lhe for perguntado se você pode fazer um trabalho, diga, ‘Certamente!’

Em seguida, ocupe-se em descobrir como fazê-lo.”

T. Roosevelt

Resumo

Tese de Doutorado
Programa de Pós-graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

NOVOS CORANTES MOLECULARES DERIVADOS DE SULFETOS VINÍLICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Autor: Matias Monçalves Araújo
Orientador: Claudio da Cruz Silveira

Nesta tese descreve-se, inicialmente, a síntese e a caracterização fotofísica de novos corantes derivados de sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas. Os compostos em questão foram obtidos em bons rendimentos e boa diastereosseletividade, através de reações de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE). As propriedades fotofísicas dos corantes estudados mostraram-se bastante interessantes. Os compostos absorvem luz na região do UV/Vis, sendo que as principais transições ocorrem entre orbitais $\pi-\pi^*$. Quanto a emissão, os sulfetos vinílicos **PS-1** e **PS-2** têm suas bandas máximas de emissão na região azul do espectro. A oxidação para seus respectivos sulfóxidos e sulfonas, e a obtenção de estrutura do tipo D- π -A, faz com que a emissão sofra um deslocamento batocrômico para a região verde do espectro. Estes efeitos são mais acentuados nos derivados da trifetilamina (**PSO-1** e **PSO2-1**) e em solvente polares (solvatocromismo positivo). Com o auxílio de cálculos DFT e TD-DFT, pode-se constatar que estes comportamentos estão relacionados à formação de estados de transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado.

Posteriormente, são apresentados o design, síntese e caracterização de novos sulfetos vinílicos para possível aplicação em células solares sensibilizadas (DSSCs). Os compostos foram desenhados para possuírem estrutura do D- π -A, onde os sulfetos vinílicos serviriam como uma “ponte” π -conjugada para os blocos doador (D) e aceptor (A). Os compostos estudados foram obtidos através da reação de HWE e condensação de Knoevenagel, em bons rendimentos e boa diastereosseletividade. Através da análise fotofísica preliminar, observou-se que os corantes possuem uma ampla faixa de absorção de luz (250–550 nm), sobretudo os corantes derivados da malononitrila **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN**. Além de serem bastante influenciados pela natureza do grupo aceptor de elétrons. Estas características estão de acordo com o esperado para aplicação em DSSCs e, são semelhantes a diversos corantes sensibilizadores reportados na literatura.

Palavras-chave: Sulfetos Vinílicos, D- π -A, Fluorescência, DSSCs.

Abstract

Doctoral Thesis
Chemistry Postgraduate Program
Federal University of Santa Maria

NOVEL VINYL SULFIDES-BASED MOLECULAR DYES: SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Author: Matias Monçalves Araújo
Academic Advisor: Claudio da Cruz Silveira

This thesis describes, initially, the synthesis and photophysical characterization of new sulfides, sulphoxides and vinyl sulfones based dyes. The compounds in question were obtained in good yields and good diastereoselectivity through Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) reactions. The compounds absorb light in the UV/Vis region, with the major transitions occurring between π - π^* orbitals. As for the emission, the **PS-1** and **PS-2** vinyl sulphides have their maximum emission bands in the blue region of the spectrum. The oxidation to their respective sulphoxides and sulfones, and the attainment of D- π -A structure, causes the emission to undergo a bathochromic shift to the green region of the spectrum. These effects are most pronounced in the triphenylamine derivatives (**PSO-1** and **PSO2-1**) and in polar solvents (positive solvatochromism). With the aid of DFT and TD-DFT calculations, it can be observed that this behaviors are related to the formation of intramolecular charge transfer states (ICT) in the excited state.

Subsequently, the design, synthesis and characterization of new vinyl sulphides for possible application in dye-sensitized solar cell (DSSCs) are presented. The compounds were designed to have a D- π -A structure, where the sulphides would serve as a bridge between the donor (D) and acceptor (A) blocks. The compounds studied were obtained by the HWE and Knoevenagel condensation, in good yields and good diastereoselectivity. Through preliminary photophysical analysis, it has been observed that the dyes have a wide light absorption range (250–550 nm), in particular the dyes derived from malononitrile **PCN-1**, **PCN-2** and **PSCN**. In addition to being greatly influenced by the nature of the electron acceptor group. These characteristics are in line with that expected for application in DSSCs and are similar to several sensitizing dyes reported in the literature.

Keywords: Vinyl Sulphides, D- π -A, Fluorescence, DSSCs.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

$\Delta\lambda_{Em}$	Solvatocromismo no estado excitado
$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes
λ_{Abs}	Absorção máxima de UV/Vis
λ_{Em}	Emissão de fluorescência
μ	Momento de dipolo
$\bar{\mu}$	Número de onda
Φ_F	Rendimento quântico de fluorescência
τ^0	Tempo de vida radiativo
ε	Absortividade molar
f_e	Força do oscilador
k_e^0	Constante de decaimento radiativo
[O]	Oxidação
c	Velocidade da luz
h	Constante de Planck
$mCPBA$	ácido 3-cloroperbenzóico
AIBN	Azobisisobutironitrila
Alq ₃	tris(8-hidróxiquinolato) de alumínio
CC	Cromatografia em coluna
CCD	Cromatografia em camada delgada
D- π -A	Estrutura do tipo Doador-Espaçador π -Aceptor

DCM	Diclorometano
DCM	diclorometano
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DIO	1,4-dioxano
DMABN	dimetilaminobenzonitrila
DMABP	dimetilaminobenzofenona
DSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corante
EtOH	Etanol
HOMO	em inglês, Highest Occupied Molecular Orbital
HWE	Reação de Horner-Wadsworth-Emmons
IC	Conversão Interna
ICT	Transferência de Carga Intramolecular
ISC	Cruzamento entre Sistemas
IV	Espectroscopia de absorção no infravermelho
LUMO	em inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MeCN	Acetonitrila
OFETs	Transistores Orgânicos por Efeito de Campo
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz
P.E.	Ponto de Ebulição
P.F.	Ponto de fusão
PFA	Paraformaldeído
t.a.	Temperatura ambiente
TEBA	Cloreto de Benziltriethylamônio
THF	Tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
UV	Ultravioleta

Lista de Figuras

Figura 1	Representação típica do diagrama de Jablonski.	17
Figura 2	Orbitais moleculares, níveis de energia e transições eletrônicas possíveis, utilizando o formaldeído como exemplo.	18
Figura 3	(A) Emissão de fluorescência da DMABN em hexano e THF; (B) energia do estado excitado (LE) e do estado de TICT.	20
Figura 4	(A) Espectro de emissão de fluorescência da DMABP em misturas de benzeno/acetoneitrila, com volume de acetoneitrila (%): a. 0, b. 10, c. 20, d. 40, e. 50, f. 70, g. 80, h. 90, i. 100. (B) Máximo de fluorescência (FL) <i>versus</i> função de polaridade do solvente Lippert-Mataga para a mistura de benzeno/acetoneitrila (Δf). (C) Estrutura da DMABP. . . .	22
Figura 5	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto PS-1 , em CDCl_3	30
Figura 6	Cálculo representativo da relação diastereoisomérica para o sulfeto PS-1	31
Figura 7	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto PS-2 , em CDCl_3	32
Figura 8	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfóxido PSO-1 , em CDCl_3	33
Figura 9	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfóxido PSO-2 , em CDCl_3	34
Figura 10	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) da sulfona PSO2-1 , em CDCl_3	36
Figura 11	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) da sulfona PSO2-2 , em CDCl_3	36
Figura 12	Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diclorometano.	39
Figura 13	Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diclorometano.	40
Figura 14	Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diferentes solventes, para os corantes derivados da trifetilamina.	43
Figura 15	Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diferentes solventes, para os corantes derivados do pireno.	44
Figura 16	Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diferentes solventes, para os corantes derivados da trifetilamina.	46
Figura 17	Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diferentes solventes, para os corantes derivados do pireno.	47

Figura 18	Efeito do solvente na absorção de UV/Vis (a), emissão de fluorescência (b) e deslocamento de Stokes (c), para os corantes PS-1 , PSO-1 e PSO2-1 . Δf é dado como $\Delta f = [(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$, onde ε é a constante dielétrica e n é a índice de refração para a mistura de solventes.	48
Figura 19	Geometria molecular para os corantes PS-1 , PSO-1 e PSO2-1 no estado fundamental S0 (esquerda) e no primeiro estado excitado S1 (direita), calculados no nível CAM-B3LYP, em 1,4-dioxano.	51
Figura 20	Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para os corantes estudados, calculados no nível CAM-B3LYP, em 1,4-dioxano.	52
Figura 21	(a) Estrutura básica de uma célula solar do tipo DSSC; (b) representação esquemática do funcionamento de uma DSSC.	54
Figura 22	Estrutura comum a vários cromóforos orgânicos utilizados em DSSCs.	55
Figura 23	Grupos doadores e aceptores de elétrons estudados.	56
Figura 24	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto divinílico PNO2-1 , em CDCl_3	59
Figura 25	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto divinílico PCHO-2 , em CDCl_3	61
Figura 26	Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto vinílico PSCN , em CDCl_3	63
Figura 27	Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto divinílico PCOOH , em CDCl_3	64
Figura 28	Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diclorometano, para os corantes estudados.	66
Figura 29	Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diclorometano, para os corantes estudados.	67

Lista de Tabelas

Tabela 1	Dados relevantes da espectroscopia de absorção de UV/Vis, em diversos solventes e com concentração C de 10^{-5} M, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), ε é a absorvidade molar (10^4 M $^{-1}$ cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo e τ^0 é o tempo de vida radiativo calculado (em ns).	42
Tabela 2	Dados relevantes da emissão de fluorescência, em diversos solventes, onde λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), $\Delta\lambda_{Em}$ é o solvatocromismo no estado excitado (nm/cm $^{-1}$), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm $^{-1}$) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%).	45
Tabela 3	Dados fotofísicos relevantes calculados para os corantes estudados, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), f_e é a força do oscilador e μ é o momento de dipolo (em D), em seus respectivos estados eletrônicos S0 e S1 . Os dados foram calculados no nível CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ//CAM-B3LYP/cc-pVDZ.	49
Tabela 4	Dados relevantes da espectroscopia de UV/Vis e emissão de fluorescência, em diclorometano, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), ε é a absorvidade molar (M $^{-1}$ cm $^{-1}$), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (em nm) e E_{0-0} é a energia no estado fundamental (em eV).	65

Sumário

1	Introdução e Objetivos	1
1.1	Introdução	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivos Específicos	4
2	Revisão Bibliográfica	7
2.1	Síntese de Sulfetos Vinílicos	7
2.1.1	Síntese através de Reações de Wittig	8
2.1.2	Síntese <i>via</i> Reações de Horner-Wadsworth-Emmons	11
2.2	Aspectos Gerais Sobre a Fotoluminescência	16
2.2.1	Absorção de UV/Vis e Fluorescência	16
2.2.2	Fotofísica de Compostos Orgânicos	18
2.2.3	Transferência de Carga	20
2.2.4	Solvatocromismo	21
2.3	Reação de Wittig para a Síntese de Compostos Fotoativos	23
3	Resultados e Discussões	27
3.1	Sulfetos Vinílicos e Compostos do tipo D- π -A	27
3.1.1	Mecanismo da Reação de Horner-Wadsworth-Emmons	27
3.1.2	Síntese e Caracterização	29
3.1.3	Análise Fotofísica	38
3.2	Corantes Moleculares para DSSCs	54
3.2.1	Breve Introdução sobre as DSSCs e suas Vantagens	54
3.2.2	Síntese e Caracterização	55
3.2.3	Análise Fotofísica	65
4	Considerações Finais	68
4.1	Conclusões e Perspectivas	68
5	Procedimentos Experimentais	70
5.1	Materiais e Métodos	70
5.1.1	Solventes e Reagentes	70
5.1.2	Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	70

5.1.3	Cromatografia em Coluna (CC)	71
5.1.4	Ponto de Fusão (PF)	71
5.1.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	71
5.1.6	Espectrometria de Massas (EM)	71
5.1.7	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)	71
5.1.8	Análise Elementar	72
5.1.9	Análises Fotofísicas	72
5.1.10	Cálculos Teóricos	72
5.2	Síntese e Dados Espectroscópicos	73
5.2.1	Preparação do dietil(hidroximetil)fosfonato (49)	73
5.2.2	Preparação do dietil(metil-p-toluenossulfonato)fosfonato (50)	73
5.2.3	Preparação do dietilfeniltiometilfosfonato (51)	74
5.2.4	Síntese do 4-(difenilamino)benzaldeído (52)	74
5.2.5	Procedimento geral para síntese dos sulfetos vinílicos	75
5.2.6	Preparação do dietil((fenilsulfinil)metil)fosfonato (54)	76
5.2.7	Procedimento geral para síntese dos sulfóxidos vinílicos	76
5.2.8	Procedimento geral para síntese das sulfonas vinílicas	78
5.2.9	Preparação da difenilfosfina (55)	79
5.2.10	Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (56)	79
5.2.11	Preparação do (difenilfosfinoil)metil-p-toluenossulfonato (57)	80
5.2.12	Secagem do Sulfeto de Sódio	81
5.2.13	Preparação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto (58)	81
5.2.14	Procedimento geral para síntese dos vinílicos intermediários	82
5.2.15	Síntese da N,N-difenil-4-tiocianatoanilina (60)	83
5.2.16	Síntese do 4,4'-dissulfeto de (N,N-diphenylaniline) (61)	83
5.2.17	Síntese do dietil metiltio((4-difenilamino)fenil)fosfonato (PSI)	84
5.2.18	Procedimento geral para síntese dos corantes nitrados (NO ₂)	85
5.2.19	Procedimento geral para síntese dos corantes carbonílicos (CHO)	86
5.2.20	Procedimento geral para síntese via reação de Knoevenagel	88
6	Espectros Seleccionados e Dados Adicionais	92
7	Trabalhos Publicados	118
	Bibliografia	120

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Com o passar dos anos, compostos orgânicos vêm sendo aplicados nos mais diversos setores da indústria e sua utilização em sistemas eletrônicos sempre esteve relacionada às características que os tornam excelentes isolantes elétricos. No entanto, desde a descoberta dos primeiros polímeros condutores, ainda em meados do século XX, e a possibilidade da aplicação de compostos orgânicos na indústria optoeletrônica, o foco nesses materiais vem sendo cada vez maior e o desenvolvimento da área de eletrônica orgânica ganhou ainda mais força após Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa receberem o Prêmio Nobel de Química, no ano 2000, por descobrir e demonstrar que polímeros orgânicos π -conjugados poderiam apresentar condutividade elétrica semelhante a de metais.¹ Assim, compostos orgânicos π -conjugados podem unir características de um (semi) condutor com propriedades inerentes de materiais orgânicos, tais como flexibilidade mecânica, alta processabilidade, facilidade sintética, baixo custo, etc.

Neste contexto, a eletrônica orgânica vem emergindo como um excitante campo de pesquisa e desenvolvimento, abrangendo uma grande variedade de áreas do conhecimento tais como a química, física, engenharias e ciências dos materiais. Dispositivos baseados em compostos orgânicos π -conjugados já estão disponíveis comercialmente² e possuem potencial aplicação em diversas áreas como transistores orgânicos (OFETs),^{3,4} lasers,⁵

¹MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590.

²Colegrove, J., *OLED Display & OLED Lighting: Technology Trends & Market Forecast*; Plastic Electronics: Exhibition & Conference: 2012.

³Xu, Y. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26553–26574.

⁴Su, Y. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4662–4667.

⁵Kuehne, A. J. C.; Gather, M. C. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12823–12864.

células solares sensibilizadas por corante (DSSCs),^{6,7} cristais líquidos,⁸ diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs),^{9,10} entre muitos outros,¹¹ tornando-se um dos campos mais rentáveis financeiramente, devido a incessante busca por novas tecnologias.¹²

O termo OLED foi descrito pela primeira vez por Pope e cols., em 1963, quando se descobriu a eletroluminescência em cristais orgânicos.¹³ No entanto, a baixa eficiência do processo fez com que a descoberta não causasse grande impacto no meio científico. Esse cenário foi alterado somente no final da década de 80 quando Tang e VanSlyke reportaram o primeiro dispositivo eficiente e de baixa voltagem baseado em um composto π -conjugado, o tris(8-hidrôxiquinolato) de alumínio (Alq₃).¹⁴ Com o passar dos anos e com a grande diversidade de metodologias sintéticas existentes, o design e obtenção de novas moléculas orgânicas com propriedades optoeletrônicas superiores, para aplicação em OLEDs, tornou-se alvo de grande pesquisa e desenvolvimento. Neste contexto, compostos heterocíclicos π -conjugados contendo átomos de enxofre como, por exemplo, os tiofenos e politiofenos são alguns dos componentes ativos mais investigados e utilizados, encontrando lugar de destaque devido as suas excelentes propriedades optoeletrônicas.^{15,16}

Por sua vez, as células solares sensibilizadas por corante, também conhecidas como células Grätzel, foram inventadas por Grätzel e O'Regan, em 1991.¹⁷ Estas células solares feitas a partir de corantes sensibilizadores produzem um espécie de “fotossíntese artificial”, capturando fótons e os convertendo em energia.^{6,7} Atualmente, as DSSCs vem atraindo grande atenção como dispositivos fotovoltaicos sustentáveis, devido a conversão eficiente de energia solar em elétrica, baixo custo e potencial fabricação/aplicação em escala industrial. E, assim como nos OLEDs, compostos heterocíclicos derivados de enxofre ganham atenção especial na construção de corantes moleculares π -conjugados para aplicação em DSSCs, devido a facilidade de obtenção e capacidade de atuarem como doadores de elétrons e no transporte de cargas.¹⁸⁻²⁰

No entanto, mesmo sendo possível a deslocalização de cargas através dos átomos de

⁶Hagfeldt, A. et al. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.

⁷Lee, C.-P. et al. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23810–23825.

⁸Li, Q., *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012.

⁹Walzer, K. et al. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.

¹⁰Xu, R.-P. et al. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9116–9142.

¹¹Ostroverkhova, O. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.

¹²Das, R.; Harrop, P., *Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2016–2026*; IDTechEx: 2016.

¹³Pope, M. et al. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.

¹⁴Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.

¹⁵Fichou, D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

¹⁶Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of Thiophene-based Materials*; Wiley-VCH: 2009.

¹⁷O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.

¹⁸Dong, H. et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22822–22830.

¹⁹Zhou, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4414–4423.

²⁰Ren, X. et al. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3493–3499.

enxofre, sua presença em compostos com propriedades optoeletrônicas está, basicamente, limitada a heterociclos, como comentado logo acima, ou como substituintes periféricos. Neste contexto, uma das linhas de pesquisa mais abordada em nosso grupo é a síntese de compostos organocalcogênicos, especialmente derivados de sulfetos vinílicos, e estudo de suas propriedades fotofísicas.^{21,22} Assim, exploramos a versatilidade do átomo de enxofre para formar sistemas π -conjugados, essenciais para a preparação de transportadores de carga e emissores em OLEDs e DSSCs, por exemplo. Nestes compostos, o átomo de enxofre atua como uma espécie de “ponte”, tornando possível a construção de estruturas altamente conjugadas.²³

Outra característica presente em muitos compostos orgânicos fotoluminescentes é a presença de grupos doadores e aceptores de elétrons, interligados por um sistema π -conjugado. Estes compostos apresentam transferência de carga intramolecular (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) e constituem alguns dos mais importantes materiais fotoativos. Nestes materiais, a separação de cargas no estado excitado atribui-lhes propriedades optoeletrônicas únicas, sendo que moléculas com estrutura *push-pull* do tipo doador - sistema π -ceptor (D- π -A) tem atraído grande interesse tecnológico.²⁴⁻²⁶

Tendo em vista a síntese de compostos que apresentam ICT, estruturas contendo átomos de enxofre possuem grande aplicabilidade, uma vez que o átomo de enxofre é facilmente oxidado, dando origem aos excelentes grupos aceptores de elétrons, sulfóxido e sulfona. Neste sentido, diversos autores vem estudando este tipo de compostos, sendo possível encontrar sulfóxidos,^{27,28} sulfonas²⁹⁻³¹ e, mais recentemente, moléculas contendo cátions sulfônio,³² apresentando propriedades optoeletrônicas avançadas.

1.2 Objetivos

Dando continuidade à linha de pesquisa realizada em nosso grupo, desde 2010, e levando-se em consideração os bons resultados obtidos, esse estudo tem por objetivo geral explorar as características das reações do tipo Wittig para o design e síntese de corantes moleculares derivados de sulfetos vinílicos para posterior caracterização e estudo de suas

²¹Monçalves, M. et al. *Dyes Pigm.* **2014**, *102*, 71–78.

²²Bassaco, M. M. et al. *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *290*, 1–10.

²³Li, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10374–10382.

²⁴Duan, L. et al. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137–1144.

²⁵Jiang, Y. et al. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4285–4289.

²⁶Wu, Y.; Zhu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.

²⁷Malashikhin, S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12846–12847.

²⁸Kathayat, R. S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12612–12614.

²⁹Huang, B. et al. *Dyes Pigm.* **2014**, *111*, 135–144.

³⁰Xia, D. et al. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *XX*, XX–XX.

³¹Liu, J. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22953–22962.

³²Jin, M. et al. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8480.

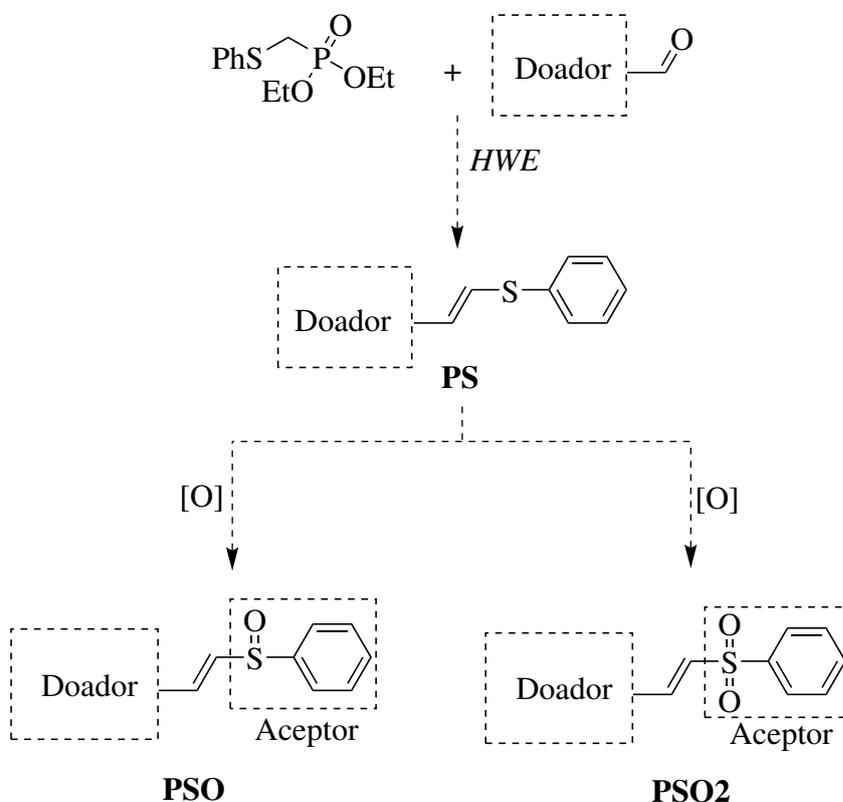
propriedades fotofísicas.

Para melhor situar o leitor, primeiramente serão apresentados os objetivos específicos deste trabalho. Em seguida, uma breve apresentação do estado da arte das pesquisas em compostos organocalcogênicos e suas aplicações em materiais avançados. Posteriormente, será realizada a discussão dos resultados obtidos para síntese, caracterização e estudos das propriedades dos materiais obtidos. Por fim, a apresentação das conclusões e perspectivas.

1.2.1 Objetivos Específicos

1.2.1.1 Síntese e caracterização de compostos do tipo D- π -A

Neste trabalho, buscamos estudar e explorar as características dos sulfetos vinílicos **PS** para a construção de moléculas com estruturas do tipo D- π -A, utilizando a reação de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) para síntese e posterior oxidação para seus derivados sulfóxidos (**PSO**) e sulfonas (**PSO2**) (Esquema 1). Assim, esperamos que as transferências de cargas intramoleculares, atribuam a esses compostos propriedades ópticas avançadas, devido as interações D-A.

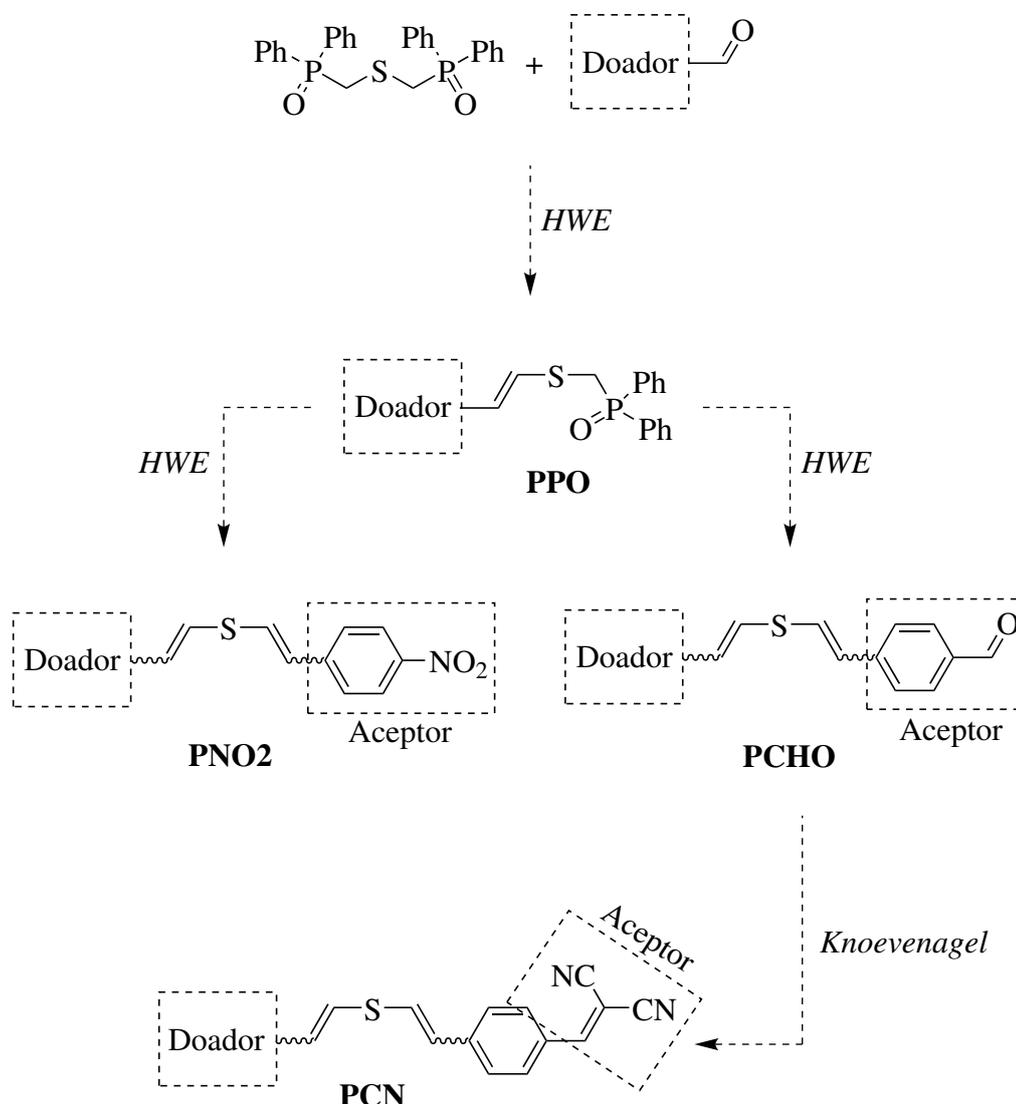


Esquema 1 – Síntese dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas.

1.2.1.2 Síntese e caracterização de novos corantes com potencial aplicação como sensibilizadores para células solares

Neste trabalho, buscamos construir moléculas altamente conjugadas, contendo grupos doadores e aceptores de elétrons, interligados por uma “ponte” de sulfeto vinílico.

Utilizando a reação de Horner-Wadsworth-Emmons, pode-se obter os sulfetos vinílicos intermediários **PPO**. Estes, podem ser diretamente transformado nos corantes **PNO2** e **PCHO**, através de uma nova reação de Horner-Wadsworth-Emmons. Por sua vez, os compostos **PCHO** podem sofrer condensações do tipo Knoevenagel, gerando os corantes **PCN** (Esquema 2).

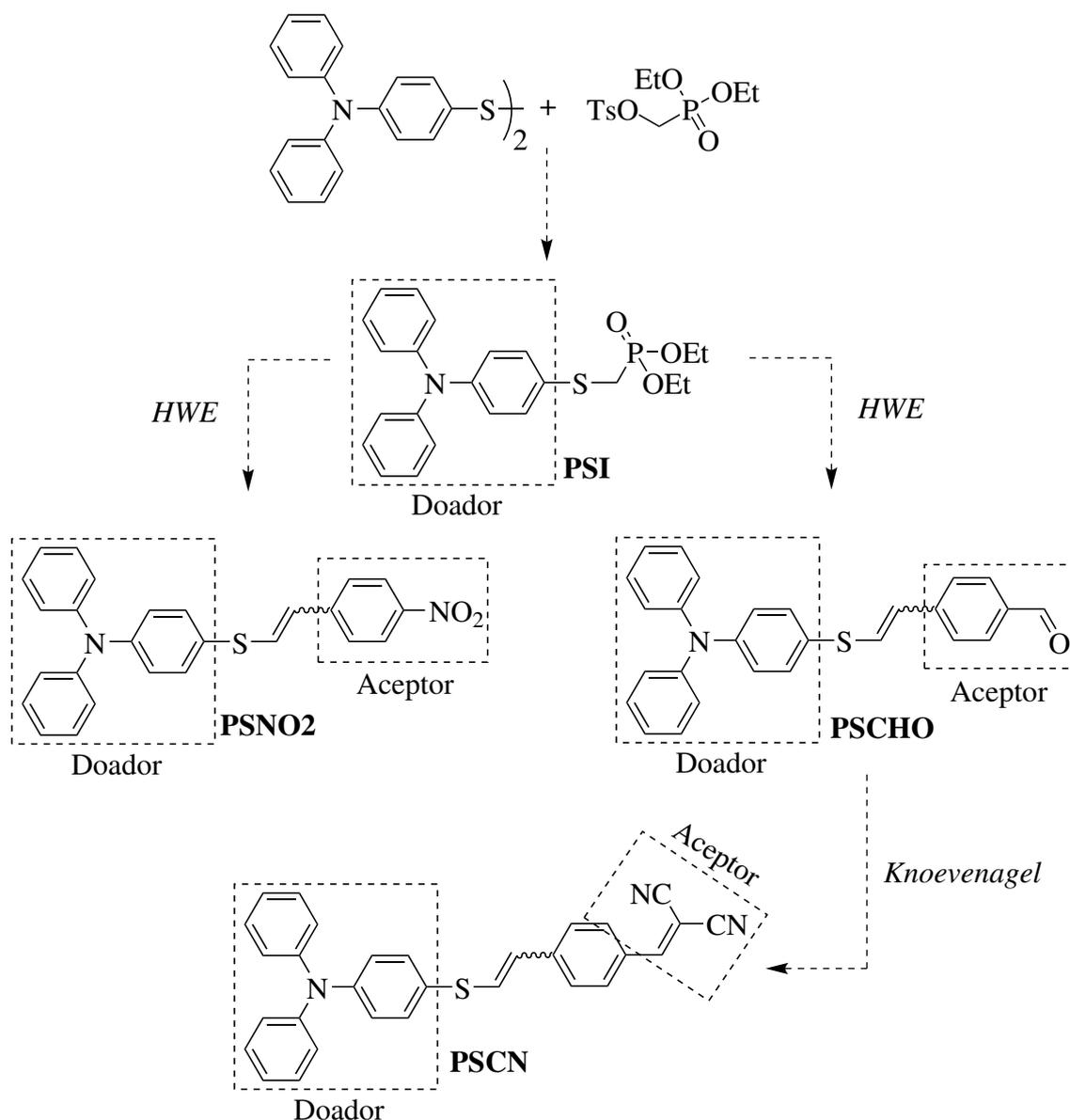


Esquema 2 – Síntese dos corantes moleculares baseados em sulfetos divinílicos.

Por outro lado, através da clivagem redutiva do dissulfeto derivado da trifenilamina, pode-se obter o fosfonato intermediário **PSI**. Com isso, através de reações de Horner-Wadsworth-Emmons, pode-se obter o corante **PSNO2** e o corante intermediário

rio **PSCHO**, que, através de reações de Knoevenagel, pode ser transformado no corante **PSCN** (Esquema 3).

Através da escolha adequada do grupo acceptor de elétrons, os sulfetos obtidos podem possuir características para fabricação de células solares sensibilizadas.



Esquema 3 – Síntese dos corantes moleculares baseados em sulfetos vinílicos.

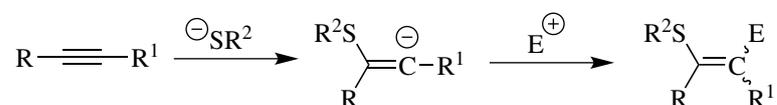
Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão revisados os principais métodos para a síntese de sulfetos vinílicos via reações do tipo Wittig e sua utilização para síntese de compostos com propriedades ópticas avançadas. Além disso, será apresentada uma breve revisão sobre os aspectos fundamentais da fotofísica em moléculas orgânicas.

2.1 Síntese de Sulfetos Vinílicos

Os sulfetos vinílicos representam uma importante classe de compostos, não só na química orgânica sintética, como também na ciências dos materiais. Dentre os métodos presentes na literatura para a síntese de sulfetos vinílicos, a tiação nucleofílica de alcinos (*thiol-yne reaction*) é uma das estratégias mais valiosas, principalmente, para a síntese de sulfetos não-simétricos.^{33,34} A reação foi primeiramente reportada por Bader e colaboradores, em 1949,³⁵ e, em geral, pode ser descrita pelo Esquema 4.



Esquema 4 – Esquema geral para a síntese dos sulfetos vinílicos via tiação de alcinos.

Aplicações mais recentes desse tipo de reação incluem a síntese de materiais avançados, como, por exemplo, os reportados por Wei e colaboradores, onde utiliza-se AIBN para induzir a polimerização radicalar e formação de polivinilsulfetos (Esquema 5).³⁶ Os polímeros resultantes exibem excelentes propriedades ópticas, como alta transparência e

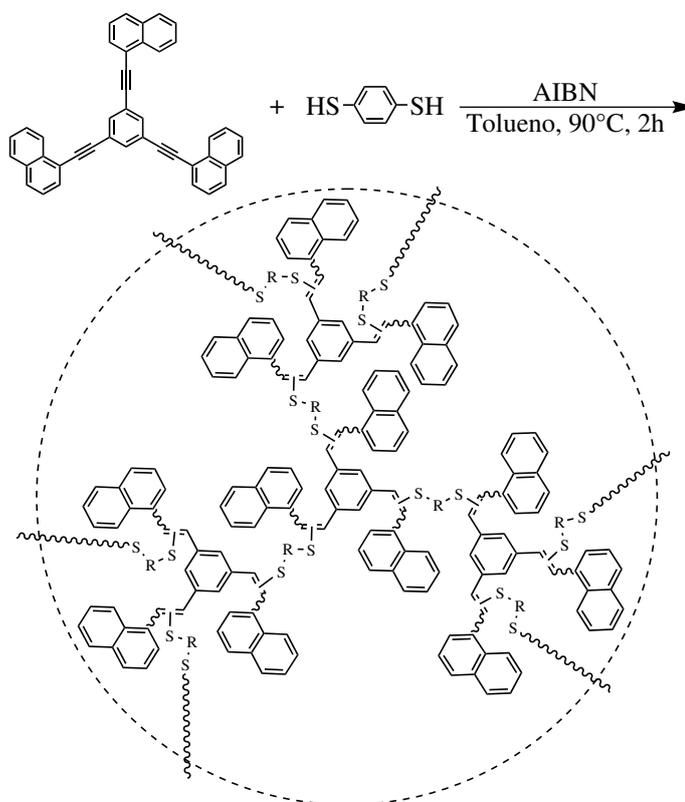
³³Zyk, N. V. et al. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 769–786.

³⁴Palomba, M. et al. *Phosphorus Sulfur* **2016**, 191, 235–244.

³⁵Bader, H et al. *J. Chem. Soc.* **1949**, 619–623.

³⁶Wei, Q. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 2545–2553.

índice de refração elevado, combinado com estabilidade térmica e alta processabilidade em solução.



Esquema 5 – Síntese de polivinilsulfetos funcionais via tiolação de alcinos.

Embora exemplos mais recentes destas reações incluam alto controle sobre a regioseletividade e estereosseletividade,^{37,38} a possibilidade de formação de isômeros, principalmente os de posição, torna-se uma grande desvantagem. Neste contexto, reações do tipo Wittig e suas correlatas (Horner-Wadsworth-Emmons e Peterson, por exemplo) 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 com grandes estruturas conjugados, através do aumento da cadeia carbônica e inserção de duplas ligações em posição muito bem definidas.

2.1.1 Síntese através de Reações de Wittig

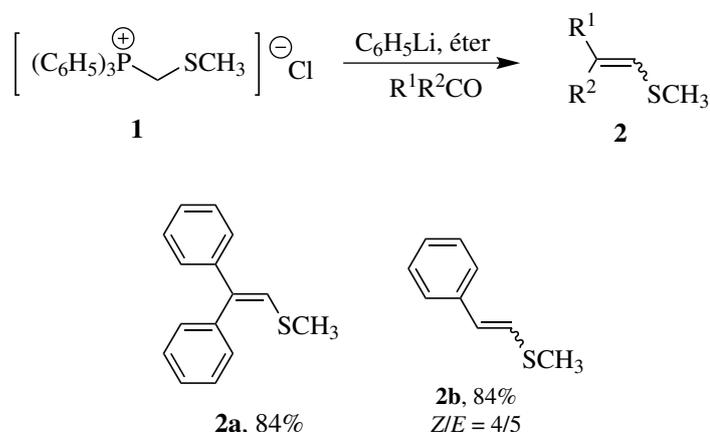
A utilização de sais de fosfônio para a obtenção de sulfetos vinílicos foi descrita, primeiramente, por Wittig e Schlosser, em 1961.³⁹ Através da reação dos sais de α -metiltio fosfônio **1** e fenil-lítio, seguida pela adição do composto carbonílico, os sulfetos vinílicos

³⁷Degtyareva, E. S. et al. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 7208–7213.

³⁸Zallesskiy, S. S. et al. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6740–6745.

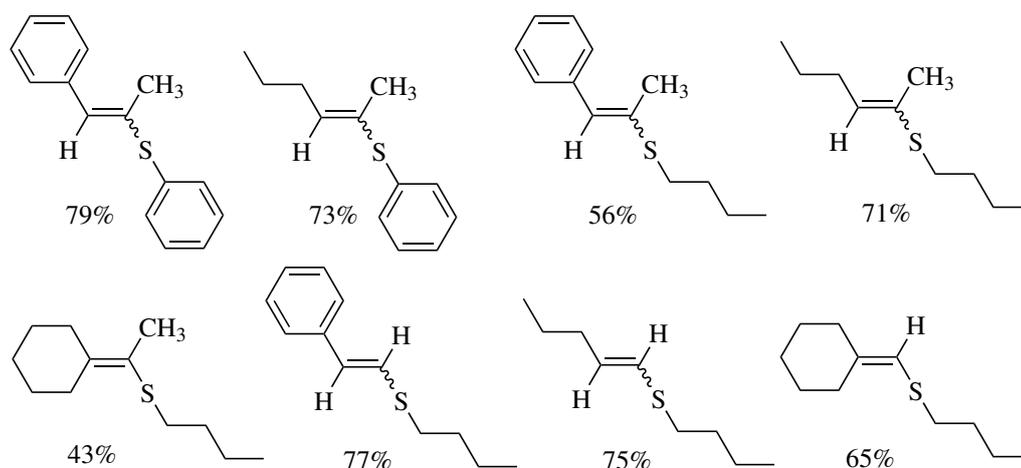
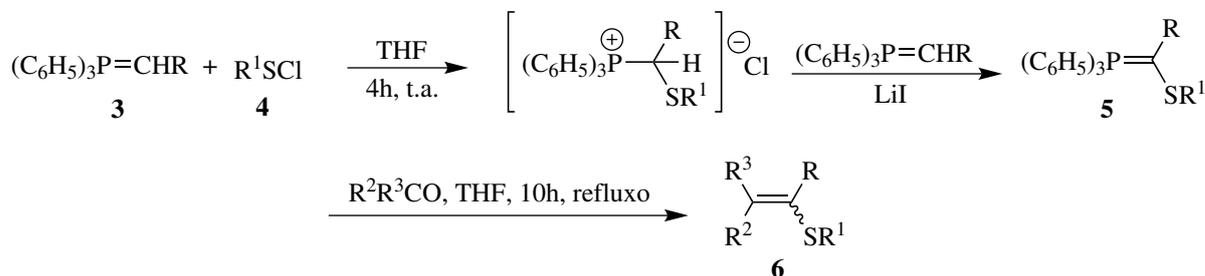
³⁹Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373–1383.

2 foram gerados em bons rendimentos, no entanto, **2b** foi obtido com baixa diastereosseletividade (Esquema 6).



Esquema 6 – Síntese de sulfetos vinílicos descrita por Wittig e Schlosser.

Uma variação para esta metodologia foi descrita por Mukaiyama e colaboradores, em 1968,⁴⁰ baseada na obtenção da tiofosforana **5** a partir da fosforana **3** e cloreto de fenilsulfenila **4** (Esquema 7). A reação da tiofosforana com aldeídos e cetonas levou aos correspondentes sulfetos vinílicos **6**.

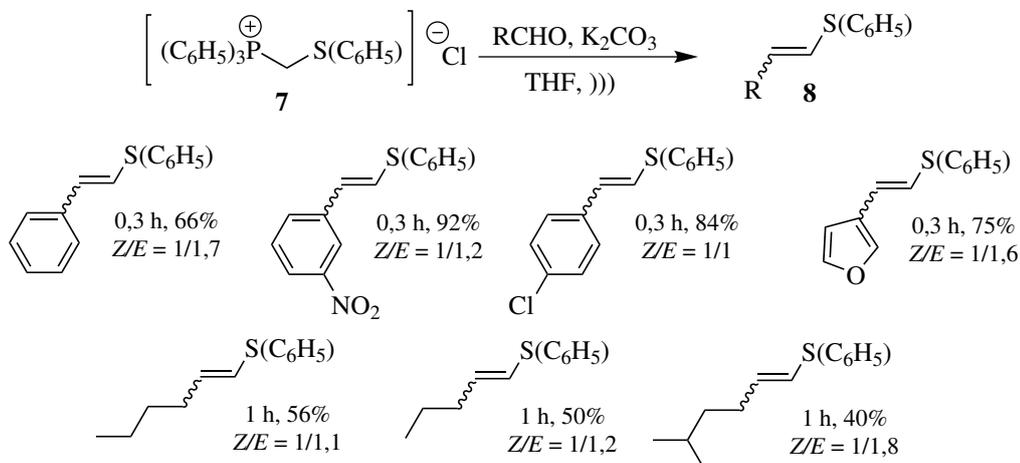


Esquema 7 – Síntese de sulfetos vinílicos descrita por Mukaiyama.

A síntese de sulfetos vinílicos por técnicas de sonicação foi demonstrada por Silveira

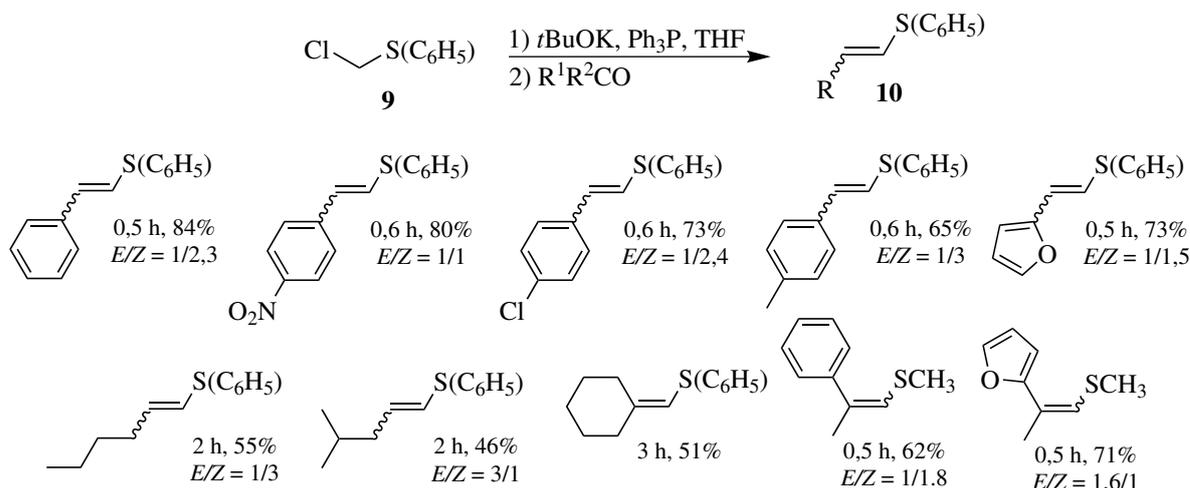
⁴⁰Mukaiyama, T. et al. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3787–3790.

e colaboradores,⁴¹ utilizando K_2CO_3 como base, em curtos tempos reacionais e procedimentos experimentais bastante simples. Os sulfetos **8** foram obtidos, preferencialmente, com configuração *E* (Esquema 8).



Esquema 8 – Síntese de sulfetos vinílicos utilizando sonicação.

Em uma modificação desta metodologia, Silveira e colaboradores mostram que a tiofosforana pode ser formada partindo-se de uma mistura do cloreto **9**, da base e trifenilfosfina, em THF. A reação posterior, com aldeídos e cetonas, leva aos correspondentes sulfetos vinílicos **10** em bons rendimentos e, preferencialmente, com configuração *Z* (Esquema 9).⁴²



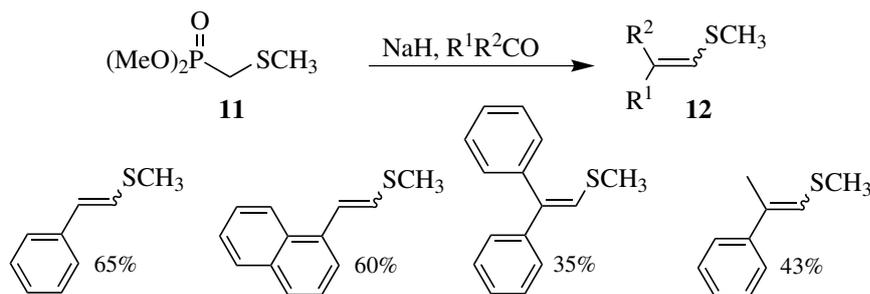
Esquema 9 – Síntese de sulfetos vinílicos com configuração *Z* preferencial.

⁴¹Silveira, C. C. et al. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492–493.

⁴²Silveira, C. C. et al. *Synthesis* **1997**, 1997, 221–224.

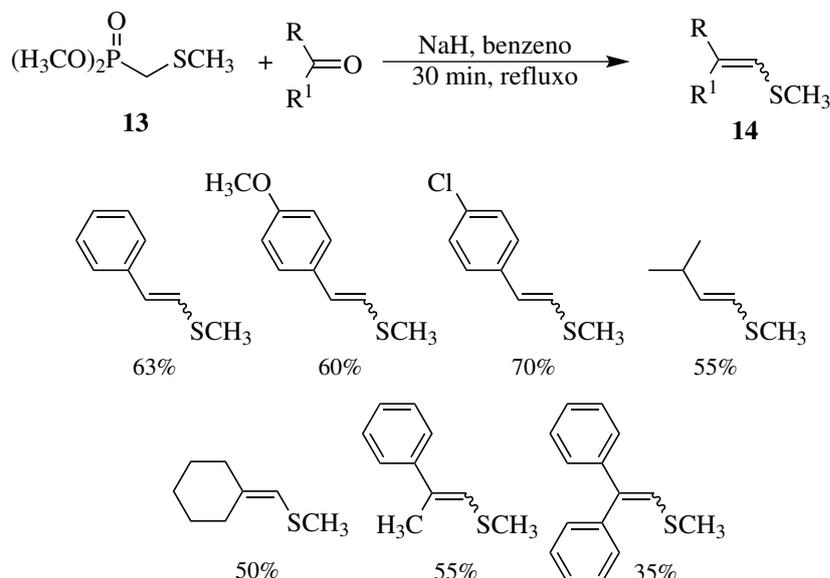
2.1.2 Síntese *via* Reações de Horner-Wadsworth-Emmons

Em 1963, Green sugeriu que um átomo de enxofre bivalente estabilizaria um carbanion adjacente, implicando que grupamentos tioalquil ou tioaril pudessem atuar como grupos ativantes na reação de formação de alcenos.⁴³ Assim, através da reação entre o metiltiofosfonato **11** e aldeídos/cetonas, obteve-se os respectivos sulfetos vinílicos **12** (Esquema 10).



Esquema 10 – Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons.

A reação de Horner-Wadsworth-Emmons foi utilizada por Shahak e colaboradores para preparação dos sulfetos vinílicos **14**, obtendo-se os produtos preferencialmente com configuração *E*, a partir do ânion gerado do dimetil(metiltio) fosfonato **13** com NaH e posterior reação com aldeídos e cetonas (Esquema 11).⁴⁴



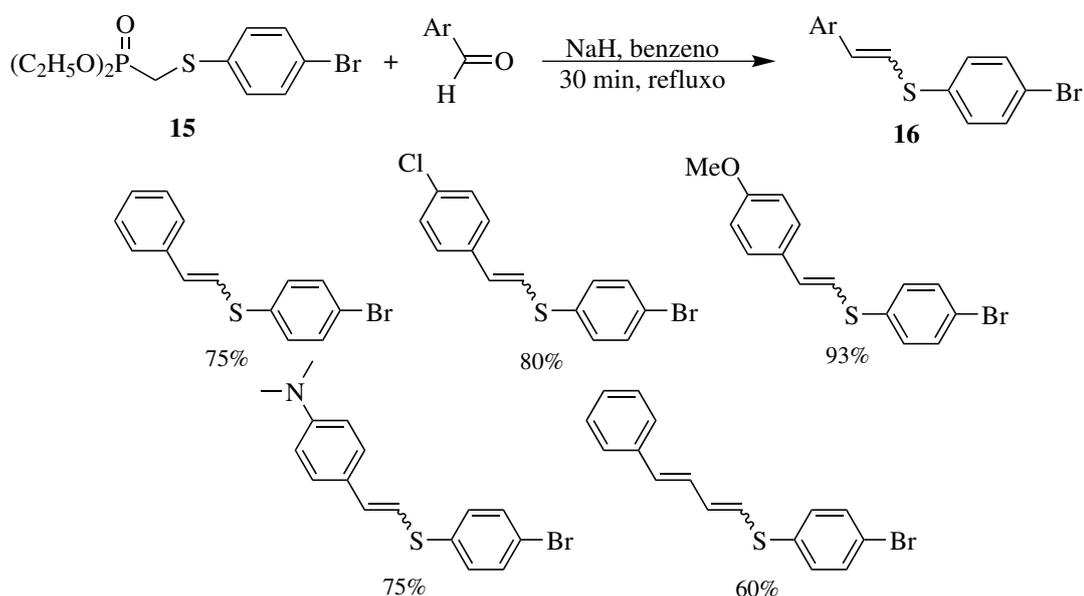
Esquema 11

Esta mesma reação foi realizada posteriormente pelos autores com o fosfonato **15**.

⁴³Green, M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1324–1326.

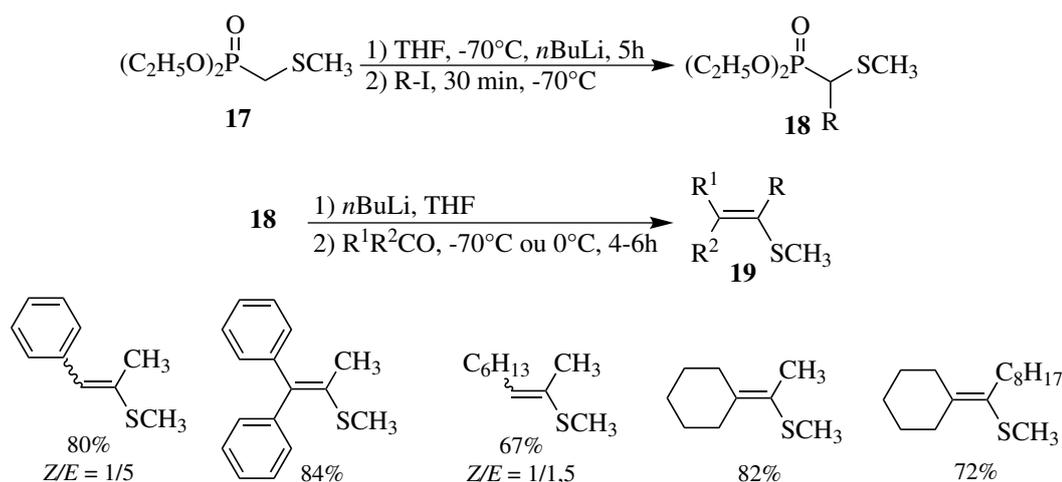
⁴⁴Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170–172.

Neste caso, entretanto, a reação para obtenção dos sulfetos vinílicos **16** ocorreu apenas com aldeídos aromáticos (Esquema 12).⁴⁵



Esquema 12

Olefinas tetrassubstituídas foram obtidas através de uma reação semelhante por Corey e Shulman. Inicialmente, a reação envolve a alquilação do ânion derivado de **17** através da reação com *n*BuLi e um iodeto alquílico. O posterior tratamento do fosfonato **18** com *n*BuLi e um aldeído ou cetona, permite a formação dos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **19** de configuração preferencial *E* (Esquema 13).⁴⁶



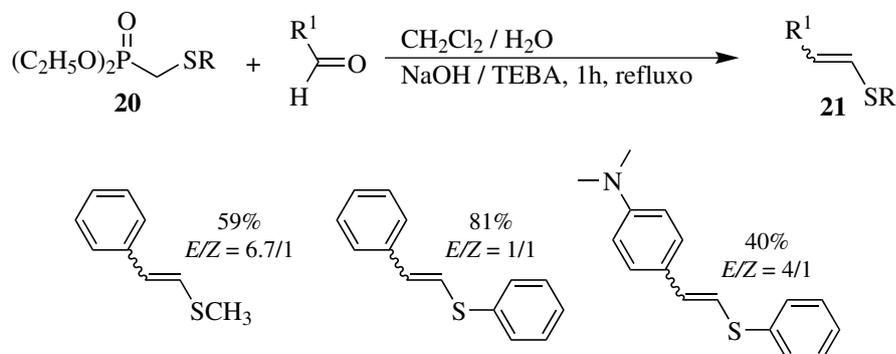
Esquema 13 – Síntese de sulfetos vinílicos tetrassubstituídos.

Em 1975, Mikolajczyk e colaboradores demonstraram que condições de transferência de fase também podem ser aplicadas às reações de Horner-Wadsworth-Emmons.

⁴⁵Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145–146.

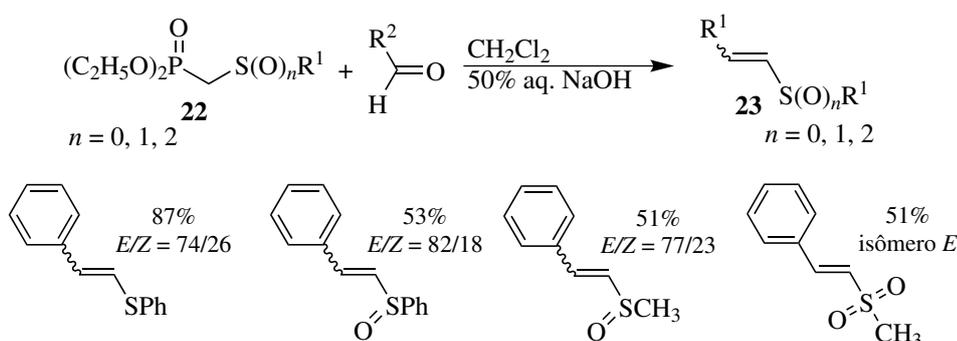
⁴⁶Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777–780.

Utilizando TEBA como catalisador de transferência de fase e NaOH como base, eles obtiveram os sulfetos vinílicos **21** de configuração *E* preferencial, a partir do fosfonato **20** (Esquema 14).⁴⁷ Entretanto, esta reação leva a formação dos produtos apenas a partir de aldeídos aromáticos, uma vez que cetonas e aldeídos alifáticos podem sofrer enolização.⁴⁸



Esquema 14 – Síntese de sulfetos vinílicos *via* reação de HWE por transferência de fase.

Mikolajczyk e colaboradores, em 1976, realizaram novamente a reação de Horner-Wadsworth-Emmons entre aldeídos aromáticos e fosfonatos em transferência de fase. No entanto, sem a necessidade de um catalisador de transferência de fase, onde, segundo os autores, os fosfonatos utilizados como materiais de partida são capazes de catalisar as reações em sistemas de duas fases. Os sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas **23** foram obtidos com rendimentos razoáveis e configuração preferencial *E* (Esquema 15).⁴⁹



Esquema 15 – Síntese de sulfetos vinílicos *via* reação de HWE, utilizando fosfonatos como catalisador de transferência de fase.

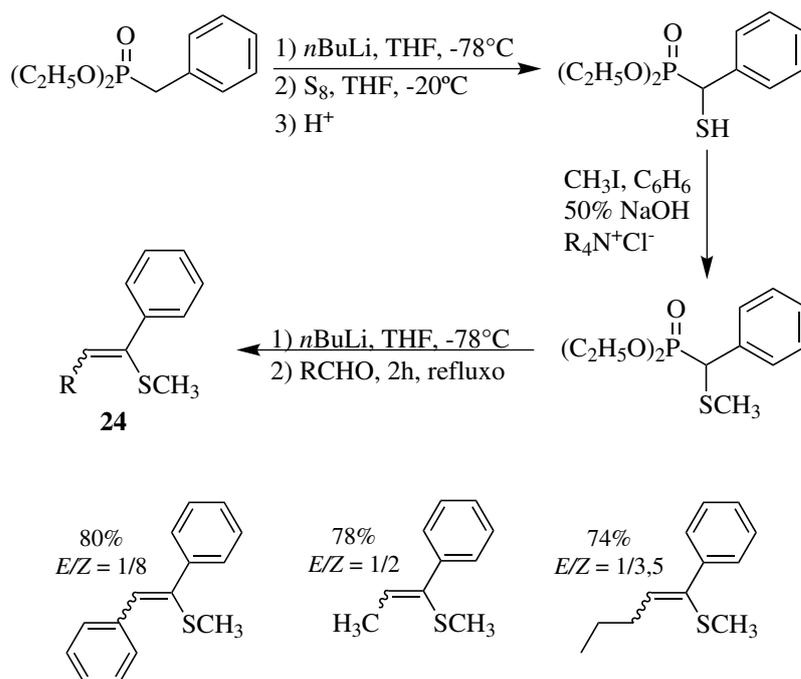
Em 1979, Mikolajczyk e colaboradores descreveram uma metodologia complementar que permite a obtenção de sulfetos vinílicos do tipo **24**, com um grupamento fenila na posição α ao átomo de enxofre (Esquema 16).⁵⁰

⁴⁷Mikolajczyk, M. et al. *Synthesis* **1975**, 278–280.

⁴⁸Brocksom, T. J. et al. *Synthesis* **1975**, 396–397.

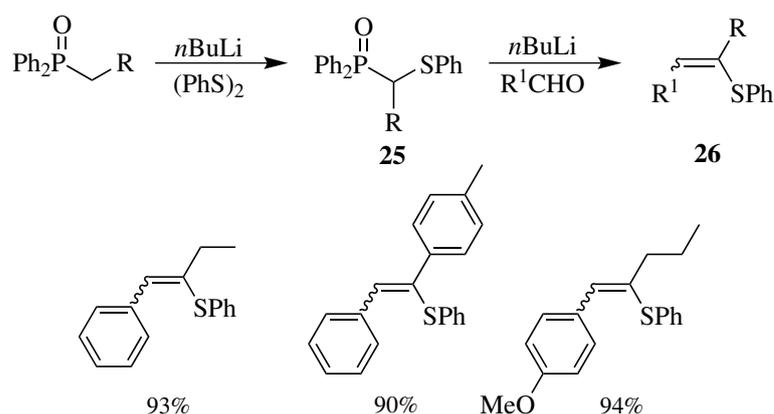
⁴⁹Mikolajczyk, M. et al. *Synthesis* **1976**, 396–398.

⁵⁰Mikolajczyk, M. et al. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967–2972.



Esquema 16 – Síntese de sulfetos vinílicos trissubstituídos *via* reação de HWE.

Assim como os tiofosfonatos, os tiofosfinóxidos também podem ser utilizados para obtenção de sulfetos vinílicos através de reações de Horner-Wadsworth-Emmons. Neste sentido, Blatcher e colaboradores, em 1976, descreveram a preparação dos sulfetos vinílicos **26**, em excelentes rendimentos, através da reação entre o difenilfosfinóxido **25**, $n\text{BuLi}$ e aldeídos (Esquema 16).⁵¹



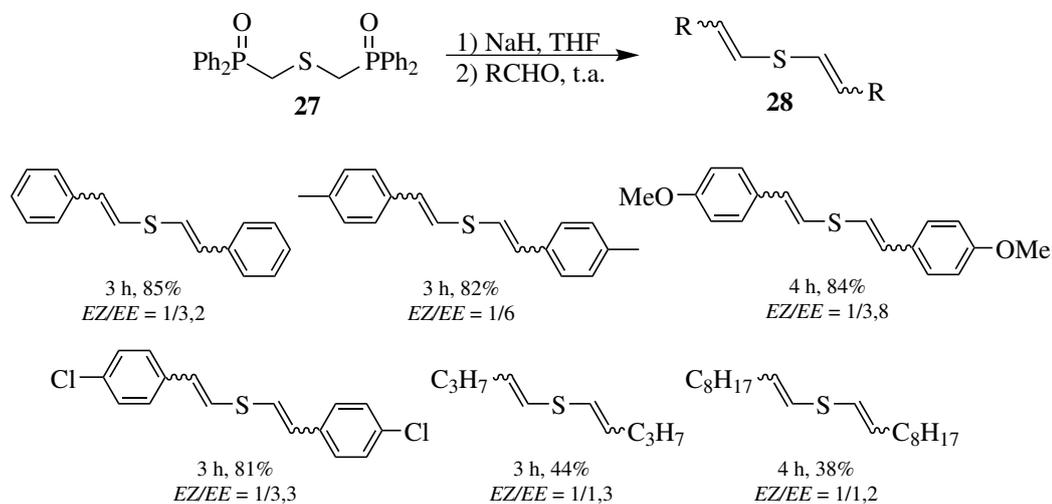
Esquema 17 – Síntese de sulfetos vinílicos utilizando tiofosfinóxido.

Silveira e colaboradores, em 2007, descreveram a preparação de sulfetos divinílicos **28** com configuração E/E preferencial, empregando como material de partida o difosfinóxido **27**, em condições de reação de Horner-Wadsworth-Emmons (Esquema 18).⁵² Através desse interessante material de partida, os autores conseguiram preparar com sucesso sul-

⁵¹Blatcher, P. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.

⁵²Silveira, C. C. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935–4939.

fetos divinílicos simétricos e assimétricos, utilizando o composto carbonílico adequado. Adicionalmente, os autores sintetizaram com sucesso selenetos e teluretos divinílicos, utilizando a mesma metodologia aplicada aos sulfetos.



Esquema 18 – Síntese de sulfetos divinílicos simétricos.

2.2 Aspectos Gerais Sobre a Fotoluminescência

2.2.1 Absorção de UV/Vis e Fluorescência

Em geral, a absorvância A de uma amostra segue e pode ser encontrada através da Lei de Lambert-Beer (Equação 2.1),

$$A = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (2.1)$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar (expresso em $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), l é o caminho óptico e c é a concentração das espécies absorventes, sendo que a dependência linear da absorvância na concentração só é válida para baixas concentrações e para quando as moléculas absorventes não interagem. O coeficiente de absorção molar $\varepsilon(\lambda)$ expressa a habilidade do composto absorver luz em um determinado solvente. Os valores de $\varepsilon(\lambda)$ para as transições $\pi-\pi^*$ estão na faixa de $10^5\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, enquanto os valores para as transições $n-\pi^*$ estão em cerca de $10^2\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou mais baixos.⁵³

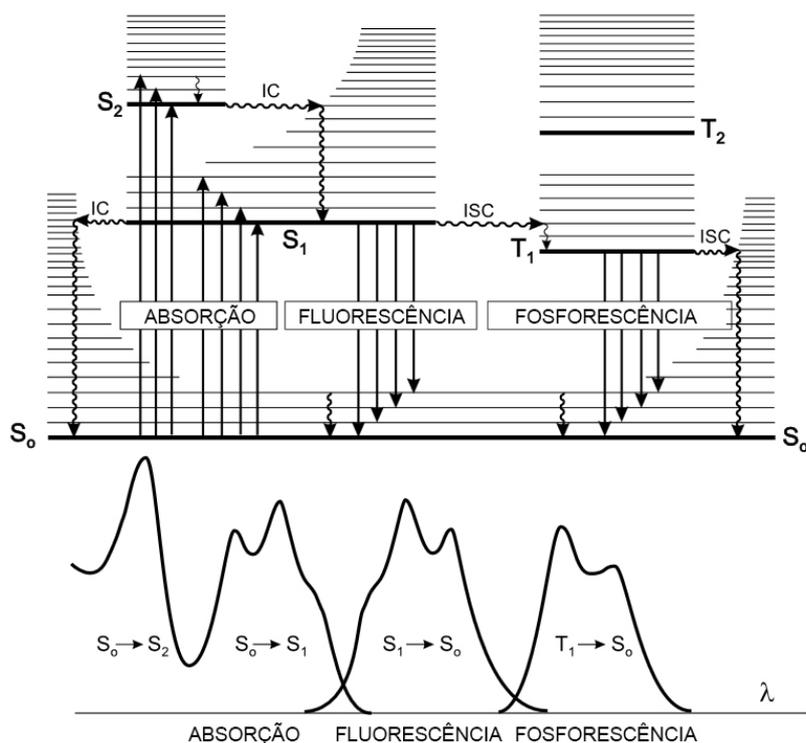
A fotoluminescência é a emissão de luz por qualquer substância, e ocorre a partir de um estado eletrônico excitado. É formalmente dividida em duas categorias – fluorescência e fosforescência – dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência ocorre pela transferência de energia entre estados 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.⁵³

As transições verticais e não-verticais entre os estados eletrônicos de uma molécula orgânica podem ser convenientemente visualizadas com a ajuda do diagrama de Perrin-Jablonski, que compreende as transições verticais para absorção e luminescência e as transições não-verticais de conversão interna (IC) e cruzamento entre sistemas (ISC). Um diagrama de Perrin-Jablonski típico é mostrado na Figura 1.^{53,54}

Na Figura 1, **S0**, **S1** e **S2** 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** e **S2**. 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

⁵³Lacowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic: 2006.

⁵⁴Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

Figura 1 – Representação típica do diagrama de Perrin-Jablonski.

Fonte: Valeur, 2002.⁵⁴

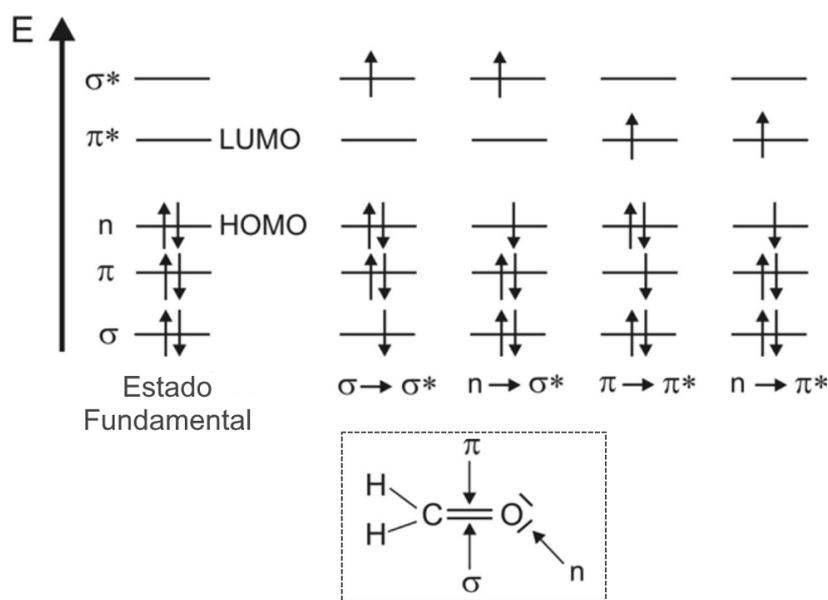
observadas decorrem, frequentemente, em torno de 10^9s^{-1} . A conversão interna (IC) refere-se ao processo de relaxação vibracional que dão origem as transições não-radioativas. Em solução, o excesso de energia vibracional pode ser transferida para o solvente através de colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas de solvente próximas. Assim, a energia perdida em forma de relaxação vibracional faz com que o espectro de fluorescência esteja localizado em comprimentos de onda maiores do que os espectros de absorção (Lei de Stokes). Transições não-radioativas podem levar a estados energéticos denominados estado tripleto (na Figura 1, **T1** e **T2**), 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.

2.2.2 Fotofísica de Compostos Orgânicos

A fotofísica em compostos orgânicos acontece devido as transições que ocorrem em moléculas, tipicamente aromáticas e com grandes estruturas conjugadas, devido a absorção de um fóton, fazendo com que um elétron em um orbital ligante no estado fundamental seja promovido para um orbital vazio antiligante, fazendo com que a molécula passe para um estado de energia excitado.

A transição eletrônica mais provável em compostos orgânicos é, após absorção de um fóton, a transição entre um elétron de um orbital π ligante para um orbital π^* anti-ligante, denominada transição $\pi-\pi^*$. Outra transição possível, é a promoção de elétrons σ que requer muito mais energia (absorção no UV distante) e, por isso, não tem tanta relevância na fotofísica de composto orgânicos. No caso da molécula conter heteroátomos, por exemplo, nitrogênio, oxigênio e enxofre, a transição de um elétron a partir de um orbital n não-ligante para um orbital π^* não-ligante, passa a ser possível. Na Figura 2, são apresentadas as transições possíveis para uma molécula de formaldeído, onde n representa o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e π^* representa o orbital não-ocupado de mais baixa energia (LUMO).^{53,55}

Figura 2 – Orbitais moleculares, níveis de energia e transições eletrônicas possíveis, utilizando o formaldeído como exemplo.



Fonte: Valeur, 2002.⁵⁴

No caso do formaldeído, as transições $n-\pi^*$ se diferem das $\pi-\pi^*$, pois um elétron do orbital n localizado no oxigênio se move para um orbital π^* localizado sobre o átomo de oxigênio e o átomo de carbono. Com isso, tem-se um estado excitado onde a densidade

⁵⁵Santos, F. S. Heterocíclos fotoativos por transferência protônica intramolecular no estado excitado., tese de doutorado, UFRGS, 2015.

eletrônica está compartilhada entre estes dois átomos, fazendo com que a molécula em um todo tenha menor carácter de transferência de carga. Este comportamento também interfere no momento dipolar do estado fundamental e excitado, fazendo que moléculas com transições $\pi-\pi^*$ tenham um aumento no momento dipolar devido as estas transições, enquanto moléculas com transições $n-\pi^*$ tem seu momento dipolar diminuído.⁵⁶ Estas características conduzem, por exemplo, a efeitos solvatocrômicos diferentes, que serão abordados na seção 2.2.4.

As energias relativas das transições eletrônicas seguem geralmente a ordem: $n-\pi^* < \pi-\pi^* < n-\sigma^* < \sigma-\pi^* < \sigma-\sigma^*$. Nesse sentido, a natureza dos orbitais de fronteira, desempenha um papel importantíssimo. A diferença de energia, *gap*, entre o orbital HOMO e o orbital LUMO, é o menor *gap* possível entre um orbital ocupado e um não-ocupado, fazendo com que as transições se deem em comprimentos de onda mais longos no espectro de absorção (Figura 2).

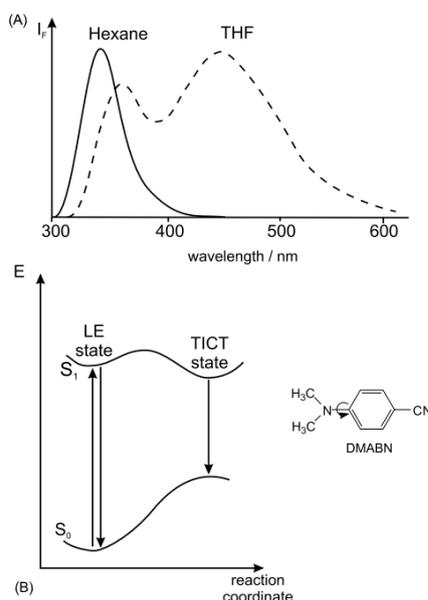
⁵⁶Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: 1991.

2.2.3 Transferência de Carga

Neste trabalho, o termo “transferência de carga intramolecular” refere-se aos estados gerados pela transferência intramolecular de elétrons a partir do orbital HOMO de uma porção doadora para o orbital LUMO de uma porção aceptora de elétrons, de uma mesma molécula. A 4-(dimetilamino)benzonitrila (DMABN) foi um dos primeiros relatos de sistema envolvendo transferência de carga intramolecular (ICT), onde o processo ocorre do grupo doador de elétrons dimetilamino (**D**) para o grupo aceptor ciano (**A**). Esta molécula têm sido objeto de muitos estudos porque, apesar de sua simplicidade, apresenta dupla emissão de fluorescência quando em solventes polares. Em hexano, a molécula apresenta emissão de fluorescência “normal”. Em um solvente mais polar (no caso o THF), a molécula apresenta, além da banda de fluorescência “normal”, uma banda de emissão adicional, correspondente ao estado de ICT.⁵⁴

No caso particular da DMABN, a dupla emissão de fluorescência esta relacionada a um tipo especial de ICT, a transferência de carga intramolecular torcida (TICT), onde uma separação total de carga causada pela torção do grupo dimetilamino faz com que a banda de emissão “anômala” do estado TICT seja observada em comprimentos de onda mais altos (Figura 3).

Figura 3 – (A) Emissão de fluorescência da DMABN em hexano e THF; (B) energia do estado excitado (LE) e do estado de TICT.



Fonte: Valeur, 2002.⁵⁴

2.2.4 Solvatocromismo

O fenômeno de solvatocromismo diz respeito a variação da posição dos máximos das bandas de absorção e de emissão de moléculas em solução e é dependente da polaridade do solvente. Este, por sua vez, pode ser de forma positiva ou negativa. Um solvatocromismo positivo significa que os máximos de absorção e/ou emissão são deslocados para comprimentos de ondas mais elevados conforme a polaridade do solvente aumenta. Esse efeito acontece devido à estabilização do estado eletrônico da molécula analisada pelas moléculas de solvente. Quanto mais polar o estado eletrônico em questão, mais efetivamente sua energia pode ser estabilizada por solventes polares. Por exemplo, para moléculas orgânicas onde as transições mais importantes são as do tipo $\pi-\pi^*$, o estado excitado é mais polar e, portanto, mais bem estabilizado do que o estado fundamental, essencialmente apolar. Com isso, a energia entre estes dois estados (fundamental e excitado) é reduzida, levando à absorção e/ou emissão em comprimentos de ondas mais elevados, sendo este processo conhecido como deslocamento batocrômico.⁵⁷

A partir de um estudo fotofísico do fenômeno de solvatocromismo, pode-se evidenciar, por exemplo, um estado de ICT pela dependência das bandas de absorção e emissão em relação à variação da polaridade do solvente que pode ser obtida através de medidas em diferentes solventes ou em misturas binárias. Para misturas de solventes é necessário determinar a constante dielétrica (ε_{mix}) e o índice de refração (n_{mix}) da mistura, conforme as Equações 2.2 e 2.3. Supondo-se que um ponto de dipolo esteja situado no centro da cavidade esférica e negligenciando a média de polarizabilidade do soluto (α) nos estados envolvidos nas transições ($\alpha = \alpha_\varepsilon = \alpha_\gamma = 0$, onde ε e γ são, respectivamente, os estados excitados e fundamental), obtêm-se a Equação 2.4. A função de polaridade do solvente de Lippert-Mataga é dada pela Equação 2.7.^{55,58,59}

$$\varepsilon_{mix} = f_A \varepsilon_A + f_B \varepsilon_B \quad (2.2)$$

$$n_{mix}^2 = f_A n_A^2 + f_B n_B^2 \quad (2.3)$$

$$h\nu_{max} = h\nu_{max}(0) - [2\mu_e(\mu_e - \mu_g)/\alpha^3]\Delta f \quad (2.4)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (2.5)$$

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2.6)$$

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n) \quad (2.7)$$

⁵⁷Marini, A. et al. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17128–17135.

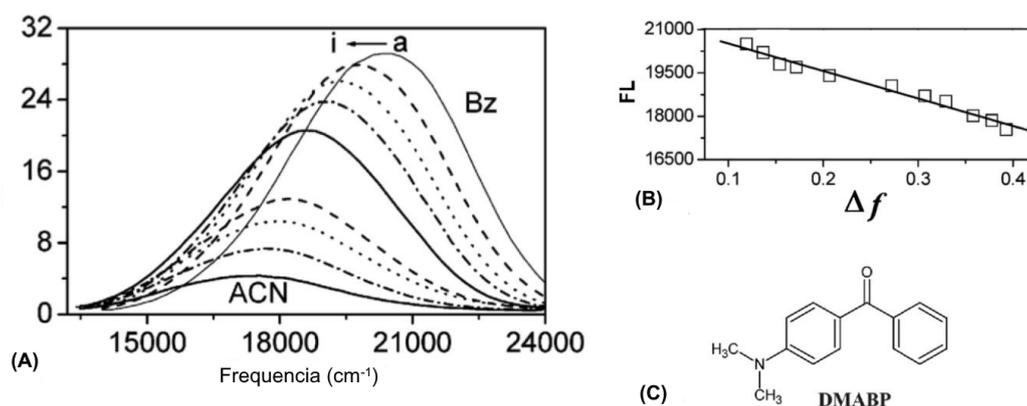
⁵⁸Singh, M. K. et al. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 32–38.

⁵⁹Bhasikuttan, A. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 67–74.

onde f_A e f_B são as frações volumétricas dos dois solventes; μ_g é o momento de dipolo do soluto no estado fundamental; $\nu_{max}(0)$ é o valor do máximo de fluorescência extrapolado à fase gasosa e α é o raio da cavidade na qual o corante se encontra. O estado de ICT pode ser estabilizado (redução da energia) pelo aumento da polaridade do solvente, logo, uma relação linear da posição da banda de absorção ou emissão (ν_{max}) *versus* a função de polaridade do solvente (Δf) indica sua ocorrência. Por exemplo, ao observar a banda de emissão de fluorescência da dimetilaminobenzofenona (DMABP), verifica-se que o estado excitado de ICT é estabilizado pelo aumento da polaridade do solvente.

Na Figura 4, é apresentado o espectro de emissão de fluorescência do DMABP em diferentes misturas de benzeno/acetonitrila e a posição da banda *versus* a função de polaridade do solvente Lippert-Mataga.

Figura 4 – (A) Espectro de emissão de fluorescência da DMABP em misturas de benzeno/acetonitrila, com volume de acetonitrila (%): a. 0, b. 10, c. 20, d. 40, e. 50, f. 70, g. 80, h. 90, i. 100. (B) Máximo de fluorescência (FL) *versus* função de polaridade do solvente Lippert-Mataga para a mistura de benzeno/acetonitrila (Δf). (C) Estrutura da DMABP.

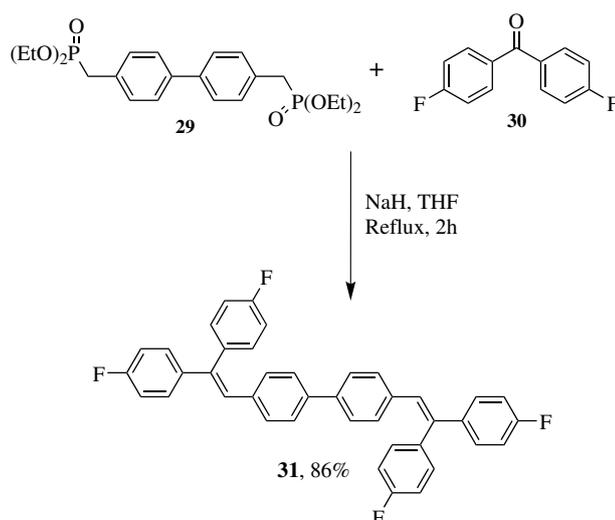


Fonte: Santos, 2015.⁵⁵

2.3 Reação de Wittig para a Síntese de Compostos Fotoativos

Entre os muitos métodos para a formação de novas ligações C–C, as reações do tipo Wittig se destacam pela eficiência. Reações de Wittig são descritas em diversos trabalhos como excelente método pra obtenção de compostos com grandes estruturas conjugadas e com interessantes propriedades fotofísicas.^{60–65} Reações de Horner-Wadsworth-Emmons 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 **31** através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons utilizando o fosfonato **29** e a cetona **30** (Esquema 19). 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.⁶⁶



Esquema 19 – Reação de HWE para síntese do di-estirilareno **31**.

Um novo copolímero contendo unidades 5,8-quinolina e fluorescência na região vermelha foi sintetizado por Liu e colaboradores⁶⁷ utilizando a reação de Horner-Wadsworth-Emmons para a polimerização do fosfonato **32** e do dialdeído **33** (Esquema 20). O polímero **34** obtido apresenta boa estabilidade térmica e excelente solubilidade em solventes

⁶⁰Jia Xu, B. et al. *J. Fluoresc.* **2010**, *21*, 433–441.

⁶¹Jaballah, N. et al. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 78–87.

⁶²Yang, H.-F. et al. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1219.

⁶³Wang, J. et al. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5250–5255.

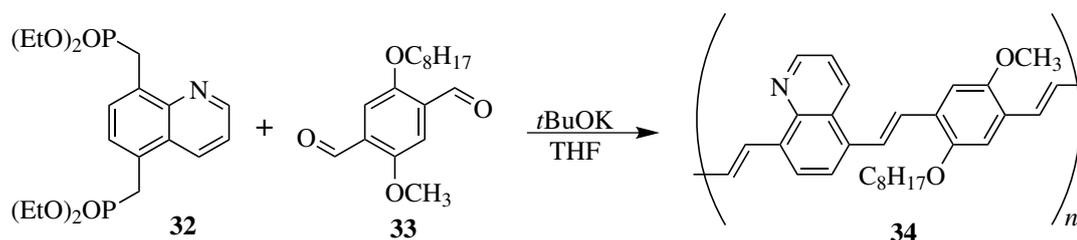
⁶⁴Upadhyay, A.; Karpagam, S. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 50–64.

⁶⁵Rajeshkumar, V. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 6010–6014.

⁶⁶Chai, S.-Y. et al. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1330–1333.

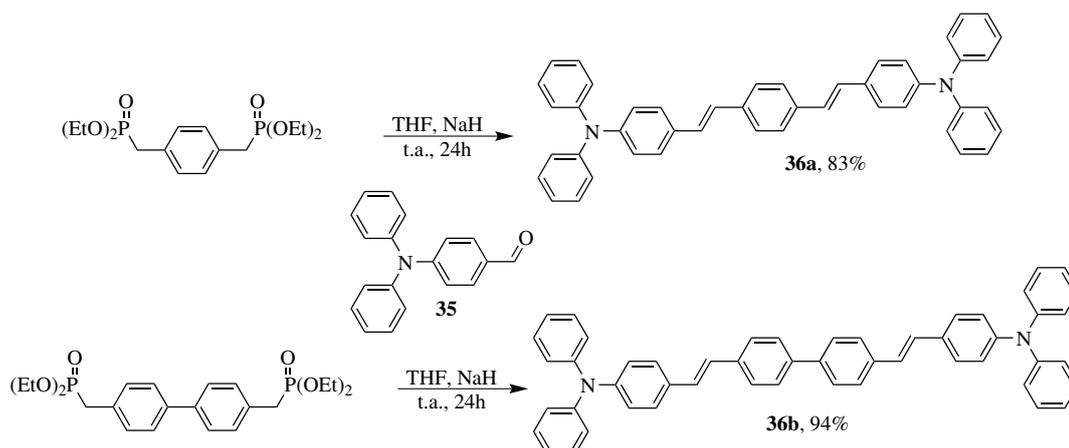
⁶⁷Liu, Z. et al. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1960–1968.

orgânicos comuns, com os máximos de emissão em solução e filme finos de, respectivamente, 571 e 629 nm.



Esquema 20 – Reação de HWE para síntese de copolímeros fluorescentes.

Park e Colaboradores⁶⁸ descreveram a síntese de novas difenil benzenoaminas **36**, obtidos através da reação entre difosfonatos e 4-(difenilamina)benzaldeído **35** (Esquema 21). Os compostos obtidos foram utilizados como material dopante em OLEDs apresentando grande eficiência.

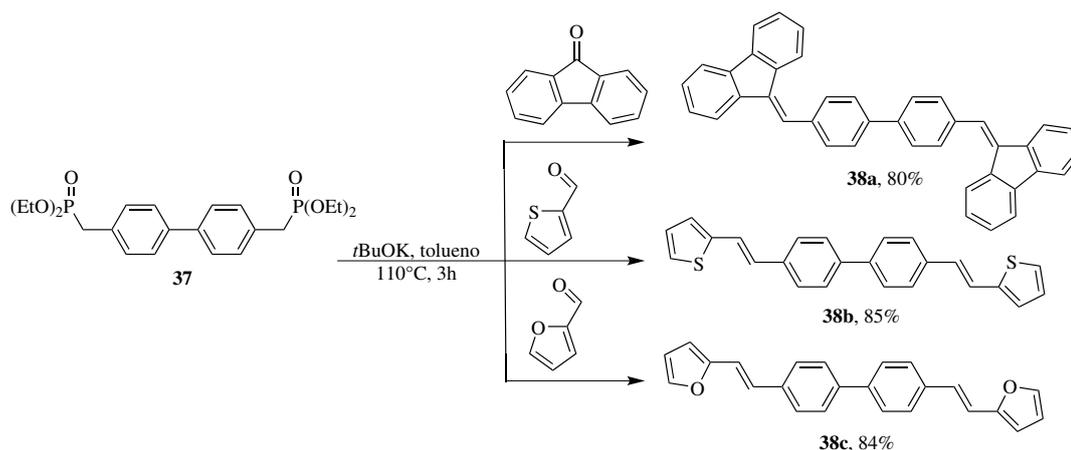


Esquema 21 – Reação de HWE para síntese de novas difenil benzenoaminas.

Li e colaboradores, em 2004, descreveram a síntese de novos derivados simétricos e assimétricos de fluoreno, tiofeno e furano, com grandes estruturas conjugadas, através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons do 4,4' bis[(diétofosforil)metil]bifenil **37** com aldeídos e cetonas.⁶⁹ Quando a reação foi realizada com 2 equivalentes de aldeído ou cetona, foram obtidos os compostos simétricos **38** (Esquema 22).

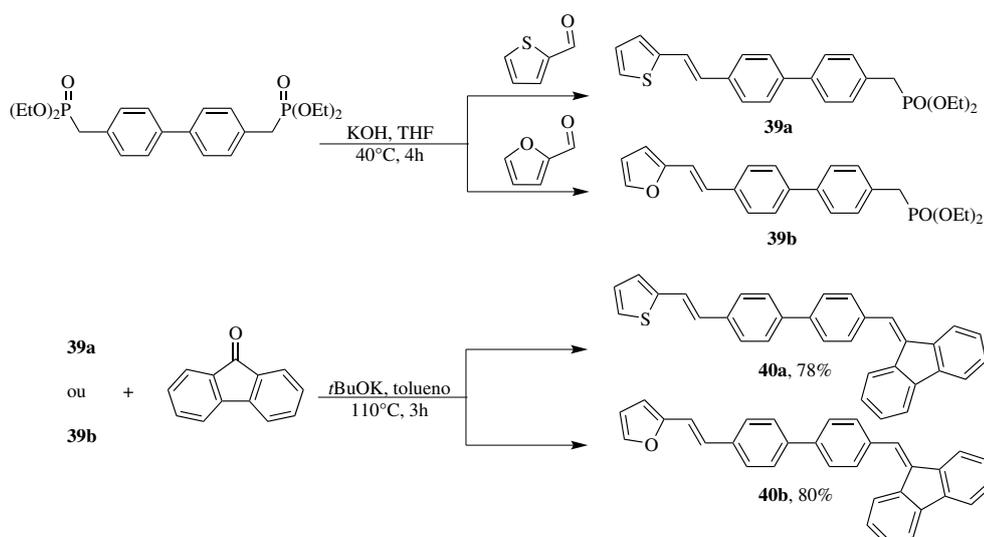
⁶⁸Park, J.-W. et al. *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 103–106.

⁶⁹Li, W. et al. *Opt. Mater.* **2004**, *26*, 243–246.



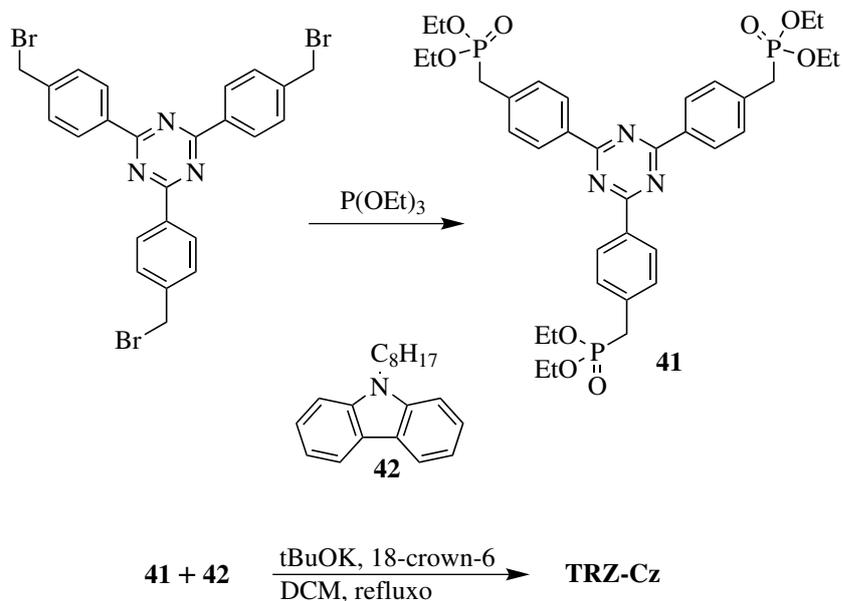
Esquema 22 – Reação de HWE para síntese dos corantes simétricos **38**.

Realizando a reação com um equivalente de composto carbonílico, foram obtidos os fosfonatos **39**, com isso uma nova reação de Horner-Wadsworth-Emmons com compostos carbonílicos diferentes possibilitou a síntese de compostos π -conjugados assimétricos **40** (Esquema 23).



Esquema 23 – Reação de HWE para síntese dos corantes assimétricos **40**.

Sathiyar e colaboradores, em 2016, descreveram a síntese de triazina polimérica fluorescente. Para isso, os autores obtiveram o fosfonato **41** através da reação de Michaelis–Arbuzov e reagiram o mesmo via reação de Horner-Wadsworth-Emmons com o dialdeído **42**, derivado do carbazol (Esquema 24). O composto obtido emite em 496 nm e pode ser utilizado como sensor para ácido pícrico.⁷⁰



Esquema 24 – Reação de HWE para síntese de polímero derivado da triazina.

⁷⁰Sathiyar, G.; Sakthivel, P. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 106705–106715.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1 Sulfetos Vinílicos e Compostos do tipo D- π -A

Dando continuidade aos estudos realizados por nosso grupo de pesquisa em torno dos calcogenetos vinílicos, aqui, realizamos a síntese e caracterização de uma série de corantes baseados em sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas. Através da análise das suas propriedades fotofísicas, buscamos determinar o efeito de unidades doadoras de elétrons ligadas aos sulfetos vinílicos, bem como determinar a capacidade de se utilizar sulfóxidos e sulfonas vinílicas para a formação de estruturas do tipo D- π -A.

3.1.1 Mecanismo da Reação de Horner–Wadsworth–Emmons

Em 1958, L. Horner publicou uma modificação para a reação de Wittig,⁷¹ na década seguinte, W. S. Wadsworth e W. D. Emmons definiram ainda mais esta reação, estudando a utilidade sintética de carbânions provenientes de fosfonatos para a preparação de olefinas.^{72,73} Nestes estudos, foram demonstradas diversas vantagens em relação as tradicionais ilidas de fósforo utilizadas na reação de Wittig:

- A preparação dos materiais de partida é mais fácil e barata em relação aos sais de fosfônio;
- O carbânion formado a partir do fosfonatos é mais nucleofílico que a correspondente ilida de fósforo;
- As cetonas com impedimento estérico que não são reativas em reações de Wittig reagem rapidamente em reações de HWE;

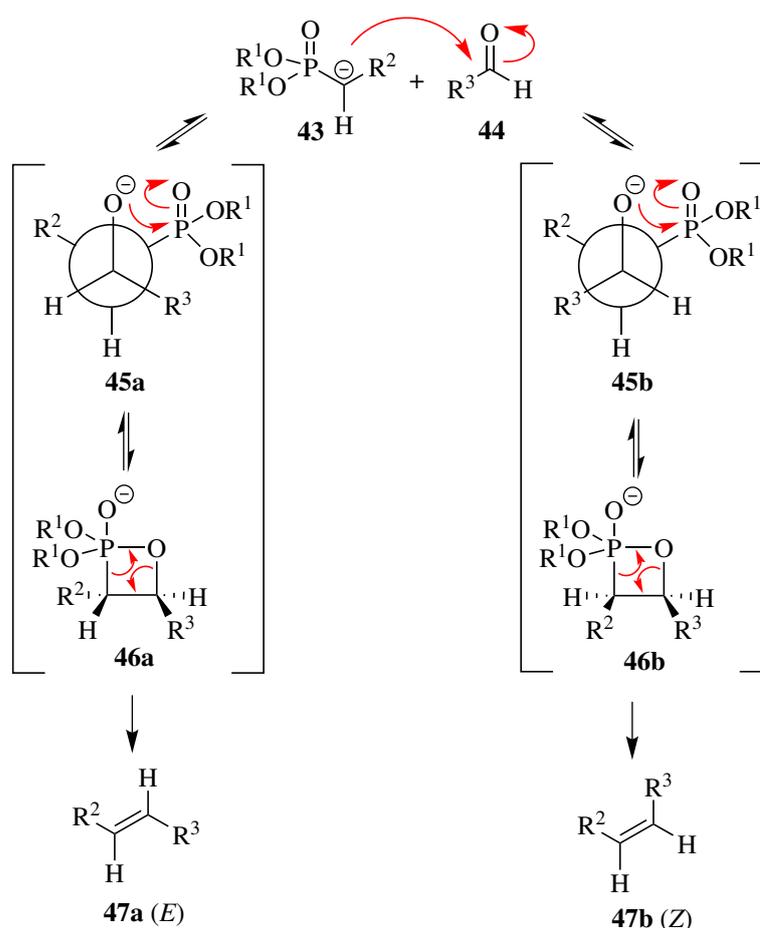
⁷¹Horner, L. et al. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63.

⁷²Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.

⁷³Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *Org. Synth.* **1965**, *45*, 44.

- O carbono- α do fosfonato pode ser funcionalizado com vários eletrófilos, o que usualmente não ocorre facilmente com ilidas de fósforo;
- O sub-produto dialquilfosfonato é solúvel em água, sendo mais fácil de separar dos produtos em relação ao trifenilfosfinóxido (insolúvel em água).

O mecanismo da reação de Horner–Wadsworth–Emmons (Esquema 25) começa com a desprotonação do fosfonato fornecendo o carbânion **43**. Segue-se com a adição nucleofílica do carbânion ao aldeído **44** produzindo os adutos **45a** e **45b** que rapidamente formam os sistemas cíclicos de quatro membros **46a** e **46b** que reagem espontaneamente, eliminando dialquilfosfonato, formando o alceno **47a** (*E*) e/ou o alceno **47b** (*Z*). A reação de HWE é usualmente *E*-seletiva e isso se deve, principalmente, ao fato da adição do fosfonato ao composto carbonílico ser reversível. Esta reversibilidade somada ao fato da eliminação mais rápida pelo aduto *anti*, promove a formação seletiva do produto *E*.⁷⁴

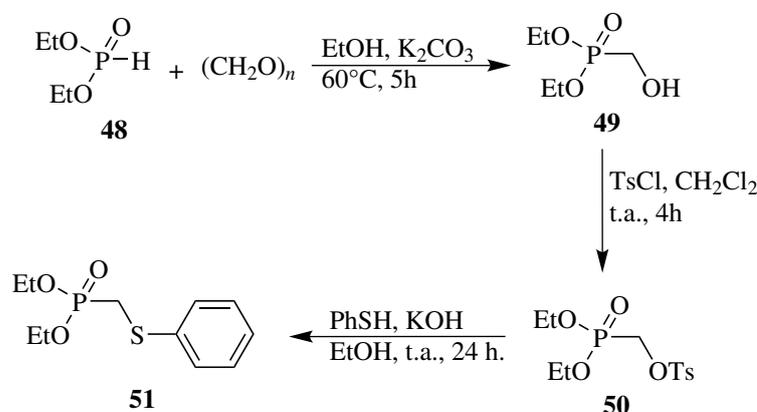


Esquema 25 – Mecanismo para a reação de Horner–Wadsworth–Emmons.

⁷⁴Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 241–270.

3.1.2 Síntese e Caracterização

Como mencionado anteriormente, as reações de Horner-Wadsworth-Emmons têm como característica a utilização de carbânions de fosfonatos que, em sua maioria, são facilmente preparados através de fosfitos comerciais ou fosfonatos preparados através de reações de Michaelis–Arbuzov.^{75,76} Nesse trabalho, optou-se por utilizar o dietilfosfito **48**, disponível comercialmente, que foi convertido no dietil(hidroximetil)fosfonato **49**, através da reação com paraformaldeído, em rendimento de 100%. A seguir, através da reação de tosilação do composto **49**, o dietil(metil-p-toluenossulfonato)fosfonato **50** foi preparado com 70% de rendimento. Por fim, o fosfonato de interesse **51** foi obtido através da reação do tosilato **50** e tiofenol, com rendimento de 92% (Esquema 26).



Esquema 26 – Síntese do dietilfeniltiometilfosfonato **51**.

Nosso grupo de pesquisa tem estudado amplamente a síntese de calcogenetos vinílicos via reação do tipo Wittig, sendo que as condições reacionais aqui utilizadas são baseadas nesses trabalhos.^{21,22,77} Embora a utilização de bases como NaOMe ou *n*BuLi possam trazer benefícios para reações de HWE, como maior rendimento⁷⁷ ou melhor relação diastereoisomérica,^{21,22} optou-se pela utilização de NaH suportado em óleo mineral devido a melhor relação rendimento/diastereosseletividade, além da facilidade de utilização. Assim, a partir do fosfonato **51**, os sulfetos vinílicos foram obtidos através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons com aldeídos derivados da trifetilamina **52**⁷⁸ e pireneno **53**, utilizando NaH (60%, óleo mineral) como base e THF como solvente, obtendo-se excelentes rendimentos (Esquema 27).

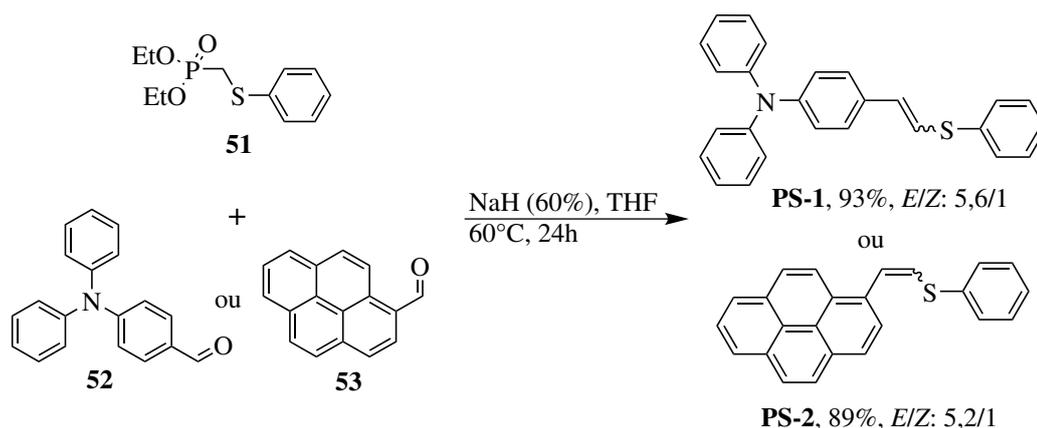
A utilização da reação de Horner-Wadsworth-Emmons para síntese de sulfetos vinílicos leva a formação de uma mistura de isômeros, neste caso produtos finais com isomeria *E* e *Z*, com formação preferencial do isômero *E* (termodinâmico). A seguir

⁷⁵Michaelis, A.; Kaehne, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048–1055.

⁷⁶Arbusow, B. A. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307–335.

⁷⁷Padilha, G. et al. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3349–3353.

⁷⁸Lee, T. H. et al. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 116–124.

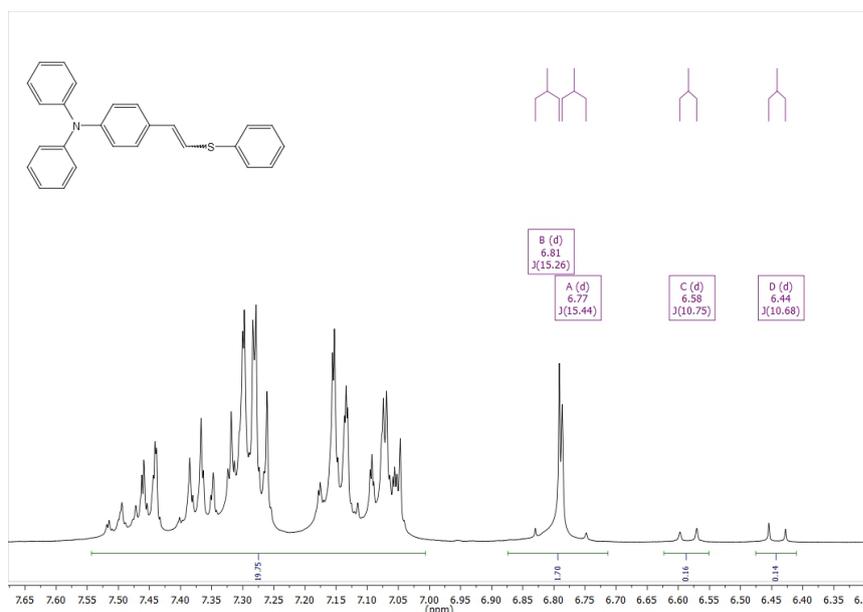


Esquema 27 – Síntese dos sulfetos vinílicos fluorescentes **PS-1** e **PS-2**.

os espectros de RMN ^1H utilizados para confirmar as estruturas e determinar a relação diastereoisomérica.

Como pode observar-se na Figura 5, o espectro de RMN ^1H do sulfeto vinílico **PS-1** apresenta entre 7,5 e 7,0 ppm os sinais referentes aos acoplamentos dos hidrogênios dos anéis aromáticos, sobrepostos devido a mistura isomérica. Observa-se, também, dois dupletos centrados em 6,81 e 6,77 ppm, com constantes de acoplamento de, aproximadamente, 15 Hz, referentes aos hidrogênios vinílicos do produto principal, o isômero *E*. Também pode-se observar dois dupletos referentes aos hidrogênios do produto secundário. Centrados em 6,58 e 6,44 ppm, possuem constante de acoplamento de 10,7 Hz, característicos dos hidrogênios em configuração *Z*. A relação diastereoisomérica *E/Z* encontrada para o sulfeto **PS-1** foi de 5,6/1. Este valor foi obtido através da relação entre as integrais relativas dos dupletos dos isômeros *E* e *Z*.

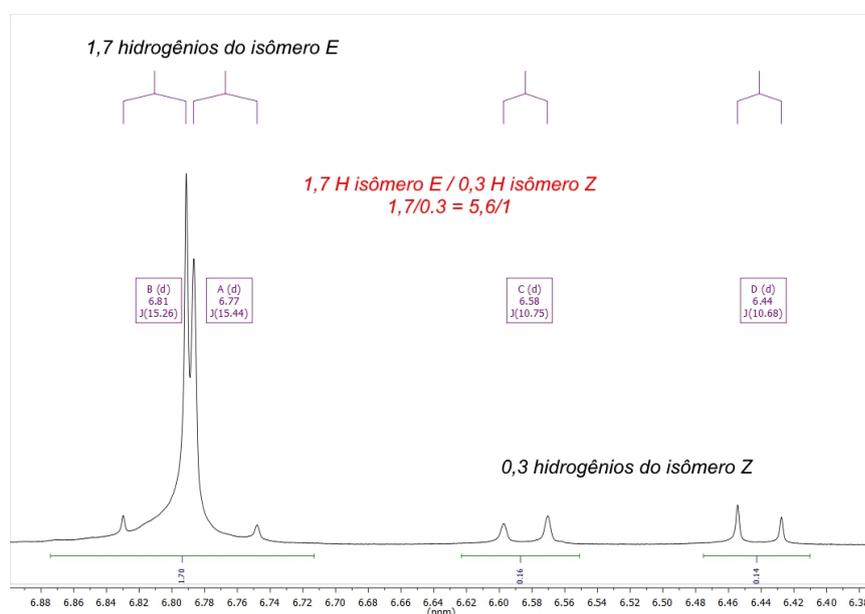
Figura 5 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PS-1**, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

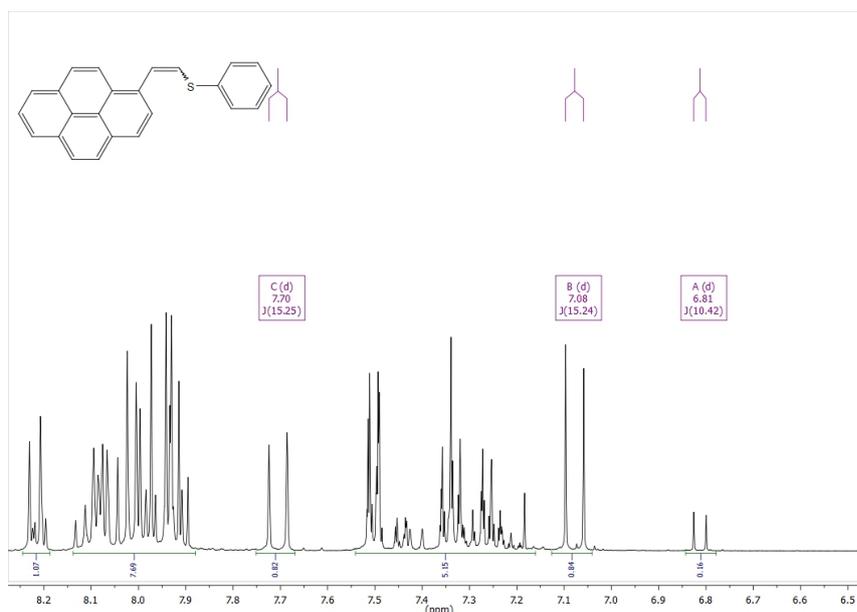
Na Figura 6 pode-se observar as integrais utilizadas para chegar à relação diastereoisomérica encontrada. O espectro de RMN ^{13}C e os demais dados para caracterização deste sulfeto encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

Figura 6 – Cálculo representativo da relação diastereoisomérica para o sulfeto **PS-1**.



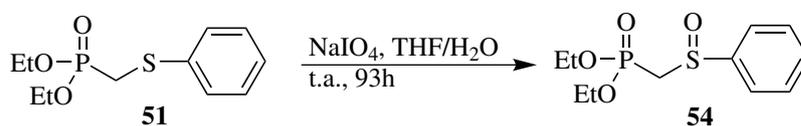
Fonte: Elaborada pelo autor.

A seguir, na Figura 7, é apresentado o espectro de RMN ^1H do sulfeto vinílico **PS-2**. Como pode-se observar, o espectro apresenta entre 8,23–7,89 e 7,51–7,18 ppm os sinais referentes aos acoplamentos dos hidrogênios aromáticos. Assim como para o sulfeto **PS-1**, estes sinais encontram-se bastante sobrepostos devido a mistura de isômeros. Centrados em 7,70 e 7,07 ppm, observa-se dois dupletos com constantes de acoplamento de 15,2 Hz, referentes aos hidrogênios vinílicos do produto principal, o isômero *E*. Também pode-se observar um duplete referente ao hidrogênio do isômero *Z*, centrado em 6,81 ppm e com constante de acoplamento de 10,4 Hz. O duplete referente ao outro hidrogênio do isômero *Z* se encontra sobreposto aos hidrogênios aromáticos. A relação diastereoisomérica *E/Z* encontrada para o sulfeto **PS-2** foi de 5,2/1. O espectro de RMN ^{13}C e os demais dados para caracterização deste composto encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

Figura 7 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PS-2**, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

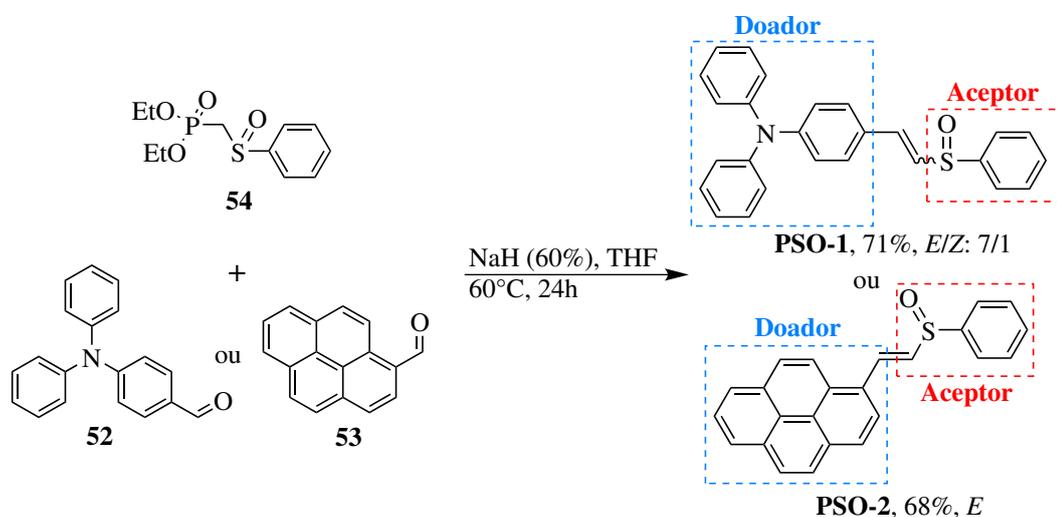
Levando-se em consideração as excelentes características das unidades trifenilamina e pireno, principalmente no que se refere a capacidade de doação de elétrons, planejou-se a síntese de estruturas onde a interação doador-aceptor de elétrons estivesse presente. Nesse sentido, através da oxidação dos sulfetos vinílicos **PS-1** e **PS-2**, poderia-se obter seus respectivos sulfóxidos e sulfonas. No entanto, nas tentativas de obtenção dos sulfóxidos vinílicos *via* oxidação dos sulfetos, houve formação predominante das sulfonas vinílicas. Dentre as metodologias testadas encontram-se a utilização dos oxidantes NaIO_4 , H_2O_2 , Oxone[®], KMnO_4 e *m*CPBA, além de solventes e condições de baixa temperatura (0°C e -72°C). Assim, buscamos um caminho alternativo para obtenção dos sulfóxidos vinílicos de forma satisfatória. Através da oxidação do fosfonato **51** com NaIO_4 , em uma mistura de THF/ H_2O , pode-se obter o fosfonato **54**, em 65% de rendimento (Esquema 28).⁷⁹

**Esquema 28** – Síntese do dietil((fenilsulfinil)metil)fosfonato **54**

Partindo-se do fosfonato **54**, pode-se facilmente sintetizar os sulfóxidos vinílicos *via* reação de Horner-Wadsworth-Emmons. Assim, sendo possível a obtenção das estruturas do tipo D- π -A desejadas, onde a trifenilamina e o pireno atuam como grupos doadores e o sulfóxido como aceptor de elétrons, com a ligação dupla servindo como ponte (π) entre

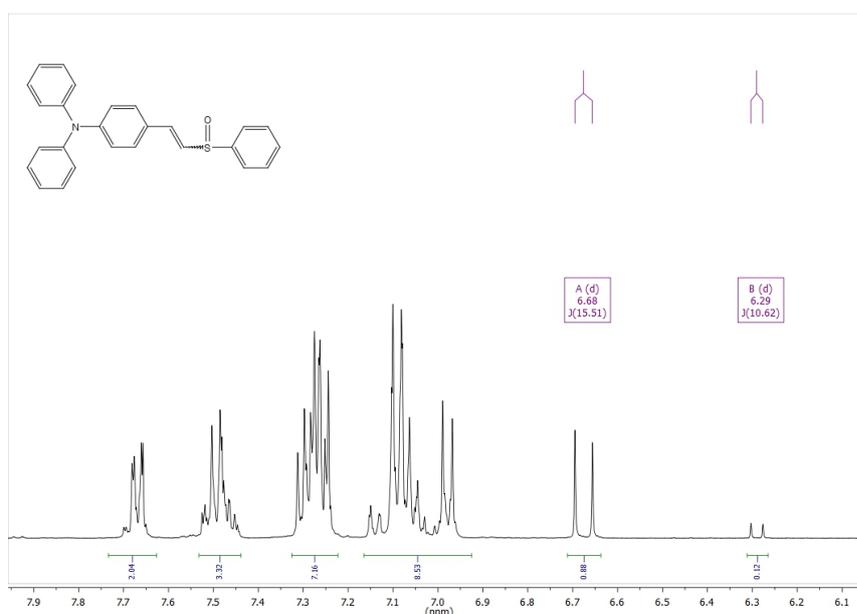
⁷⁹Otrubova, K. et al. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 1079–1089.

estas duas unidades. Os sulfóxidos vinílicos **PSO-1** e **PSO-2** foram obtidos em bons rendimentos e excelente diastereosseletividade (Esquema 29).



Da mesma forma que para os sulfetos vinílicos, a utilização da reação de Horner-Wadsworth-Emmons para síntese dos sulfóxidos vinílicos pode levar a formação de uma mistura de isômeros *E*+*Z*, com uma grande preferência para formação do isômero *E* devido à estabilização da ílida pela presença do grupo sulfóxido. A seguir, encontram-se os espectros de RMN ^1H utilizados para confirmar as estruturas e determinar a relação diastereoisomérica.

Figura 8 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfóxido **PSO-1**, em CDCl_3 .

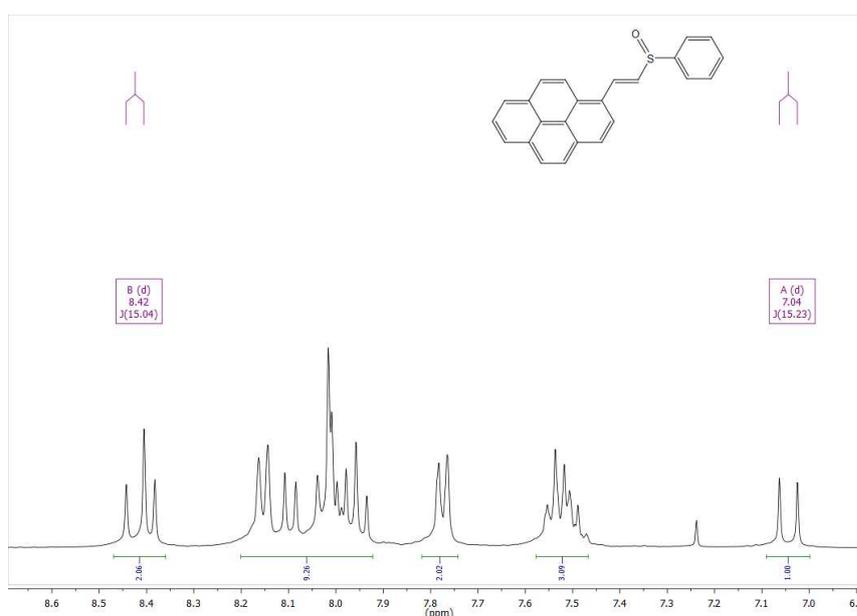


Na Figura 8 pode-se observar o espectro de RMN ^1H para o sulfóxido vinílico

PSO-1. Os sinais referentes aos acoplamentos dos hidrogênios dos anéis aromáticos encontram-se sobrepostos devido a mistura isomérica. Pode-se observar um dupletos centrado em 6,67 ppm, com constante de acoplamento de 15,5 Hz, referente a um dos hidrogênios vinílicos do isômero *E*. Centrado em 6,29 ppm, pode ser observado o dupletos do hidrogênio vinílico do produto com isomeria *Z*, com constante de acoplamento de 10,6 Hz. Os outros dois dupletos (do isômero *E* e *Z*) se encontram deslocados para campo baixo, sobrepostos aos hidrogênios aromáticos. A relação diastereoisomérica *E/Z* encontrada para o sulfóxido **PSO-1** foi de 7/1.

A Figura 9 mostra o espectro de RMN ^1H do sulfóxido **PSO-2**. Como pode-se observar, a presença do grupamento sulfóxido faz com que o hidrogênio vinílico β ao átomo de enxofre seja bastante desblindado, sendo deslocado para campo baixo em relação ao hidrogênio vinílico β do sulfeto. Com constante de acoplamento de 15,1 Hz e centrado em 8,42 ppm, este dupletos aparece sobreposto ao dupletos de um hidrogênio aromático do pireno. Entre 8,16–7,93 ppm, encontram-se sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, centrado em 7,77 ppm (7.2 Hz) encontra-se o dupletos de dois hidrogênios aromáticos e entre 7,55–7,45 ppm, um multipletos referente a mais 3 hidrogênios. O hidrogênio vinílico α aparece centrado em 7,04 ppm, com constante de acoplamento de 15,1 Hz. Apenas a presença do isômero *E* pode ser observada para o sulfóxido **PSO-2**. O espectro de RMN ^{13}C e os demais dados para caracterização deste composto encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

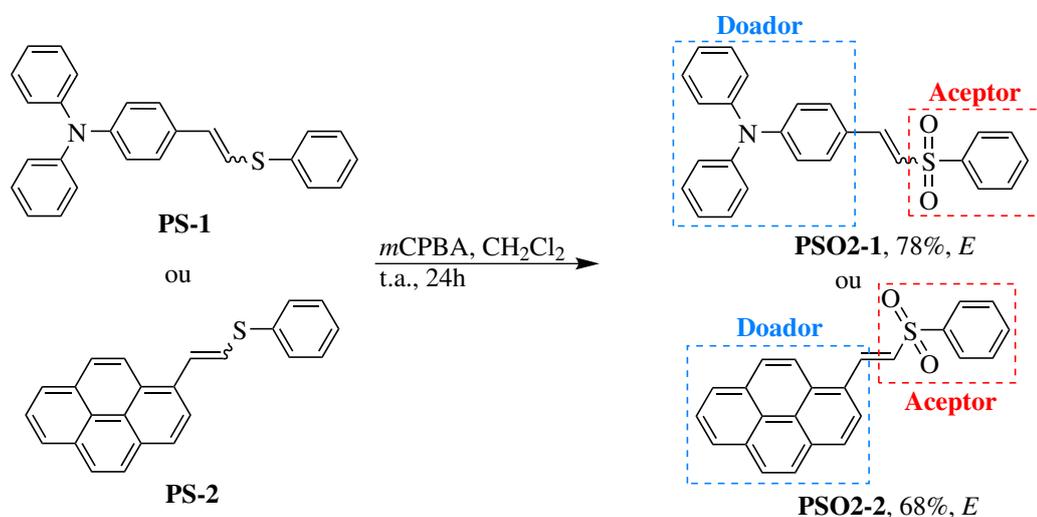
Figura 9 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfóxido **PSO-2**, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

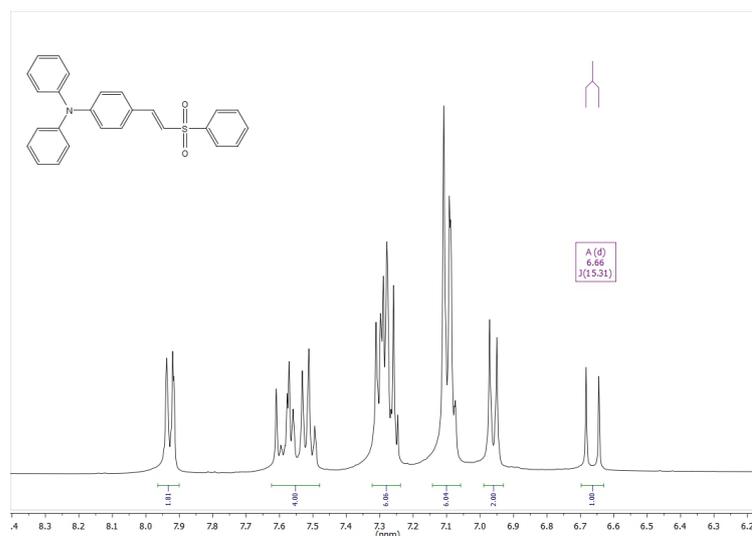
Dando continuidade a síntese de composto do tipo D- π -A, planejou-se a obtenção de novas sulfonas vinílicas derivadas da trifetilamina e do pireno. Através da oxidação dos sulfetos vinílicos **PS-1** e **PS-2** utilizando ácido 3-cloroperbenzóico (*m*CPBA), pode-se fa-

ilmente obter as respectivas sulfonas vinílicas **PSO2-1** e **PSO2-2**, em bons rendimentos e diastereoisomericamente puras (Esquema 30).



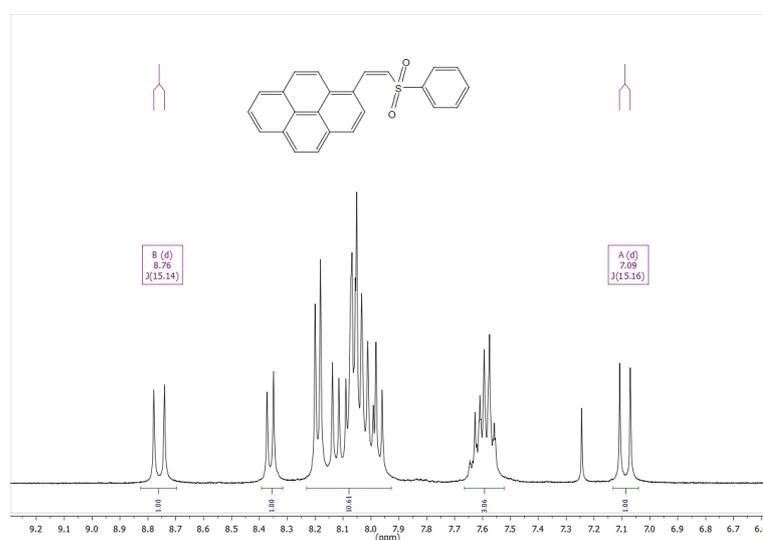
Esquema 30 – Síntese das sulfonas vinílicas **PSO2-1** e **PSO2-2**

Como pode ser observado na Figura 10, o espectro da sulfona **PSO2-1** apresenta os dois dupletos dos hidrogênios vinílicos em regiões bastante distintas, sendo que o mais desblindado, centrado em 7,59 ppm e constante de acoplamento de 15,3 Hz, refere-se ao hidrogênio vinílico β ao grupo sulfona. Já o duplete referente ao hidrogênio α ao grupo sulfona, encontra-se em 6,66 ppm, com constante de acoplamento de 15,3 Hz. O duplete centrado em 6,96 ppm e com $J = 8,6$ Hz, pode ser 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 7,92 ppm e com $J = 8,6$ Hz. Os demais picos observados referem-se aos dupletos e tripletos dos anéis aromáticos restantes. Apenas a presença do isômero *E* pode ser observada para a sulfona **PSO2-1**. O espectro de RMN ^{13}C e os demais dados para caracterização deste composto encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

Figura 10 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) da sulfona **PSO2-1**, em CDCl_3 .

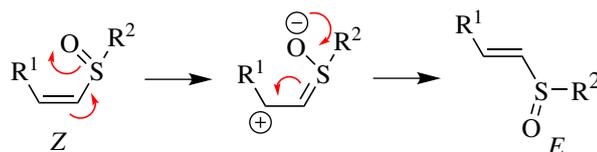
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a sulfona **PSO2-2**, derivada do pireno (Figura 11), o espectro de RMN ^1H também apresenta os dois dupletos dos hidrogênios vinílicos bastante separados entre si, quando comparado ao respectivo sulfeto. Novamente, isso ocorre devido à inserção da sulfona na molécula e desblindagem dos hidrogênio vinílico β . Este hidrogênio pode ser observado centrado em 8,75 ppm com $J = 15,1$ Hz. O outro hidrogênio vinílico encontra-se em 7,08 ppm e apresenta $J = 15,1$ Hz. Os demais sinais observados referem-se aos hidrogênios aromáticos restantes e não puderam ser atribuídos perfeitamente. Somente a presença do isômero *E* pode ser identificada para a sulfona **PSO2-2**. O espectro de RMN ^{13}C e os demais dados para caracterização deste composto encontram-se no final desse trabalho, na seção de anexos.

Figura 11 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) da sulfona **PSO2-2**, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

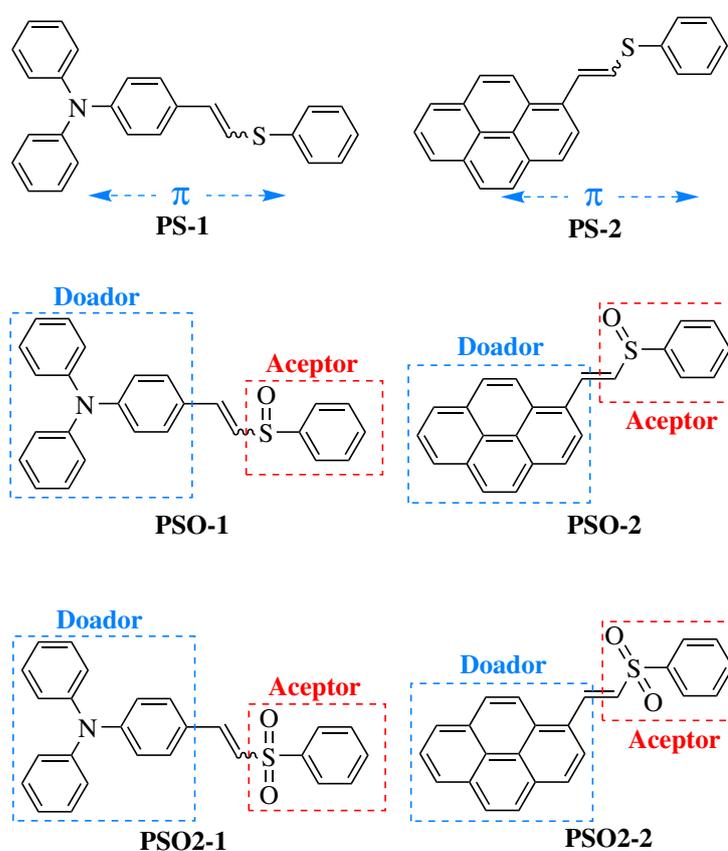
As interessantes variações observadas nas proporções de isômeros *E/Z* dos sulfetos (misturas *E/Z*) para as sulfonas (isômero *E*), podem ser atribuídas a isomerização da dupla ligação, devido a inserção de um grupo retirador de elétrons, levando a ligação a uma conformação mais estável (Esquema 31). Já, as diferenças observadas entre os sulfetos e sulfóxidos, se devem, principalmente, a utilização do fosfonato **54**, muito mais estabilizado devido a presença do grupo sulfóxido, favorecendo, assim, a formação do isômero *E* (Esquema 25).



Esquema 31 – Possível isomerização da dupla ligação e formação preferencial dos isômeros *E*.

3.1.3 Análise Fotofísica

Após o planejamento e a síntese dos novos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas, a próxima etapa desse trabalho consiste na caracterização fotofísica e análise das propriedades dos compostos. Os estudos das propriedades fotoluminescentes foram realizados através 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 Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada (IQ - UFRGS), com o auxílio do Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch e Prof. Dr. Daniel da Silveira Rampon.

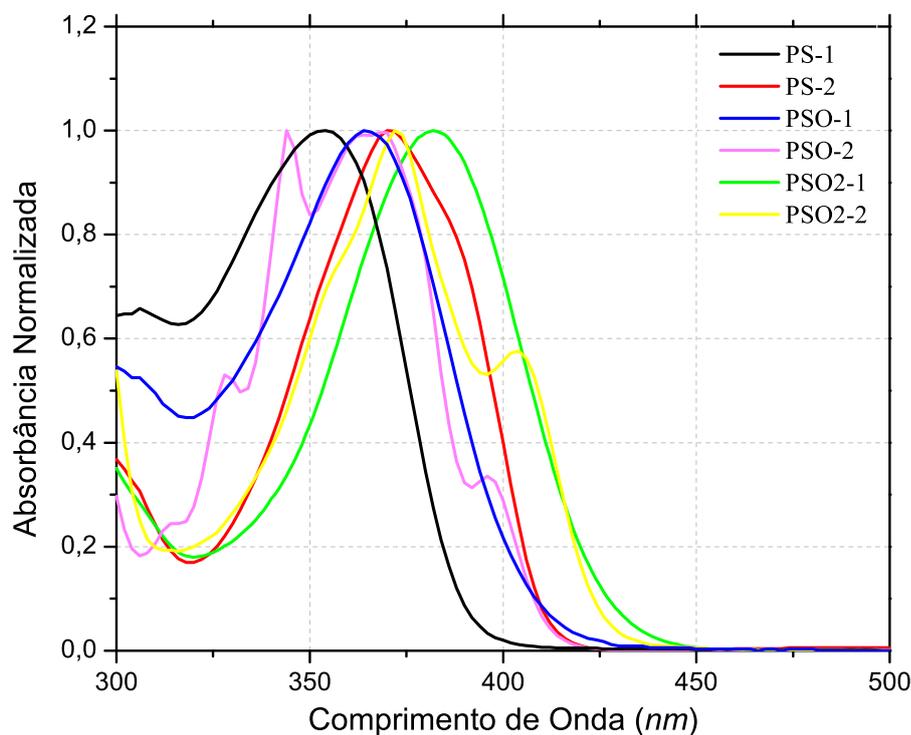


Esquema 32 – Sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas analisadas.

3.1.3.1 Absorção e Emissão de Fluorescência

As propriedades fotofísicas dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas foram investigadas por absorção de UV/Vis e emissão de fluorescência. As análises realizadas em solução de diclorometano (DCM), à temperatura ambiente, são mostradas nas Figura 12.

Como se pode observar, os máximos de absorção (λ_{Max}^{Abs}) estão localizados entre 340–380 nm. A oxidação do sulfeto **PS-1**, derivado da trifetilamina, para seu respectivo sulfóxido **PSO-1** desloca o comprimento de onda máximo de absorção levemente para a

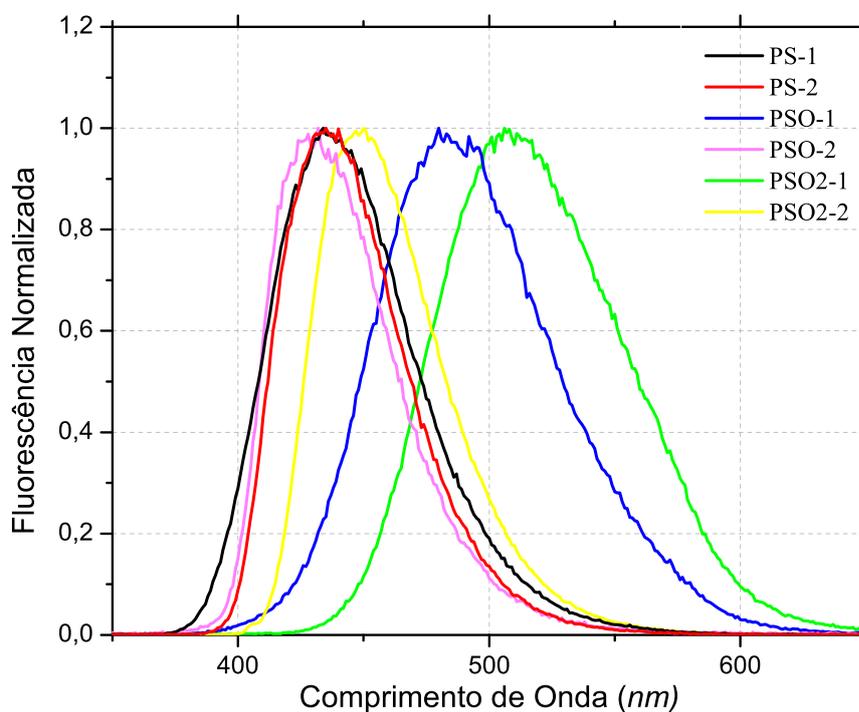
Figura 12 – Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diclorometano.

Fonte: Elaborada pelo autor.

região do vermelho, sugerindo, ainda que de forma bastante sutil, que a interação doador-aceptor devido a presença dos grupos trifetilamina e sulfóxido esteja presente, ainda no estado fundamental. Este deslocamento da banda máxima de absorção é um pouco mais acentuado para a sulfona **PSO2-1**, onde a banda desloca-se cerca 28 nm para o vermelho em relação ao sulfeto vinílico. Em contrapartida, a oxidação do sulfeto **PS-2**, derivado do pireno, para seu respectivo sulfóxido **PSO-2** e sulfona **PSO2-2**, parece não influenciar de forma significativa o espectro de absorção, uma vez que as bandas de absorção máximas observadas para o sulfeto, sulfóxido e sulfona foram, respectivamente, 370, 369 e 372 nm. Assim, seria razoável inferir que, no estado fundamental, a natureza do grupo doador de elétrons desempenhe um papel mais importante no comportamento fotofísico observado, uma vez que o grupo pireno apresenta uma capacidade de doação de elétrons menor que a trifetilamina.

Quando excitados em seus máximos de absorção, as soluções dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas, em diclorometano, apresentam emissão que variam desde a região violeta até a região verde do espectro. Na Figura 13 é apresentado o espectro de emissão para estes compostos.

Como pode ser observado na Figura 13, o sulfeto **PS-1** apresenta sua banda máxima de emissão (λ_{Max}^{Em}) em 437 nm, com um deslocamento de Stokes de 5365 cm^{-1} . A oxidação desse sulfeto para o sulfóxido **PSO-1** permite a formação de estruturas do tipo

Figura 13 – Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diclorometano.

Fonte: Elaborada pelo autor.

D- π -A, o que influi de maneira significativa nas suas propriedades fotoluminescentes. O sulfóxido **PSO-1** apresenta a banda de máxima de emissão em 483 nm, deslocado em 36 nm para a região do vermelho, e com um grande deslocamento de Stokes, 6682 cm⁻¹. Como esperado, a sulfona **PSO2-1** tem seu máximo de emissão deslocado ainda mais para a região do vermelho em relação ao sulfeto/sulfóxido. Para este composto, a banda máxima de emissão está localizada na região verde do espectro, em 508 nm. Deixando claro que os processos de transferência de carga para esses compostos tornam-se mais evidentes conforme a capacidade aceptora de elétrons aumenta do sulfeto até a sulfona vinílica. Para a sulfona **PSO2-1** também observa-se um deslocamento de Stokes bastante acentuado, com cerca de 6492 cm⁻¹.

Já para o sulfeto **PS-2**, derivado do pireno, pode-se observar a banda de emissão máxima em 435 nm e o deslocamento de Stokes de 4038 cm⁻¹. Diferentemente do observado anteriormente para os derivados da trifetilamina, o sulfóxido **PSO-2** tem sua emissão máxima deslocada para o azul quando comparada com seu respectivo sulfeto. Este composto apresenta λ_{Max}^{Em} em 432 nm e um deslocamento de Stokes comparável ao sulfeto, cerca de 3952 cm⁻¹. Este resultado aparece em desacordo com o esperado uma vez que o grupo pireno, juntamente com o sulfóxido, deveriam se comportar como um sistema D- π -A. Em contrapartida, a sulfona **PSO2-2** comporta-se como esperado e tem sua banda máxima de emissão deslocada para região do vermelho quando comparada ao

sulfeto e sulfóxido. A sulfona **PSO2-2** emite em 449 nm e possui deslocamento de Stokes de 4610 cm^{-1} , bastante baixo quando comparado aos derivados de trifenilamina.

Como comentado anteriormente, foram observados grandes deslocamentos de Stokes para os compostos estudados, sobretudo para o sulfóxido **PSO-1** e para a sulfona **PSO2-1**, ambos contendo a unidade trifenilamina. Estes altos valores obtidos para os deslocamentos de Stokes sugerem uma grande diferença (vibracional, eletrônica, geométrica) entre o estado excitado alcançado imediatamente após a absorção e o estado excitado a partir do qual a emissão começa a ocorrer. Como esperado, os processos de transferência de carga se tornam bastantes eficientes devido à presença de um grupo doador (trifenilamina) e excelentes aceptores de elétrons (sulfóxido e sulfona), conectados através de uma dupla ligação. Por fim, um acentuado deslocamento de Stokes conduz a um baixo efeito de auto-absorção (*self-absorption*) da luz emitida. Assim, é esperado que esses compostos possam ter um bom desempenho quando aplicados em dispositivos fotoativos, como OLEDs e lasers orgânicos.⁸⁰⁻⁸²

3.1.3.2 Solvatocromismo

A polaridade do solvente utilizado têm 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.^{53,54} Para se obter mais informações sobre os efeitos da variação do solvente nas propriedades fotofísicas dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas vinílicas, foram realizadas análises de absorção e emissão utilizando solventes de baixa polaridade (dioxano, $0,45 D$), polaridade intermediária (diclorometano e etanol, respectivamente, $1,6 D$ e $1,69 D$) e polaridade elevada (acetonitrila, $3,9 D$), sendo que todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente. Os resultados obtidos para a espectroscopia de UV/Vis são resumidos na Tabela 1.

As curvas de absorção de UV/Vis permitiram relacionar o coeficiente de extinção molar ϵ com a constante de decaimento radiativo k_e^0 e a força do oscilador f_e , através da relação de Strickler-Berg, apresentada na Equação 3.1:⁸³

$$f_e \approx 4,3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad (3.1)$$

onde a integral é a área sob a curva de absorção a partir de um gráfico do coeficiente de absorvidade molar ϵ vs. o número de onda $\bar{\nu}$ correspondente a um único oscilador de elétrons. A constante de decaimento radiativo k_e^0 para a emissão pode ser relacionada com

⁸⁰Achelle, S. et al. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 39218–39227.

⁸¹Grabowski, Z. R. et al. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.

⁸²Kato, S.-I.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994.

⁸³Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.

Tabela 1 – Dados relevantes da espectroscopia de absorção de UV/Vis, em diversos solventes e com concentração C de 10^{-5} M, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), ε é a absorptividade molar ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo e τ^0 é o tempo de vida radiativo calculado (em ns).

Corante	Solv. ^a	C	λ_{Abs}	ε	f_e	k_e^0	τ^0
PS-1	DIO	2,21	352	3,59	0,96	7,71	1,30
	DCM	2,89	354	2,07	0,47	3,75	2,67
	EtOH	2,21	350	3,31	0,83	6,78	1,48
	MeCN	2,21	348	3,06	0,85	7,02	1,43
PSO-1	DIO	2,28	359	2,96	0,48	3,72	2,69
	DCM	1,79	364	1,88	0,39	2,91	3,43
	EtOH	1,79	365	2,75	0,61	4,57	2,19
	MeCN	1,79	359	2,66	0,51	3,98	2,51
PSO2-1	DIO	2,19	376	3,39	0,62	4,42	2,26
	DCM	1,41	382	3,30	0,93	6,35	1,58
	EtOH	1,72	378	3,28	0,66	4,65	2,15
	MeCN	1,72	375	3,49	0,61	4,31	2,32
PS-2	DIO	2,11	371	4,38	0,81	5,87	1,70
	DCM	2,49	370	2,87	0,57	4,18	2,39
	EtOH	1,63	367	5,52	0,97	7,19	1,39
	MeCN	2,03	368	4,91	0,79	5,84	1,71
PSO-2	DIO	2,19	362	3,91	0,69	5,26	1,90
	DCM	2,56	369	2,79	0,52	3,83	2,61
	EtOH	2,21	369	4,12	0,77	5,66	1,77
	MeCN	2,21	360	4,08	0,81	6,24	1,60
PSO2-2	DIO	2,28	371	3,58	0,62	4,52	2,21
	DCM	2,10	372	2,57	0,52	3,77	2,65
	EtOH	2,28	370	3,88	0,64	4,69	2,13
	MeCN	2,28	370	3,51	0,76	5,55	1,80

^a DIO: 1,4-dioxano; DCM: diclorometano; EtOH: etanol; MeCN: acetonitrila.

coeficiente de absorptividade molar usando a Equação 3.2, onde o tempo de vida radiativo é definido como $1/k_e^0$.⁸⁴

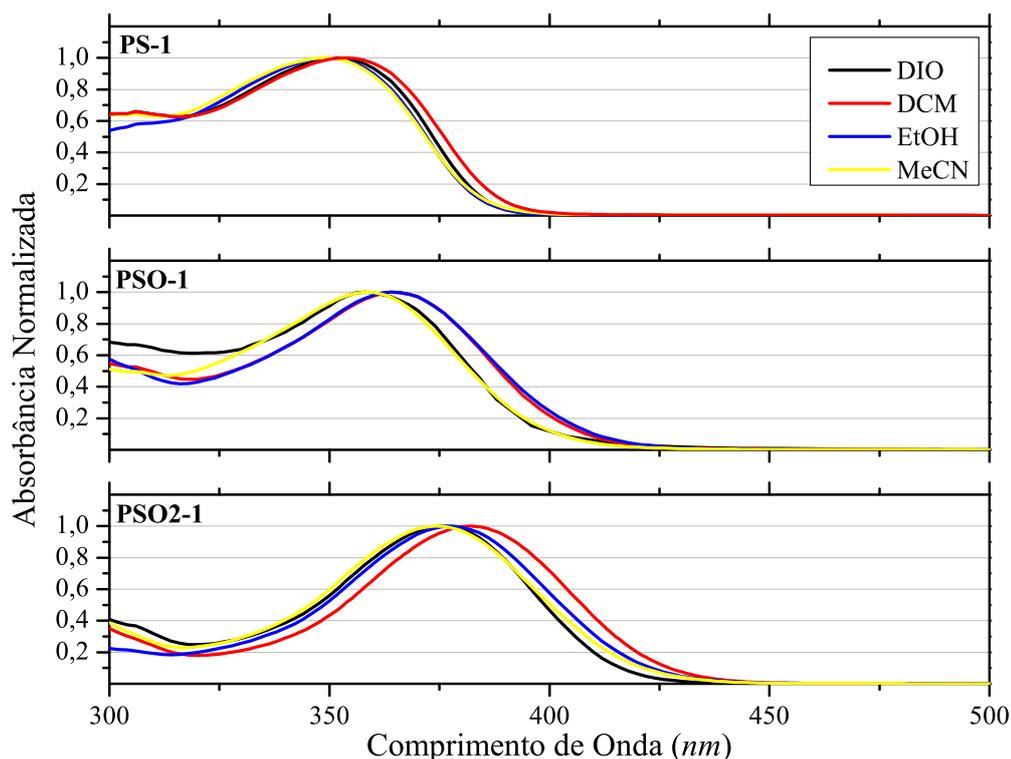
$$k_e^0 \approx 2,88 \times 10^{-9} \bar{\nu}_0^2 \int \varepsilon d\bar{\nu} \quad (3.2)$$

Na Figura 14, são apresentados os espectros de absorção de UV/Vis em dioxano, diclorometano, etanol e acetonitrila, para os corantes derivados da trifetilamina. Como pode ser observado, os espectros de absorção para estes corantes são praticamente independentes da polaridade do solvente, sendo observados pequenos efeitos solvatocrômicos ($\Delta\lambda_{Abs}$) de, aproximadamente, 450 cm^{-1} , indicando um caráter de transferência de carga quase ausente no estado fundamental. Pela Tabela 1 podemos observar, que estes com-

⁸⁴Turro, N. J. et al., *Principles of Molecular Photochemistry*; University Science Books: 2009.

postos apresentam bandas máximas de absorção localizadas em 350, 362 e 378 nm (para **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**, respectivamente), com os coeficientes de absorvidade molar ε em torno de $10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e constante de decaimento radiativo k_e^0 em torno de 10^8s^{-1} , indicando que as principais transições ocorrem entre elétrons de orbitais $\pi-\pi^*$.

Figura 14 – Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diferentes solventes, para os corantes derivados da trifetilamina.

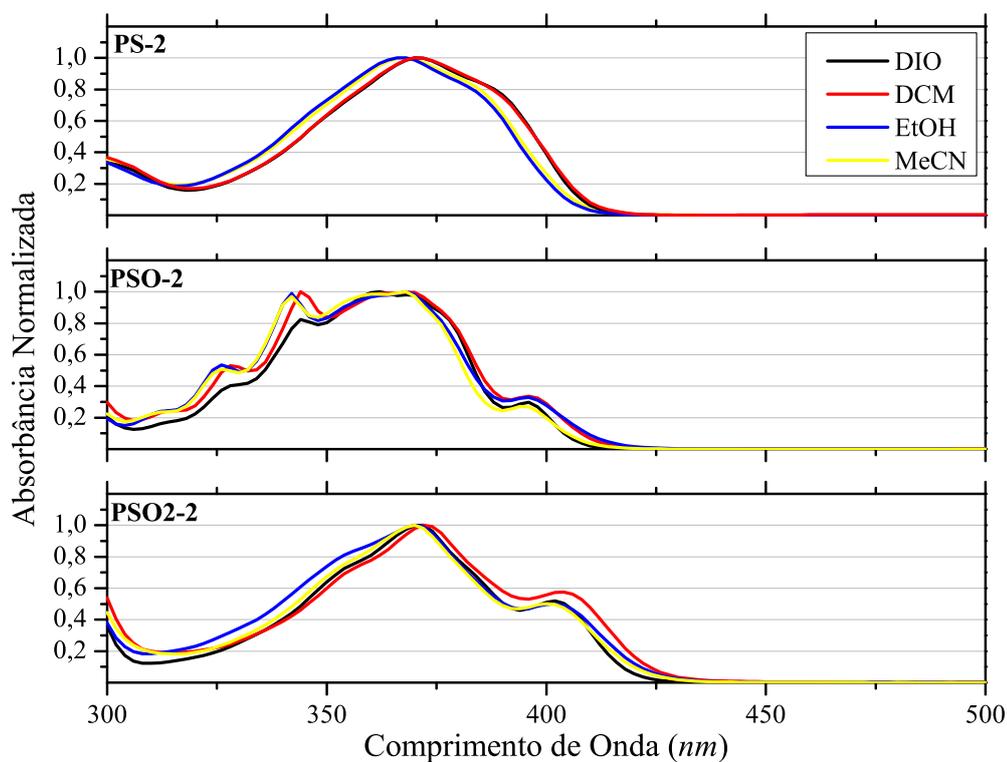


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 15, pode se observar um comportamento fotofísico semelhante para os corantes derivados do pireno **PS-2**, **PSO-2** e **PSO2-2**, onde as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ são atribuídas as bandas máximas de absorção localizadas, respectivamente, em 369, 365 e 371 nm. Além disso, a ausência de transferência de carga no estado fundamental para estes compostos fica evidenciada, uma vez que efeitos solvatocrômicos bastante baixos são observados, em torno de 370cm^{-1} .

Como também poder ser observado, os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**, contendo unidades trifetilamina, apresentam suas bandas máximas de absorção deslocadas para o vermelho, aumentando conforme o caráter retirador de elétrons, do sulfeto para a sulfona (24–28 nm). Como mencionado anteriormente, uma vez que o deslocamento batocrômico não é observado para os corantes derivados do pireno, esse comportamento não pode estar relacionado com a natureza do grupo retirador de elétrons. Assim, acredita-se que, para estes compostos, a natureza do grupo doador de elétrons desempenhe um papel mais importante em seus comportamentos fotofísicos, uma vez que o caráter de doação de elétrons é maior na trifetilamina do que no pireno. Adicionalmente, um tempo de vida

Figura 15 – Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diferentes solventes, para os corantes derivados da pireno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

radiativo quase constante ($\tau^0 \sim 2$ ns) pode ser observado para os compostos estudados, em todos os solventes, o que provavelmente indica que após a absorção de radiação os corantes povoam o mesmo estado excitado.

Diferentemente dos espectros de absorção de UV/Vis, a emissão de fluorescência para os corantes estudados é bastante influenciada pela variação de polaridade do meio. Os dados relevantes da espectroscopia de fluorescência são apresentados na Tabela 2.

O espectro de emissão de fluorescência para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1** são ilustrados na Figura 16. Sendo que as curvas de emissão foram obtidas pela excitação dos compostos no comprimento de onda máximo de absorção. Estes compostos apresentam suas bandas máximas de emissão localizadas entre 416–535 nm (violeta-verde), e pode estar relacionada com transições verticais ocorridas entre os estados excitados mais baixos e uma maior força do oscilador (f_e), conforme observado na Tabela 1. Um deslocamento considerável para o vermelho é observado conforme o aumento da polaridade do solvente, sendo obtidos valores entre 1915 a 3531 cm^{-1} , do sulfeto **PS-1** à sulfona **PSO2-1**. Uma vez que o solvatocromismo surge a partir da alteração da estrutura eletrônica e deslocalização de cargas no estado excitado, o deslocamento batocrômico observado para os corantes derivados da trifetilamina provavelmente está relacionado aos estados de transferência de carga intramolecular presentes nesses compostos e a interação com

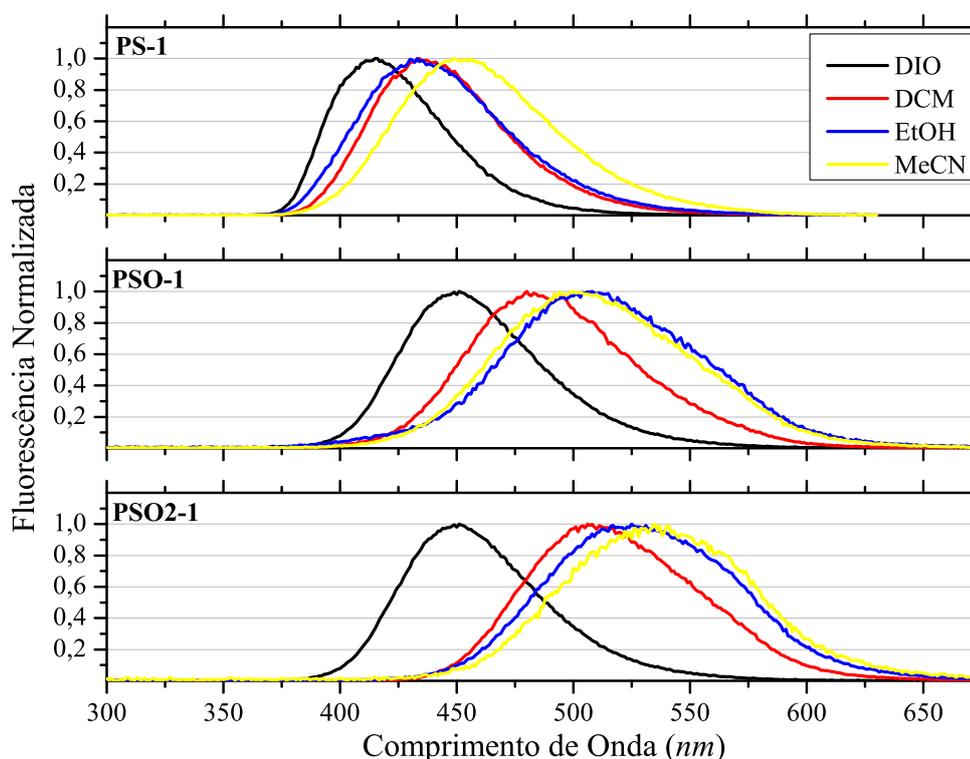
Tabela 2 – Dados relevantes da emissão de fluorescência, em diversos solventes, onde λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), $\Delta\lambda_{Em}$ é o solvatocromismo no estado excitado (nm/cm⁻¹), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm⁻¹) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%).

Corante	Solv. ^a	λ_{Em}	$\Delta\lambda_{Em}$	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F
PS-1	DIO	416	36/1915	4371	0,34
	DCM	437		5365	0,22
	EtOH	434		5694	0,32
	MeCN	452		6612	0,46
PSO-1	DIO	450	51/2262	5633	0,27
	DCM	483		6683	0,27
	EtOH	506		7634	0,45
	MeCN	501		7895	0,35
PSO2-1	DIO	450	85/3531	6533	0,29
	DCM	508		6493	0,33
	EtOH	524		7371	0,45
	MeCN	535		7975	0,20
PS-2	DIO	428	13/689	3590	0,26
	DCM	435		4039	0,23
	EtOH	433		4153	0,25
	MeCN	441		4498	0,25
PSO-2	DIO	417	16/886	3643	0,44
	DCM	432		3952	0,48
	EtOH	444		4578	0,32
	MeCN	433		4683	0,16
PSO2-2	DIO	430	25/1278	3698	0,47
	DCM	449		4610	0,25
	EtOH	455		5049	0,36
	MeCN	455		5049	0,45

a) DIO: 1,4-dioxano; DCM: diclorometano; EtOH: etanol; MeCN: acetonitrila.

os solventes. Nesse sentido, pode ser observado que este efeito está mais evidenciado na sulfona **PSO2-1**, devido ao maior caráter retirador de elétrons deste grupo, comparado aos grupos sulfetos e sulfóxidos, gerando estados de ICT consideravelmente mais polares. O aumento do deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) relacionado ao aumento da polaridade do solvente é consistente com a estabilização do estado de transferência de carga por solventes polares, indicando que o estado excitado destes compostos é mais polar do que o estado fundamental, isto é $\mu_e > \mu_g$. Neste cenário, o estado excitado relaxado parece estar mais estabilizado se comparado ao estado fundamental, quando ocorre o aumento da polaridade do solvente.

Figura 16 – Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diferentes solventes, para os corantes derivados da trifenilamina.

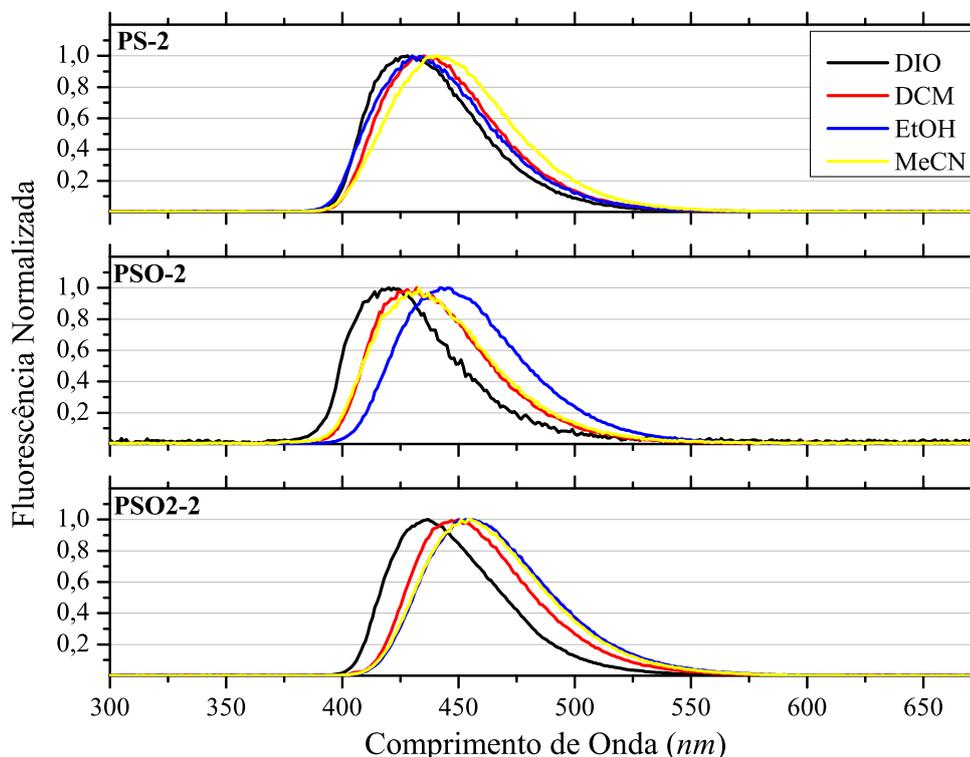


Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 17 os corantes **PS-2**, **PSO-2** e **PSO2-2**, baseados no pireno, possuem suas bandas máximas de emissão localizadas entre 428–455 nm. Embora muito menos intenso do que os análogos derivados da trifenilamina, o deslocamento dos máximos de emissão desses compostos para o vermelho também está presente e relacionado ao aumento da polaridade do solvente, apresentando valores de $\Delta\lambda_{Em}$ entre 689–1278 cm^{-1} . Sendo este comportamento relacionado a presença de estados de ICT. Esta diferença deve-se, principalmente, ao caráter menos doador de elétrons do grupo pireno, em relação a trifenilamina. Os valores encontrados para o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$), entre 3590–5049 cm^{-1} , também corroboram com a existência de estados de ICT, no estado excitado. No entanto, é importante salientar que em etanol alguns compostos apresentam um comportamento inesperado devido à interação solvente-fluoróforo específica, como as ligações de hidrogênio.⁵³

Os valores de rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) semelhantes encontrados para todos os compostos, indicam que os diferentes grupos doadores de elétrons, bem como o estado de oxidação do enxofre (sulfeto, sulfóxido e sulfona), não afetam de forma significativa a desativação do estado singlete excitado. Sendo que os valores calculados para o rendimento quântico estão de acordo com os valores encontrados na literatura para compostos vinílicos do tipo *push-pull*⁸⁰ e compostos derivados de enxofre do tipo

Figura 17 – Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diferentes solventes, para os corantes derivados do pireno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

D- π -A.^{27,29,85}

Para uma melhor compreensão do caráter de transferência de carga intramolecular nos compostos estudados, obteve-se a diferença no momento dipolar entre os estados fundamental e excitado ($\Delta\mu_{eg}$) para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**, utilizando a equação de Lippert-Mataga (Equação 3.3):⁸⁶

$$\Delta\bar{\nu}_{ST} = \frac{2(\Delta\mu_{eg})^2}{hca^3} \Delta f + \Delta\bar{\nu}_0 \quad (3.3)$$

esta equação compara os deslocamentos solvatocrômicos dos máximos de absorção e emissão, bem como a função de deslocamento de Stokes *versus* a função da polaridade do solvente (Δf),^{53,84} onde uma relação linear indica o caráter de transferência de carga intramolecular.⁸⁷ Nesta equação, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, a é o raio da cavidade de Onsager, que pode ser obtido na fase gasosa, utilizando os níveis de teoria CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ. Neste caso, foram utilizados valores 0,5 Å menores que os calculados (5,44, 5,36 e 5,12 Å para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**, respectivamente).

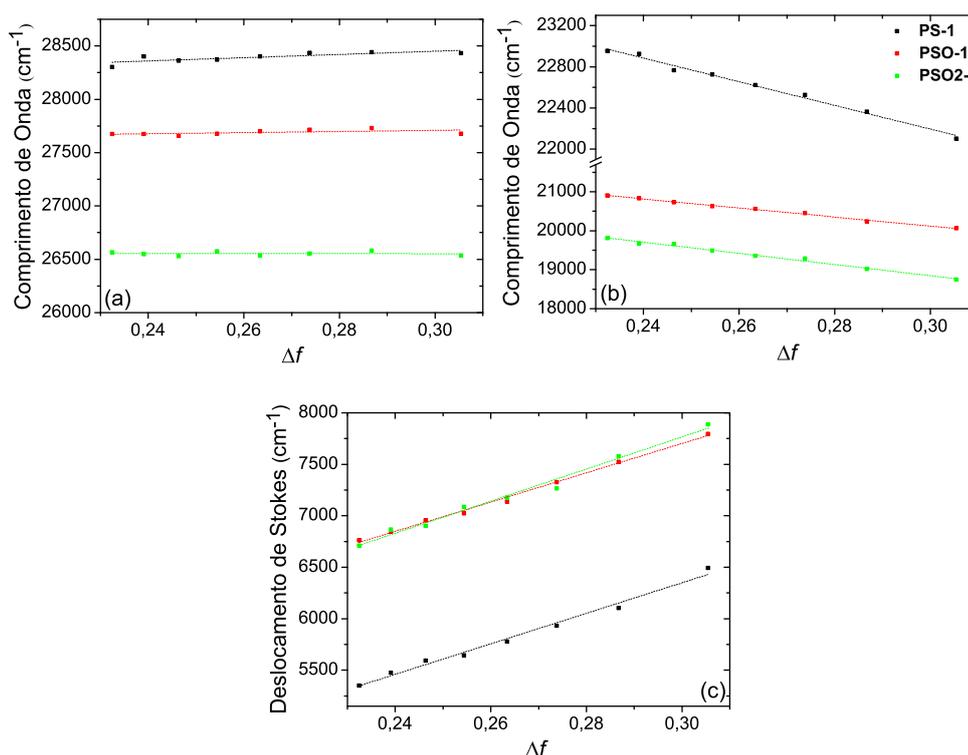
⁸⁵Huang, B. et al. *J. Lumin.* **2016**, *172*, 7–13.

⁸⁶El-Daly, S. A. et al. *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 1307–1311.

⁸⁷Lippert, E. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1961**, *73*, 695–706.

Como pode ser observado, a Figura 18 apresenta os gráficos de Lippert-Mataga para a absorção, emissão de fluorescência e deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}_{ST} = \bar{\nu}_{Abs} - \bar{\nu}_{Em}$), em comparação com a função da polaridade do solvente (Δf) para os compostos **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**. Todos os efeitos solvatocrômicos significativos foram observados tendo em conta os máximos de absorção (Figura 18a), o que pode estar relacionado com a ausência de transferência de carga no estado fundamental. Por outro lado, a inclinação negativa nos máximos de emissão, bem como a inclinação crescente no deslocamento de de Stokes (Figura 18b-c, respectivamente), indicam a presença de mecanismos de transferência de carga intramolecular no estado excitado. A partir da inclinação do deslocamento de Stokes *versus* a função da polaridade do solvente, a variação no momento dipolar ($\Delta\mu_{eg}$) dos fluoróforos foi estimada em 15,40 D para **PS-1**, 14,76 D para **PSO-1** e 14,43 D para **PSO2-1**.

Figura 18 – Efeito do solvente na absorção de UV/Vis (a), emissão de fluorescência (b) e deslocamento de Stokes (c), para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**. Δf é dado como $\Delta f = [(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$, onde ε é a constante dielétrica e n é a índice de refração para a mistura de solventes.



Fonte: Elaborada pelo autor/colaboradores.

3.1.3.3 Cálculos Teóricos

De forma complementar, desenvolveu-se uma série de cálculos teóricos em conjunto com o grupo de pesquisa em Química Teórica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, coordenado pelo Prof. Dr. Paulo Gonçalves, utilizando a teoria TD-DFT, visando in-

vestigar a geometria e a distribuição de cargas para os compostos estudados. Na Tabela 5, são resumidos os dados relevantes obtidos para a espectroscopia de UV/Vis e emissão de fluorescência, em diferentes solventes.

Tabela 3 – Dados fotofísicos relevantes calculados para os corantes estudados, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), f_e é a força do oscilador e μ é o momento de dipolo (em D), em seus respectivos estados eletrônicos **S0** e **S1**. Os dados foram calculados no nível CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ//CAM-B3LYP/cc-pVDZ.

Corante	Solv. ^a	S0			S1		
		λ_{Abs}	f_e	μ	λ_{Em}	f_e	μ
PS-1	DIO ^b	368,38	0,853	1,85	450,76	0,785	10,98
	DIO	329,48	0,938	1,83	412,13	0,999	4,19
	DCM	329,55	0,945	2,09	427,03	1,140	4,98
	EtOH	328,86	0,930	2,17	431,32	1,174	5,18
	MeCN	328,67	0,926	2,18	432,10	1,180	5,22
PSO-1	DIO ^b	373,62	0,891	5,19	485,68	0,206	25,82
	DIO	331,40	0,990	5,18	385,44	1,007	12,40
	DCM	332,02	1,006	5,98	406,52	1,194	13,46
	EtOH	331,41	0,996	6,23	412,41	1,235	13,79
	MeCN	331,22	0,993	6,27	413,55	1,243	13,87
PSO2-1	DIO ^b	395,01	0,923	7,98	531,38	0,120	29,72
	DIO	343,22	1,073	7,83	399,18	0,965	18,28
	DCM	346,09	1,101	8,86	419,16	1,181	19,03
	EtOH	345,73	1,097	9,17	425,34	1,236	19,33
	MeCN	345,86	1,094	9,23	426,51	1,246	19,39
PS-2	DIO ^b	395,99	0,848	1,77	484,75	0,987	4,41
	DIO	353,89	0,922	1,73	447,20	1,115	2,14
	DCM	354,26	0,929	1,94	471,19	1,366	2,47
	EtOH	353,27	0,904	2,00	478,55	1,437	2,56
	MeCN	352,99	0,897	2,01	479,90	1,450	2,58
PSO-2	DIO ^b	384,42	0,915	4,24	443,92	1,068	4,76
	DIO	350,03	0,984	4,36	420,35	1,155	4,84
	DCM	350,23	0,986	5,15	445,13	1,392	5,66
	EtOH	349,31	0,960	5,41	452,56	1,454	5,92
	MeCN	349,04	0,953	5,45	453,96	1,465	5,96
PSO2-2	DIO ^b	402,93	0,898	6,64	451,92	1,026	12,94
	DIO	362,32	0,998	6,61	428,24	1,154	10,49
	DCM	364,70	1,004	7,59	458,29	1,385	11,82
	EtOH	363,99	0,979	7,88	467,70	1,445	12,21
	MeCN	363,74	0,972	7,94	469,48	1,456	12,29

a) DIO: 1,4-dioxano; DCM: diclorometano; EtOH: etanol; MeCN: acetonitrila.

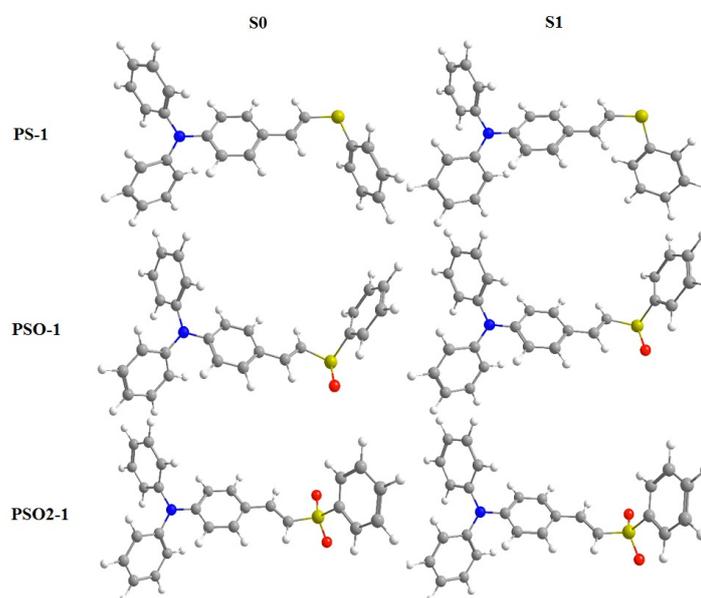
b) Calculado com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ//PBE1PBE/cc-pVDZ.

Os resultados obtidos para os cálculos teóricos dos comprimentos de ondas de ab-

sorção e emissão de fluorescência mostram grande similaridade com os resultados obtidos experimentalmente (Tabela 1 e Tabela 2). A oxidação dos sulfetos vinílicos, produzindo os respectivos sulfóxidos e sulfonas, induz o deslocamento das bandas máximas de absorção e emissão para o vermelho. Esta tendência é a mesma observada experimentalmente e esta relacionada a natureza do grupo retirador de elétrons (sulfona > sulfeto) e do grupo doador de elétrons (trifenilamina > pireno). Assim como observado experimentalmente, a polaridade do solvente não influi de forma significativa os espectros de absorção, isto é, um baixo solvatocromismo no estado fundamental. Em contrapartida, as bandas de emissão sofrem um grande deslocamento batocrômico conforme a polaridade do solvente é aumentada. Uma vez que as moléculas são mais polares no estado excitado **S1**, um aumento na polaridade do solvente irá estabilizá-lo mais do que o estado fundamental **S0**.⁸¹ Adicionalmente, a alta força do oscilador (f_e) calculada na Tabela 5, para todos os compostos, indica uma alta probabilidade das transições HOMO/LUMO estarem associadas as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$.

A otimização das estruturas moleculares permitiu a obtenção das geometrias de menor energia para todos os compostos, nos estados fundamental e excitado. Na Figura 19, pode ser observada, de forma representativa, a estrutura geométrica otimizada para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1**, em 1,4-dioxano. Como pode ser observado, o anel central da trifenilamina esta no mesmo plano da dupla ligação, em um ângulo diedro de 0° , tanto no estado fundamental **S0** quanto no estado excitado **S1**, assumindo uma estrutura planar ao longo do sistema π -conjugado. Entretanto, é importante observar que o anel ligado diretamente ao átomo de enxofre está fora do plano do restante da molécula, logo, não deve participar de forma efetiva do sistema π -conjugado. Isto faz com que os sulfetos vinílicos **PS-1** e **PS-2**, por exemplo, tenham suas bandas de absorção e emissão deslocadas para o azul em relação aos observados em grandes estruturas conjugadas alcançadas nos sulfetos divinílicos, onde o átomo de enxofre serve, efetivamente, como uma ponte entre sistemas π -conjugados.^{21,22} As estruturas otimizadas para os compostos derivados do pireno, e nos demais solventes analisados, encontram-se na seção de anexos desse trabalho.

Figura 19 – Geometria molecular para os corantes **PS-1**, **PSO-1** e **PSO2-1** no estado fundamental **S0** (esquerda) e no primeiro estado excitado **S1** (direita), calculados no nível CAM-B3LYP, em 1,4-dioxano.



Fonte: Elaborada pelo autor/colaboradores.

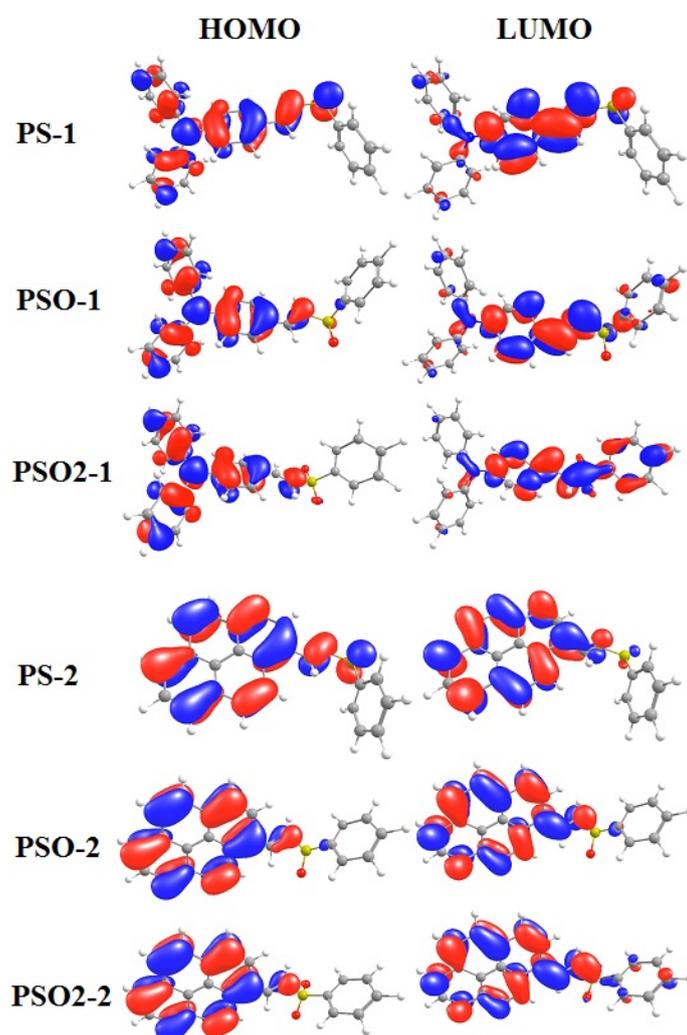
A geometria das moléculas possui um papel muito importante em sistemas que podem apresentar estados de ICT. Por exemplo, espera-se que a planaridade de uma porção doadora e o espaçador- π (D- π -A) melhore a mobilidade de elétrons, resultando em uma melhor transferência de carga.⁸⁸ Neste sentido, as moléculas aqui estudadas possuem estruturas planares do tipo D- π -A, que auxiliam na separação espacial dos orbitais moleculares HOMO e LUMO.⁸⁹ Na Figura 20 é apresentado, de forma representativa, a modelagem dos orbitais moleculares de fronteira para os compostos estudados, em 1,4-dioxano. Como pode ser observado, mesmo os derivados do pireno sendo mais planares do que os derivados de trifetilamina, isto não melhora a separação de carga nas moléculas. Como é possível observar, no sulfeto **PS-1**, o orbital HOMO está localizado quase que majoritariamente no grupo doador (trifenilamina), o que acontece também com o orbital LUMO. Este comportamento faz com que não exista uma separação de carga eficiente, o que é observado experimentalmente. Por outro lado, a adição de átomos de oxigênio ajuda a mudar esse comportamento, principalmente no caso das sulfonas. No corante **PSO2-1**, já se pode observar uma clara separação espacial de HOMO e LUMO, o que indica que o composto **PSO2-1** apresenta um caráter de transferência de carga intramolecular. Além disso, como comentado anteriormente, o grande deslocamento para o vermelho da banda de emissão e as grandes mudanças no momento dipolar (Tabela 5) entre o estado fundamental e excitado, corroboram para a existência de estados de ICT no corante **PSO2-1**.

⁸⁸Liang, M.; Chen, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.

⁸⁹Agrawal, S. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12044.

Por outro lado, os corantes **PS-2**, **PSO-2** e **PSO2-2** passam por uma via um pouco diferente, uma vez que o pireno possui um menor caráter de doação de elétrons. A oxidação do sulfeto vinílico **PS-2** para sulfóxido e sulfona aumenta um pouco a separação espacial dos orbitais HOMO/LUMO, mas não da mesma forma que nos derivados da trifenilamina. Assim, os orbitais HOMO e o LUMO encontram-se, praticamente, na mesma área da molécula, indicando uma possível excitação local, que leva a uma elevada taxa de recombinação de elétrons/buracos.^{89,90}

Figura 20 – Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para os corantes estudados, calculados no nível CAM-B3LYP, em 1,4-dioxano.



Fonte: Elaborada pelo autor/colaboradores.

Recentemente, Kathiravan e colaboradores,⁹¹ obtiveram estruturas do tipo D- π -A utilizando o pireno como grupo doador de elétrons, ácido rodanina-3-acético como grupo acceptor de elétrons e uma série de espaçadores- π . Levando-se em consideração que em estruturas do tipo D- π -A, a porção “ π ” desempenha um papel fundamental na transfe-

⁹⁰Guido, C. A. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3118–3126.

⁹¹Kathiravan, A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3125–3135.

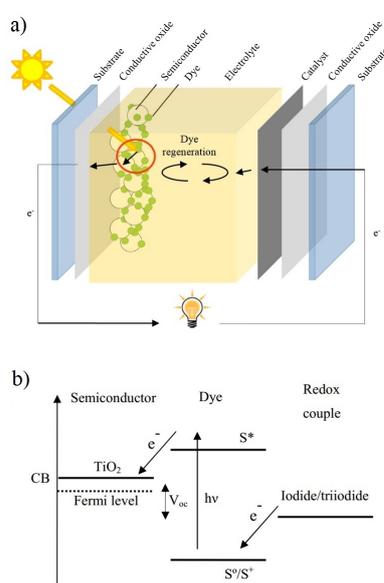
rência de carga intramolecular, os autores observaram que em moléculas com geometria quase planas (espaçadores- π : tiofeno e furano), parece existir uma deslocalização efetiva de cargas em toda a molécula e, uma maior torção do ângulo diedro (espaçador- π : benzeno), provoca processos de ICT mais discretos. Assim, seria plausível afirmar que, considerando a geometria quase plana do pireno e da dupla ligação (ângulo diedro de 16–30°), os estados de transferência de carga intramolecular devem estar presentes nos compostos **PSO-2** e **PSO2-2**.

3.2 Corantes Moleculares para DSSCs

3.2.1 Breve Introdução sobre as DSSCs e suas Vantagens

Uma DSSC, ou a célula de Grätzel, é um sistema complexo onde três componentes diferentes (o semicondutor, o corante e o eletrólito) são reunidos para gerar energia elétrica a partir da luz sem sofrer qualquer transformação química permanente (Figura 21a).⁹²

Figura 21 – (a) Estrutura básica de uma célula solar do tipo DSSC; (b) representação esquemática do funcionamento de uma DSSC.



Fonte: Adaptada pelo autor (Parisi, 2014.)⁹²

O semicondutor utilizado é normalmente o TiO_2 , embora possam ser utilizados óxidos alternativos tais como ZnO , SnO e In_2O_3 .^{6,93} Uma monocamada do corante, também chamada de sensibilizador, está ligada à superfície do semicondutor. A excitação do corante pela luz resulta na injeção de um elétron na banda de condução do semicondutor. O corante é regenerado pelo eletrólito (normalmente um solvente orgânico contendo um par redox, tal como $\text{I}^-/\text{I}^{\cdot 3}$). Finalmente, a doação de elétrons ao corante é compensada pela redução do $\text{I}^{\cdot 3}$ no contra-eletrodo, fazendo com que o mesmo seja reduzido a I^- (Figura 21b). Dada a eficiência e o baixo custo dos materiais necessários para fabricar células solares sensibilizadas por corantes, as DSSCs são um substituto atraente para as células solares inorgânicas de 1ª e 2ª geração, possuindo várias outras vantagens sobre as mesmas. Como por exemplo, na faixa de temperatura de funcionamento normal de 25–65 °C, a eficiência das DSSCs é quase independente da temperatura, sendo que para a

⁹²Parisi, M. L. et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *39*, 124–138.

⁹³Mahalingam, S.; Abdullah, H. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *63*, 245–255.

mesma faixa, a eficiência das células solares de silício diminui em $\sim 20\%$.⁹⁴ Em condições de luz solar difusa ou céu nublado, as DSSCs apresentam uma eficiência maior do que as células inorgânicas. O desempenho é menos sensível ao ângulo de incidência da radiação luminosa, sendo desnecessário um mecanismo de monitoramento solar. Considerando estas e outras vantagens, os DSSCs possuem potencial para serem candidatos viáveis em sistemas de conversão de energia solar em larga escala.

3.2.2 Síntese e Caracterização

O corante (cromóforo) é um componente fundamental na estrutura de uma DSSC, porque é a parte responsável pela absorção da luz e pela injeção de elétrons no semicondutor. Sendo que todos os corantes para DSSCs possuem características estruturais comuns entre si. Todos os corantes devem possuir um grupo doador de elétrons estável (D), um espaçador π -conjugado e uma “âncora” (A) aceptora de elétrons, que seja capaz de se ligar ao óxido de titânio (TiO_2) (Figura 22). Estas características comuns de estruturas do tipo D- π -A (sistema *push-pull*) tem sido extensivamente estudadas nos últimos anos.^{6,95-97}

Figura 22 – Estrutura comum a vários cromóforos orgânicos utilizados em DSSCs.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa vem atuando na área de síntese, caracterização e estudo das propriedades biológicas e fotofísicas de diversos compostos orgânicos derivados de enxofre. Estes estudos concentram-se, sobretudo, no design e construção de novas moléculas onde o átomo de enxofre desempenha um papel fundamental. Como, por exemplo, a utilização de átomos enxofre como “ponte” em compostos orgânicos π -conjugados, o que torna possível a obtenção de grandes estruturas conjugadas.²¹⁻²³ Tendo em vista a síntese de corantes para possível aplicação em DSSCs, buscamos unir, através do átomo de enxofre, as características de excelentes unidades doadoras de elétrons, com grupos aceptores conhecidos por atuarem como âncora em DSSCs (Figura 23).

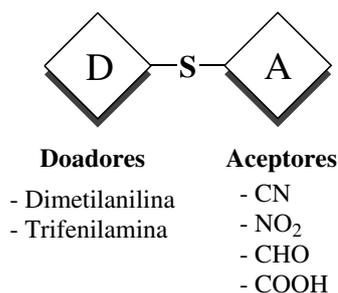
Diversas metodologias sintéticas podem utilizadas para a síntese de estruturas do tipo D- π -A, onde o enxofre atue como um espaçador- π . Contudo, considerando os trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa, optamos por reações de Horner-Wadsworth-Emmons pois, com a utilização do bisfosfinóxido **58**, pode-se realizar grande variações estruturais nos sulfetos vinílicos.

⁹⁴Grätzel, M. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2006**, *14*, 429–442.

⁹⁵Zhang, L.; Cole, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.

⁹⁶Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2903–2934.

⁹⁷Ambrosio, F. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1531–1535.

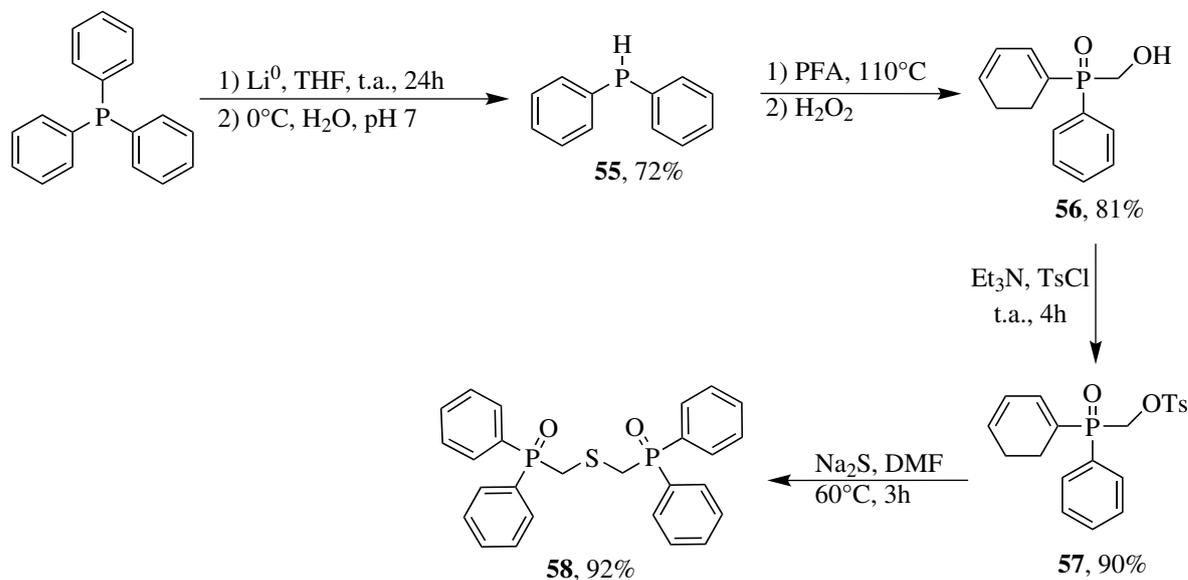
Figura 23 – Grupos doadores e aceptores de elétrons estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2.1 Síntese dos Materiais de Partida

Síntese do bis[(difenílfosfinoil)metil]sulfeto

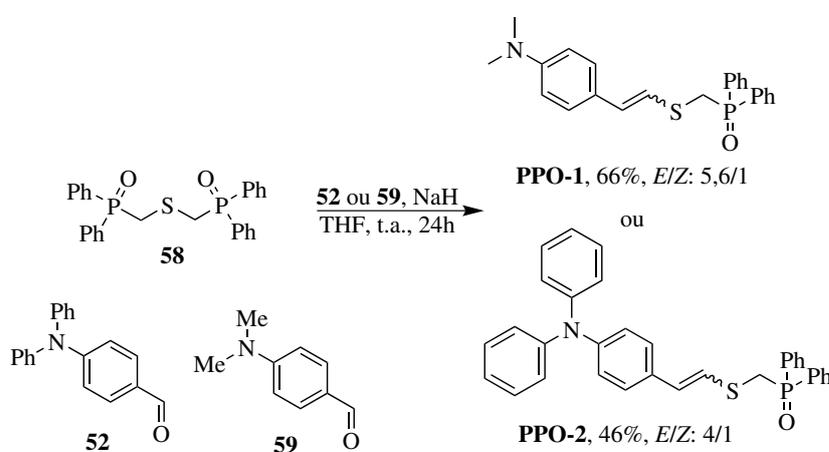
Inicialmente, a difenílfosfina **55** foi obtida a partir da reação entre a trifenílfosfina e Li^0 , em THF. Após, a difenílfosfina é convertida no (difenílfosfinoil) metanol **56** através da simples reação com paraformaldeído (PFA), seguida de uma tosilacão para obtenção do intermediário **57**. A síntese do bis[(difenílfosfinoil)metil]sulfeto **58** foi realizada pelo tratamento do tosilado **57** com Na_2S em DMF, com rendimento de 92% (Esquema 33)

**Esquema 33** – Síntese do bisfosfinóxido **58**

Síntese dos fosfinóxidos intermediários PPO-1 e PPO-2

Em posse do bisfosfinóxido **58** foi possível sintetizar os sulfetos vinílicos intermediários, ainda contendo um grupo fosfinóxido para continuar a rota sintética. Sabendo que este material de partida reage muito facilmente com aldeídos aromáticos, formando sulfetos divinílicos simétricos,^{21,22,52} foi necessário realizar adaptações na metodologia. Primeiramente, realizou-se a reação 1:1 de fosfinóxido e aldeído, com NaH e THF sob refluxo, resultando na formação quase que exclusiva de sulfeto divinílico. No entanto,

realizando-se a mesma reação à temperatura ambiente, houve a formação do produto esperado, porém com baixo rendimento. Por fim, realizou-se a reação com excesso do bisfosfinóxido **58** e a temperatura ambiente. Assim, foi possível obter o produto **PPO-1** em 66% de rendimento e o produto **PPO-2** com um rendimento moderado de 46% (Esquema 34). A caracterização dos produtos foi efetuada via espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C , onde se identifica, claramente, no espectro de RMN ^1H o desaparecimento dos sinais dos aldeídos e, o aparecimento dos hidrogênios vinílicos em, aproximadamente, 6,5 ppm (Capítulo 6, Espectros Seleccionados). Vale ressaltar que o excesso do bisfosfinóxido **58** utilizado nessas reações pode ser facilmente recuperado durante a purificação dos produtos.

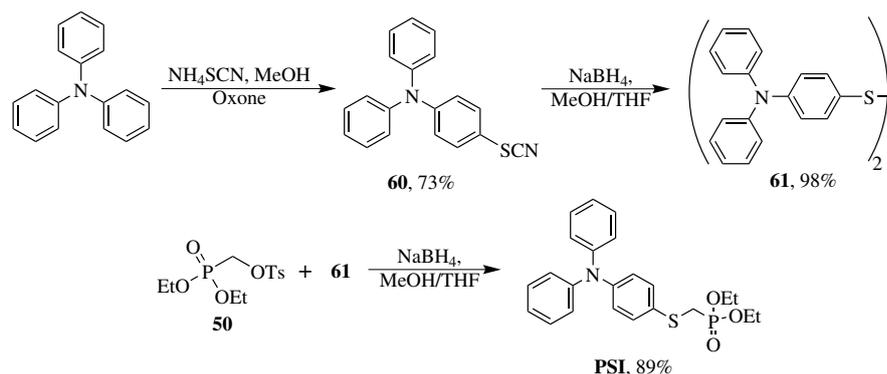


Esquema 34 – Síntese dos sulfetos vinílicos intermediários **PPO-1** e **PPO-2**.

Síntese do fosfonato intermediário PSI

Utilizando NH_4SCN e Oxone[®] pode-se facilmente realizar a tiocianação direta de compostos aromáticos tais como indol⁹⁸ e, neste caso, a trifetilamina. Sendo que esta metodologia mostrou-se bastante seletiva, ocorrendo a reação quase que exclusivamente em um dos anéis aromáticos da amina. A seguir, o tiocianato **60** pode ser transformado em seu respectivo dissulfeto **61** de forma quantitativa, através da redução com NaBH_4 . Por sua vez, o dissulfeto **61** reage facilmente com o tosilado **50** para formar o fosfonato intermediário **PSI**. A caracterização dos produtos foi efetuada por meio de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C (Capítulo 6, Espectros Seleccionados).

⁹⁸Fortes, M. P. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *118*, 21–26.



Esquema 35 – Síntese do fosfonato intermediário **PSI**.

3.2.2.2 Síntese e Caracterização dos Corantes Moleculares

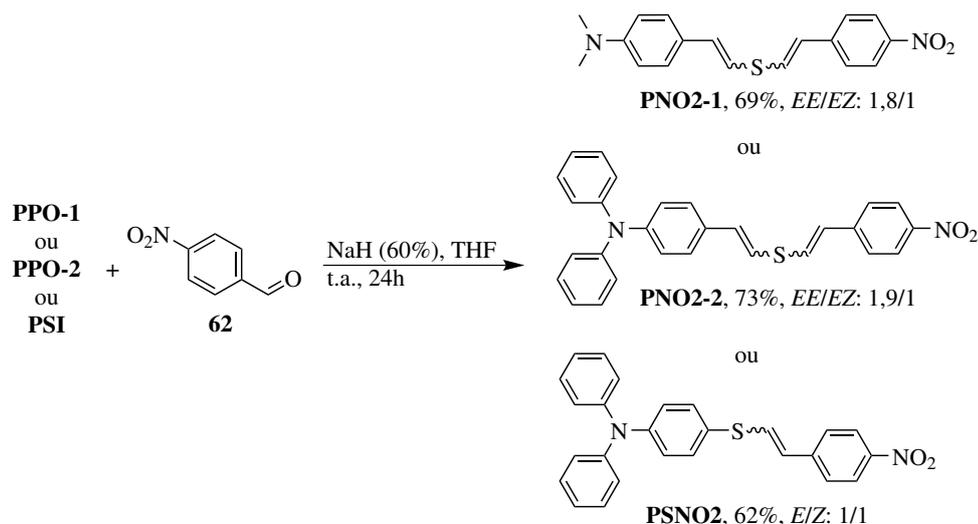
Síntese dos corantes contendo o grupo NO_2

Cong e colaboradores⁹⁹ reportaram, em 2012, a síntese de um corante contendo um grupo nitro como âncora. Segundo os autores, este cromóforo apresenta uma alteração incomum na coloração quando a tensão aplicada ao dispositivo é invertida, o que é acompanhado de um aumento de cinco vezes em sua eficiência.

Tendo em vista os poucos relatos encontrados na literatura sobre a utilização de grupos nitro como âncora em células solares,¹⁰⁰ buscou-se a síntese de novos corantes contendo esse grupamento. Como mostrado no Esquema 36, aplicando-se a metodologia de HWE através da reação dos fosfinóxidos **PPO-1**, **PPO2-2** ou do fosfonato **PSI** com o *p*-nitrobenzaldeído **62**, os sulfetos vinílicos **PNO2-1**, **PNO2-2** e **PSNO2** foram sintetizados em bons rendimentos (62–73%).

⁹⁹Cong, J. et al. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6663.

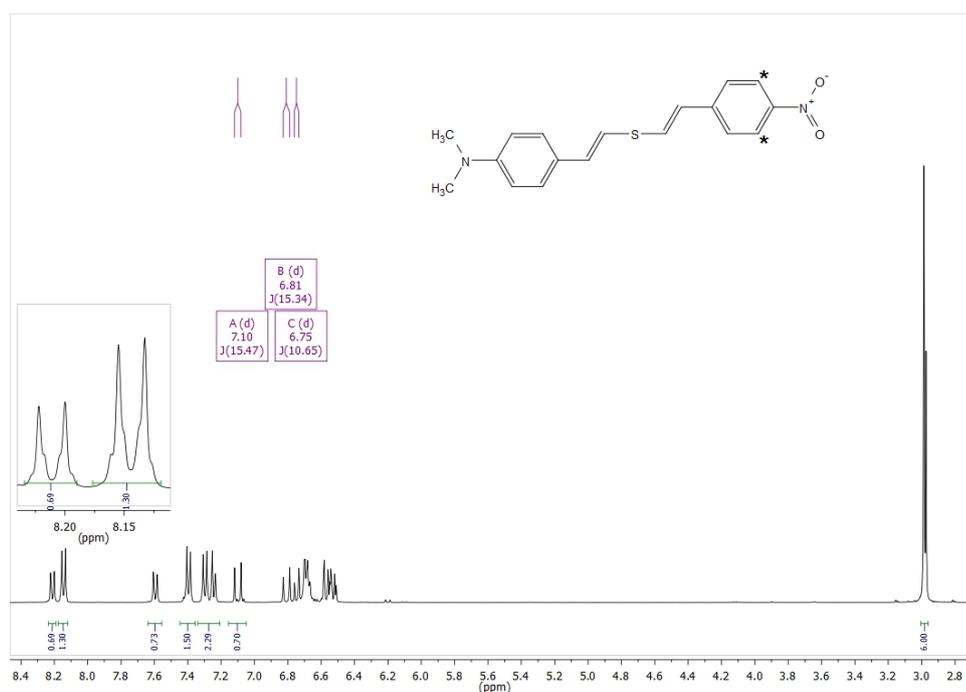
¹⁰⁰Zhang, L.; Cole, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 19062–19069.



Esquema 36 – Síntese dos corantes **PNO2-1**, **PNO2-2** e **PSNO2**, contendo o grupo NO_2 como âncora.

Os produtos obtidos foram analisados através de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C . Como exemplo, na Figura 24 é mostrado o espectro de RMN ^1H para o composto **PNO2-1**, onde se observa os hidrogênios vinílicos entre 6,4–7,1 ppm, sendo que o hidrogênio vinílico α ao átomo de enxofre esta centrado em 7,1 ppm, com contante de acoplamento J de 15,4 Hz. Devido a grande mistura de isômeros, não foi possível utilizar os hidrogênios vinílicos para calcular a relação de isômeros. Então, utilizou-se os hidrogênios β ao grupo nitro (*) para realizar este cálculo, encontrando-se uma relação *E,E/E,Z* de 1,8/1.

Figura 24 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto divinílico **PNO2-1**, em CDCl_3 .

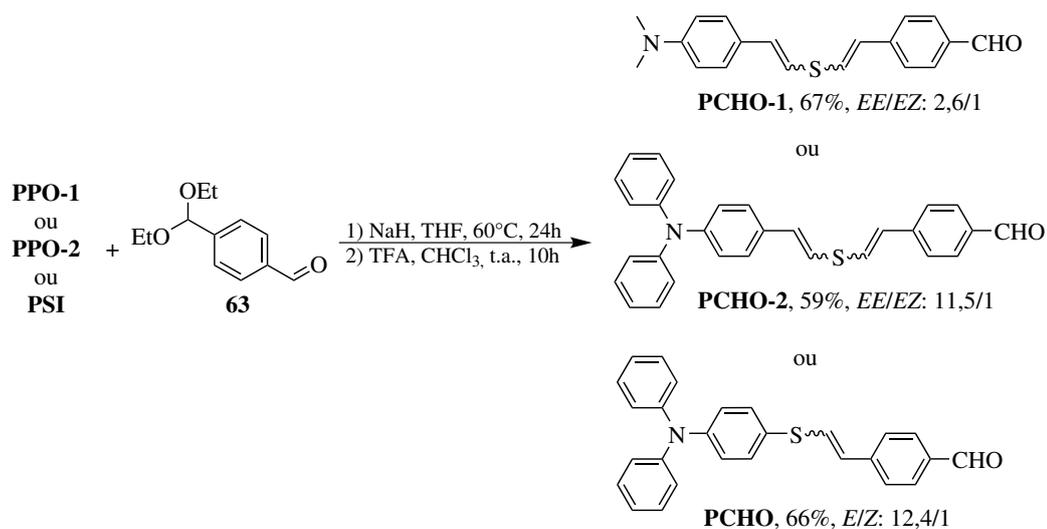


Fonte: Elaborada pelo autor.

Síntese dos corantes contendo o grupo CHO

Tang e colaboradores, em 2012, introduziram grupos aldeído como aceptores de elétrons e âncora em corantes à base de trifetilamina.¹⁰¹ A célula baseada neste sensibilizador apresenta uma eficiência de conversão de 2,27% sob luz solar. Nesse trabalho, os autores demonstram que a introdução de unidades de aldeído como âncora pode melhorar o nível de energia LUMO e eficiência de conversão de células solares sensibilizadas por corante. Por sua vez, Ooyama e colaboradores, em 2013, demonstraram que a utilização de um grupo aldeído com acceptor de elétrons e um grupo carboxila como âncora, melhora a adsorção na superfície do TiO₂ e tornando a injeção de elétrons mais eficiente.¹⁰²

Neste sentido, buscou-se a síntese de compostos onde o grupamento aldeído possa atuar como âncora. Utilizando os materiais de partida **PPO-1**, **PPO-2** e **PSI** poder-se-ia obter diretamente os produtos finais via reação de HWE com o tereftalaldeído. No entanto, a possibilidade de formação dos sub-produtos simétricos faria com os rendimentos caíssem consideravelmente. Com isso, optou-se por utilizar o dialdeído protegido 4-(dietóximetil) benzaldeído **63** que, após reação de HWE, passa por uma etapa adicional de desproteção do acetal intermediário com ácido trifluoroacético (Esquema 37).



Esquema 37 – Síntese dos corantes **PCHO-1**, **PCHO-2** e **PSCHO**, contendo o grupo CHO como âncora.

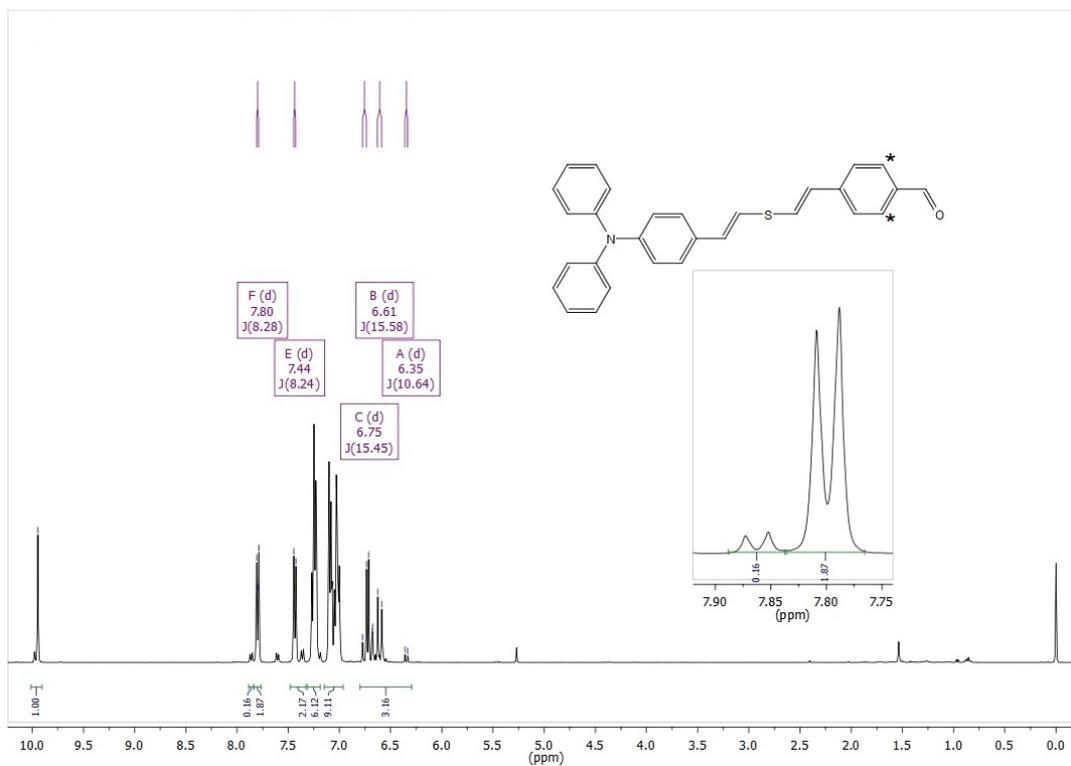
Os corantes obtidos foram analisados através de espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Na Figura 25 é mostrado, de forma representativa, o espectro de RMN ¹H para o composto **PCHO-2**, onde pode ser observado dois hidrogênios vinílicos, centrados em 6,61 e 6,75 ppm, referentes ao isômero *E*, e centrado em 6,35 ppm o dublete referente ao isômero *Z*. No entanto, embora seja possível observar alguns dos hidrogênios vinílicos, há muito superposição de picos, tornando inviável calcular a relação de isômeros por esse

¹⁰¹Tang, J. et al. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 2306–2311.

¹⁰²Ooyama, Y. et al. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2336.

método. Assim, utilizou-se os hidrogênios β ao grupo aldeído, obtendo-se uma relação $E,E/Z,Z$ de 11,5/1.

Figura 25 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto divinílico **PCHO-2**, em CDCl_3 .

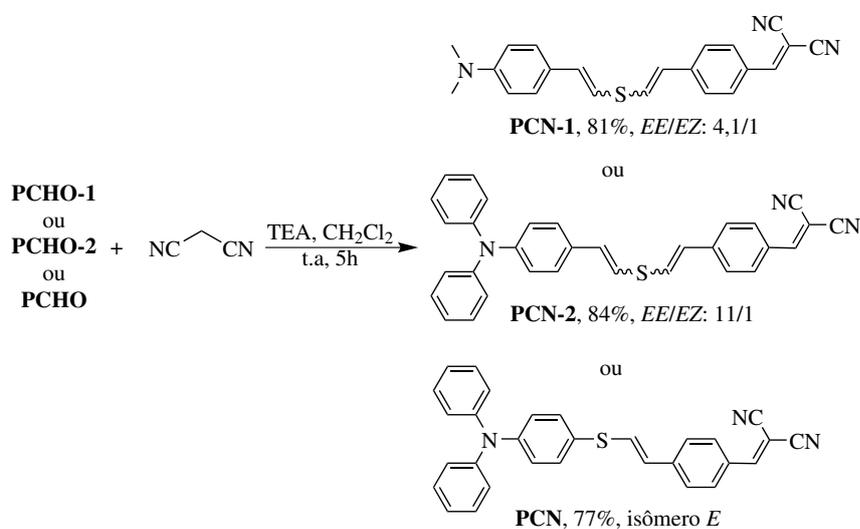


Fonte: Elaborada pelo autor.

Síntese dos corantes contendo o grupo CN

A presença de grupos nitrilas em corantes destinados para células solares sensibilizadas é vastamente reportada, sobretudo, devido a sua grande capacidade aceptora de elétrons. Esta unidade pode estar presente de diversas formas, dentre as quais destacam-se a dicianovinil, ácido cianoacrílico e tetracianoetileno.^{95,103,104} Neste sentido, Michinobu e colaboradores¹⁰⁵ utilizaram esses grupos para o design de corantes do tipo D- π -A, onde as nitrilas servem como aceptores de elétrons e para a ancoragem na superfície de TiO₂. Assim, os autores demonstram a possibilidade de utilização dessas unidades sem a necessidade de uma âncora auxiliar, embora a presença de uma âncora adicional, como rodanina ou ácido carboxílico, melhore sua performance.^{104,106,107}

A síntese de compostos contendo grupos nitrilas é realizada, geralmente, através de condensações de Knoevenagel com um aldeído contendo o grupo doador de elétrons e o espaçador- π . Neste sentido, os corantes **PCHO-1**, **PCHO-2** e **PSCHO** tornam-se excelentes materiais de partida para obtenção de novos cromóforos. Como pode ser observado no Esquema 38, através da reação de Knoevenagel entre os aldeídos obtidos anteriormente e a malononitrila, os corantes **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN** foram obtidos em excelentes rendimentos (77–84%).



Esquema 38 – Síntese dos corantes **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN**, contendo o grupo CN como âncora.

Os compostos obtidos foram analisados a partir da espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Na Figura 26, é mostrado, de forma representativa, o espectro de RMN ¹H para o corante **PSCN**. Como pode ser observado, o hidrogênio vinílico β ao átomo de enxofre

¹⁰³Singh, P. et al. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 523–533.

¹⁰⁴Mao, J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9873–9876.

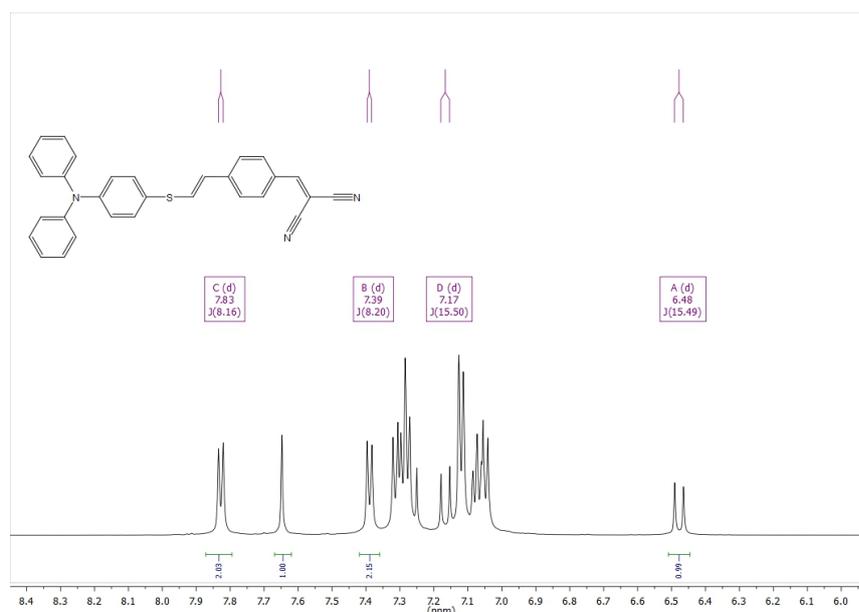
¹⁰⁵Michinobu, T. et al. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3367.

¹⁰⁶Preat, J. et al. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4537.

¹⁰⁷Insuasty, A. et al. *Dyes and Pigments* **2011**, *88*, 385–390.

encontra-se centrado em 6,48 ppm, enquanto o hidrogênio α aparece em 7,17 ppm, ambos com constante de acoplamento de 15 Hz. Como esperado, a utilização do fosfonato **PSCN** faz com que apenas o isômero *E* possa ser observado. Além disso, a presença do grupo acceptor de elétrons também deve contribuir com a isomerização da dupla ligação para a conformação mais estável. Adicionalmente, identifica-se um singlete em 7,65 ppm, característico do hidrogênio ligado a dupla ligação trissubstituída.

Figura 26 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto vinílico **PSCN**, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Síntese do corante contendo o grupo COOH

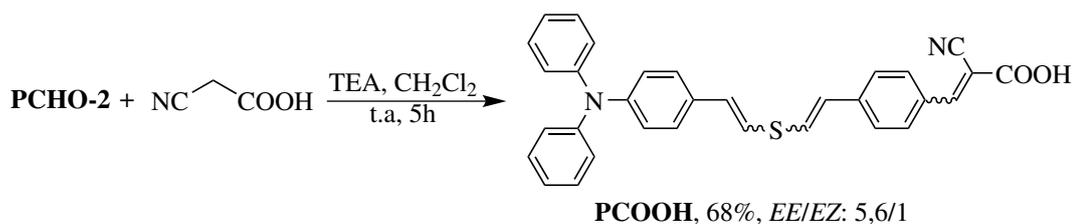
Devido à sua excelente capacidade de acceptora de elétrons ($-\text{CN}$) e de ancoragem ($-\text{COOH}$), o ácido cianoacrílico é utilizado na grande maioria dos corantes orgânicos do tipo $\text{D}-\pi-\text{A}$. Sobretudo, porque através de simples alterações nos doadores ou espaçadores- π , os compostos adquirem novas propriedades.^{6,95,108,109} Por exemplo, Haid e colaboradores sintetizaram dois corantes baseados em trifetilamina, contendo benzotiadiazol como grupo acceptor auxiliar e o ácido cianoacrílico com âncora e acceptor. Nesse trabalho, os autores observaram que a simples inserção de uma fenila entre os grupos aceptores, conduz a uma eficiência 6,5 vezes superior, passando de 1,24 para 8,21%.¹¹⁰

Da mesma forma que para os derivados contendo o grupo nitrila, os corantes baseados no ácido cianoacrílico podem ser obtidos através da reação de Knoevenagel. Com pode ser observado no Esquema 39, a partir do aldeído **PCHO-2** pode-se realizar a síntese do corante **PCOOH**, através da condensação com ácido cianoacético, utilizando piperidina como catalisador, em uma mistura de $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$.

¹⁰⁸Luo, G.-G. et al. *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 498–505.

¹⁰⁹Hart, A. S. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5813–5820.

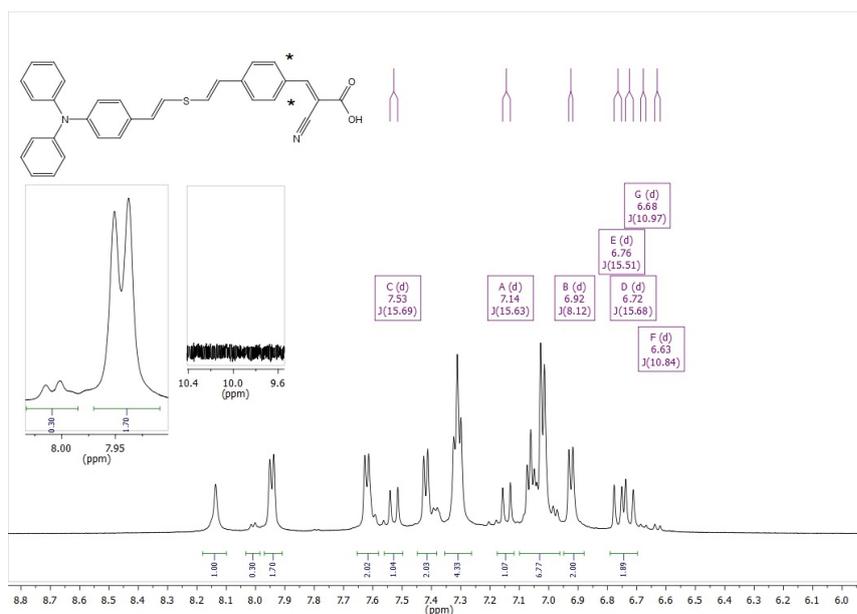
¹¹⁰Haid, S. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.



Esquema 39 – Síntese do corante **PCOOH**, contendo o grupo ácido cianoacrílico como âncora.

O corante **PCOOH** foi obtido em 68% de rendimento e analisado através de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C . Na Figura 27 é apresentado espectro de RMN de ^1H para o corante **PCOOH**. Como pode ser observado, o aparecimento do singlete do hidrogênio da dupla ligação trissubstituída (8,14 ppm) e o desaparecimento do pico referente ao aldeído do material de partida (9,95 ppm) indicam a formação do produto esperado. Centrados em 6,72, 6,76, 7,14 e 7,53 ppm, e com constante de acoplamento de 15,6 Hz, podem ser observados os hidrogênios vinílicos do isômero *E*, bem como, em 6,63 e 6,68 ppm encontram-se os hidrogênios vinílicos do isômeros *Z*, com constante de acoplamento de 10,9 Hz e em uma proporção muito menor. Para o cálculo da relação isomérica, utilizou-se os hidrogênios aromáticos (*) próximos ao grupo retirados de elétrons, encontrando-se uma relação *E,E/Z* de 5,6/1. Os corantes derivados dos aldeídos **PCHO-1** e **PSCHO** não puderam ser caracterizados por espectroscopia de RMN (^1H e ^{13}C). Assim, não foram incluídos nesse trabalho.

Figura 27 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto divinílico **PCOOH**, em DMSO-*d*₆.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.3 Análise Fotofísica

Tipicamente, moléculas utilizadas em corantes para DSSCs absorvem fortemente a luz em uma ampla região do espectro UV/Vis, sendo essa uma das características fundamentais para avaliar a aplicação das mesmas. Na Tabela 4, são apresentados os dados fotofísicos (absorção de UV/Vis e emissão de fluorescência) obtidos para todos os compostos estudados, utilizando diclorometano como solvente.

Tabela 4 – Dados relevantes da espectroscopia de UV/Vis e emissão de fluorescência, em diclorometano, onde λ_{Abs} é a absorção máxima (em nm), λ_{Em} é a emissão máxima (em nm), ε é a absorvidade molar ($M^{-1}cm^{-1}$), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (em nm) e E_{0-0} é a energia no estado fundamental (em eV).

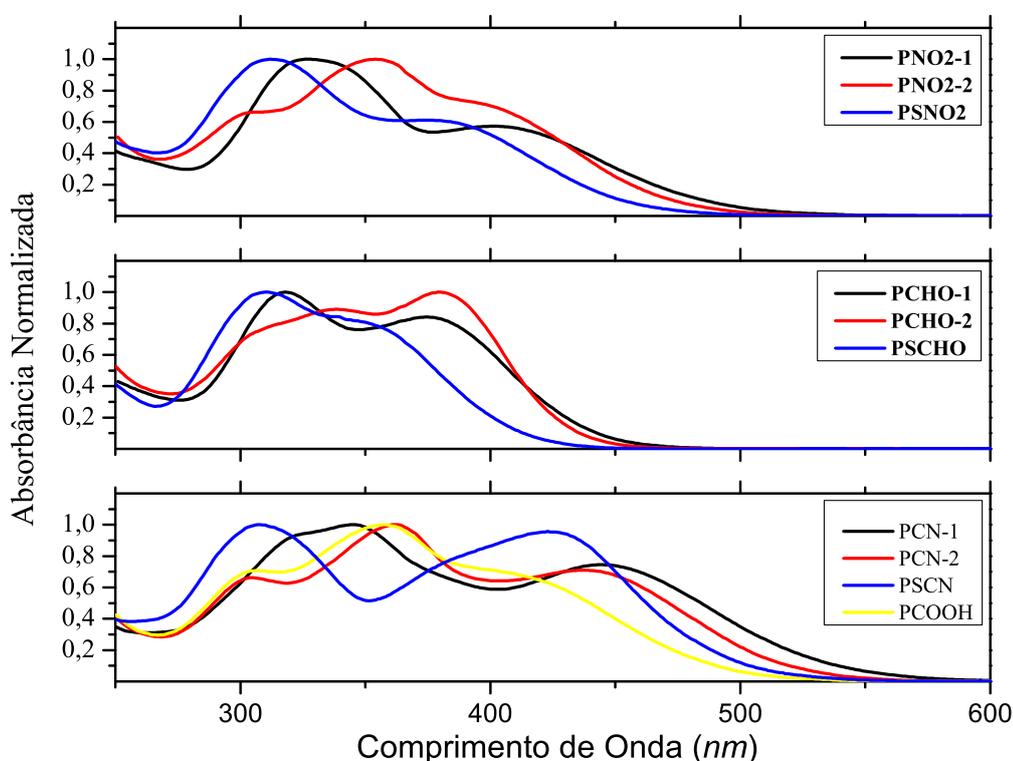
Corante	λ_{Abs}	ε	λ_{Em}	$\Delta\lambda_{ST}$	E_{0-0}
PNO2-1	401	8600	542	141	2,621
PCHO-1	376	11600	463	87	2,897
PCN-1	444	10300	565	121	2,357
PNO2-2	389	26500	526	137	2,643
PCHO-2	378	13000	472	94	2,903
PCN-2	437	8400	553	116	2,450
PCOOH	397	11700	519	122	2,643
PSNO2	376	7800	553	177	2,707
PSCHO	342	17300	459	117	3,009
PSCN	421	9200	547	126	2,525

Na Figura 28, são apresentados os espectros de absorção de UV/Vis, em diclorometano, para os compostos estudados. Todos os corantes exibem amplos e bastante semelhantes espectros de absorção, abrangendo uma grande faixa de comprimento de onda de 250–500 nm. A região de comprimento de onda de absorção mais baixa, em torno de 300 nm, corresponde às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, que aparecem devido ao grande sistema π -conjugado formado através da “ponte” de sulfeto divinílico. Como pode ser observado, os compostos **PSNO2**, **PSCHO** e **PSCN** (linha azul) possuem algumas de suas bandas mais deslocadas para a região do azul em relação aos demais compostos, o que pode estar relacionado a perda de conjugação devido a torção da ligação S–PhNPh₂.¹¹¹ As absorções em regiões de comprimentos de onda mais elevados podem ser, razoavelmente, atribuídas à transferência de carga intramolecular (ICT) entre os grupos doadores e aceptores de elétrons. Como esperado, a introdução de grupos altamente aceptores de elétrons, como o dicianovinil (compostos **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN**) e o ácido cianoacrilico (**PCOOH**), diminui o *gap* entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO, deslocando as bandas de absorção mais para a região do vermelho. Não só para os corantes citados, essa característica se estende para todos os demais compostos. Por exemplo, observando

¹¹¹Poon, S.-Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2550–2563.

na Tabela 4 todos os sulfetos divinílicos contendo a unidade doadora dimetilamina, pode-se verificar claramente a influência do acceptor de elétrons na absorção de UV/Vis. O corante **DMA-CHO** tem seu máximo de absorção em 376 nm, o **DMA-NO₂** em 401 nm e, seguindo a ordem de acceptor de elétrons mais eficiente, o **DMA-CN** tem seu máximo de absorção em 444 nm. Deste modo, pode-se concluir que a inserção de grupos aceptores de elétrons em uma estrutura π -conjugada com uma unidade doadora, contribui para o deslocamento batocrômico dos espectros de absorção, o que é uma característica bastante desejada em corantes para DSSCs.^{6,7,95,97}

Figura 28 – Espectro normalizado de absorção no UV/Vis, em diclorometano, para os corantes estudados.

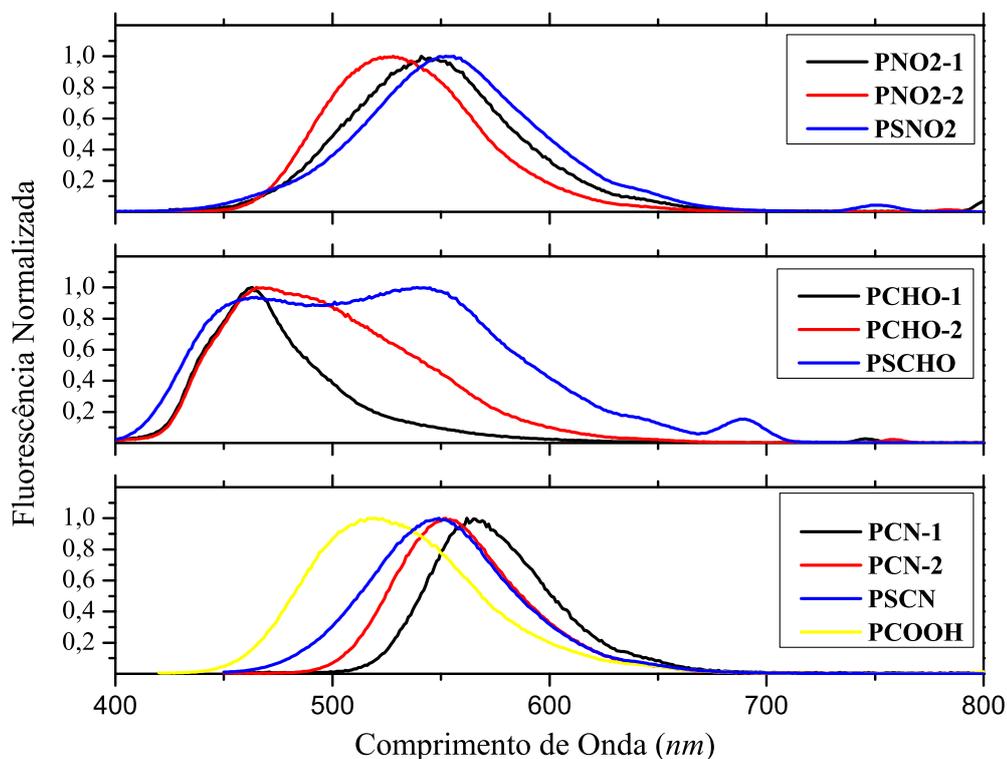


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 29 são demonstrados os espectros de emissão de fluorescência para os compostos estudados, em solução de diclorometano. Como pode ser observado, as bandas máximas de emissão não são afetadas de forma importante pela variação do grupo doador de elétrons, sendo observada uma variação máxima de 18 nm do corante **PCN-1** para o **PSCN**. Por outro lado, as bandas máximas de emissão seguem as mesmas características de compostos do tipo D- π -A, sendo bastante influenciadas pela natureza dos grupos aceptores de elétrons. Como observado na Tabela 4, o corante **PCHO-1** tem sua banda máxima de emissão localizada em 463 nm e, conforme aumenta o caráter acceptor de elétrons da âncora, as bandas de emissão são deslocadas para a região do vermelho nos corantes **PNO2-1**, emissão em 542 nm, e **PCN-1**, que emite em 565 nm. Adicionalmente, os grandes valores de deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) observados (87-

177 nm) sugerem uma significativa reorganização estrutural durante a excitação (neste caso, a excitação acontece para um estado de transferência de carga intramolecular).¹⁰³

Figura 29 – Espectro normalizado de emissão de fluorescência, em diclorometano, para os corantes estudados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nessa análise fotofísica preliminar, pode-se observar que, levando em consideração apenas as características de absorção de UV/Vis, todas as moléculas estudadas possuem potencial para testes mais aprofundados, uma vez que as características de UV/Vis são bastante semelhantes as encontradas na literatura para corantes sensibilizadores.^{6,7,95} Assim, a utilização de sulfetos vinílicos/divinílicos como unidade espaçadora e transportadora de carga em DSSCs, ficaria dependente da capacidade do grupo acceptor ancorar na superfície de TiO_2 e do corante ser regenerado através do I^-/I_3^- .

Capítulo 4

Considerações Finais

4.1 Conclusões e Perspectivas

Considerando-se os objetivos propostos nesta tese e analisando os resultados obtidos, pode-se fazer algumas considerações e conclusões.

Inicialmente, realizou-se a síntese de novos sulfetos e sulfóxidos vinílicos através da reação de Horner–Wadsworth–Emmons. Através da oxidação dos sulfetos vinílicos, obteve-se as respectivas sulfonas vinílicas, podendo-se estudar as propriedades fotofísicas dessas três classes de compostos e avaliar suas interações com as unidades doadoras de elétrons utilizadas. Quanto a síntese, os sulfetos vinílicos foram obtidos em excelentes rendimentos e com uma boa relação diastereoisomérica, com formação preferencial do isômero *E*. Para os sulfóxidos vinílicos, a utilização de um fosfonato mais estabilizado na reação de HWE, como esperado, levou ao aumento da relação *E/Z*, embora o rendimento tenha diminuído em relação aos sulfetos. As sulfonas vinílicas também foram obtidas em bons rendimentos e o processo de oxidação parece favorecer a isomerização da dupla ligação, possibilitando a obtenção de compostos exclusivamente com o isômero *E*.

Os estudos fotofísicos realizados demonstraram resultados bastante interessantes, principalmente para os corantes com estrutura D- π -A. Os sulfetos vinílicos contendo os grupos trifetilamina e pireno têm suas bandas máximas de emissão, em diclorometano, em torno de 430 nm. A oxidação dos sulfetos para seus respectivos sulfóxidos e sulfonas promovem importantes alterações em suas propriedades fotofísicas, principalmente para os compostos derivados da trifetilamina. Os espectros de emissão de fluorescência têm suas bandas máximas deslocadas para regiões de menor energia, a sulfona **PSO2-1**, por exemplo, tem seu máximo de emissão, em diclorometano, em 508 nm. Através da análise fotofísica em diferentes solventes, concluiu-se que os corantes estudados, principalmente os sulfóxidos e sulfonas, possuem estados de transferência de carga intramolecular (ICT), o que elucida diversos comportamentos observados. Adicionalmente, realizou-se um es-

tudo teórico que corrobora com todas os resultados obtidos experimentalmente e ajuda a compreender o que ocorre na estrutura *push-pull* dos corantes, no estado fundamental e excitado.

Tendo em vista a síntese de composto π -conjugados com estruturas do tipo D- π -A para aplicação em células solares sensibilizadas, vimos nos sulfetos vinílicos uma boa alternativa aos blocos aromáticos normalmente utilizados. Com isso, realizou-se a síntese novos corantes moleculares contendo em sua estrutura um grupo doador de elétrons, uma “ponte” de sulfeto vinílico e um grupo acceptor de ancoragem. Os corantes foram obtidos, em sua maioria, em bons rendimentos através da reação de Horner-Wadsworth-Emmons e reação de Knoevenagel.

Através da análise dos espectros de absorção, observou-se que os corantes obtidos, principalmente os derivados da malononitrila **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN**, possuem uma ampla faixa de absorção (250–550 nm) de luz, o que é uma das características fundamentais para aplicação em DSSCs. Além disso, os resultados obtidos ajudaram a perceber a importância dos grupos aceptores de elétrons, pois, dependendo da âncora escolhida, o espectro de absorção pode sofrer deslocamento batocrômico ou hipsocrômico. Por exemplo, a troca do grupo acceptor aldeído no composto **PCHO-1** pelo grupo acceptor dicianovinil no corante **PCN-1** faz com que a banda máxima de absorção se desloque cerca de 70 nm.

Com isso, a partir dos interessantes resultados obtidos, tanto para os sulfóxidos e sulfonas do tipo D- π -A, quanto para os corantes moleculares baseados em sulfetos vinílicos, são inúmeras as possibilidades para a continuação dos estudos e utilização de reações do tipo Wittig para se obter compostos com grandes estruturas conjugadas. A facilidade com que se pode alterar a estrutura e inserir grupamentos que atribuam a molécula as propriedades desejadas, são uma das principais vantagens dessa metodologia e pode ser um interessante caminho para construção de sistemas π -conjugados não-aromáticos contendo unidades doadoras e aceptoras de elétrons. Como exemplo, pode-se citar as interessantes propriedades obtidas na tentativa de síntese de polímeros derivados de sulfetos vinílicos que, embora não esteja presente nesta tese, apresenta grande potencial para estudos futuros, tanto para a parte sintética como em relação as suas propriedades fotofísicas. Além disso, a síntese de materiais de partida contendo átomos de selênio ou telúrio, em substituição ao átomo de enxofre, já foi estudada por nosso grupo de pesquisa,⁵² o que torna possível a síntese de compostos funcionais derivados de selenetos e teluretos vinílicos.

Capítulo 5

Procedimentos Experimentais

5.1 Materiais e Métodos

Todas as reações foram realizadas em vidraria previamente flambada, sob corrente de argônio seco, e em condições ambientes, a menos que indicado o contrário. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Heidolph VV2000 ou rotaevaporador Büchi, modelos EL-31 e R-114, ambos os aparelhos operando à pressão reduzida (~ 30 mmHg), sendo o solvente remanescente removido em linha de vácuo, equipada com uma bomba de alto-vácuo Edwards, modelo E2M8.

5.1.1 Solventes e Reagentes

Todos os solventes foram purificados e secos de acordo com os procedimentos reportados na literatura.¹¹² O tetrahydrofurano (THF) foi refluxado sob sódio metálico, utilizando benzofenona como indicador, destilado e armazenado sob peneira molecular 3 Å.

5.1.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando-se folhas de sílica-gel 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 utilizados foram: luz UV 254/352 nm, cuba de iodo/sílica e solução ácida de vanilina.

¹¹²Armarego, W.; Chai, C., *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth: Cornwall, UK, 2009.

5.1.3 Cromatografia em Coluna (CC)

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

5.1.4 Ponto de Fusão (PF)

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

5.1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-200, DPX-400 e DPX-600 (DQ - UFSM), operando, respectivamente, nas frequências de 400 MHz e 600 MHz para ^1H e 100 MHz e 150 MHz para ^{13}C . 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 CDCl_3 para os espectros de ^{13}C . Colocou-se, entre parênteses, a multiplicidade, o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

5.1.6 Espectrometria de Massas (EM)

Quando necessário, os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em um cromatógrafo a gás acoplado a detector de massas Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (DQ - UFSM). Os espectros de massas de alta resolução (HRMS) foram obtidos em um aparelho Bruker microTOF-Q II (DQ - UFRGS).

5.1.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na forma de pastilha de KBr ou filme líquido utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige- 21 (DQ - UFSM).

5.1.8 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas usando um analisador Perkin-Elmer modelo 2400 (Central Analítica - USP).

5.1.9 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-2450. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, 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 soluções 10^{-5} – 10^{-6} M. Sulfato de quinina (QS) em H_2SO_4 (0,5 M, $\phi_{FL} = 0,55$) foi utilizado como padrão.¹¹³

5.1.10 Cálculos Teóricos

Todos os cálculos teóricos foram desenvolvidos empregando o software Gaussian 09.¹¹⁴ Para a otimização da geometria e análise vibracional no estado fundamental, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com dois funcionais híbridos de correlação e troca: PBE1PBE¹¹⁵ e CAM-B3LYP¹¹⁶, ambos com o conjunto de bases cc-pVDZ. Ambos os funcionais foram escolhidos para este estudo, uma vez que apresentaram bons resultados quando comparados os dados experimentais, sendo extensivamente testados em diferentes sistemas e para uma ampla gama de propriedades (por exemplo, otimização da geometria, obtenção dos máximos de absorção/emissão e propriedades eletrônicas).^{117–120} A influência dos solventes foi incluída (otimização geométrica e transições verticais) em todos os cálculos através do Modelo Contínuo Polarizável (PCM)¹²¹, utilizando 1,4-dioxano, diclorometano, acetonitrila e etanol como solventes. Todas as imagens da geometria e orbital molecular das moléculas foram geradas no software CHEMCRAFT[®].

¹¹³Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024.

¹¹⁴Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01., Wallingford CT, 2009.

¹¹⁵Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

¹¹⁶Yanai, T. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.

¹¹⁷Aroche, D. M. P. et al. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6987–6996.

¹¹⁸Adamo, C.; Jacquemin, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856.

¹¹⁹Pastore, M. et al. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7205–7212.

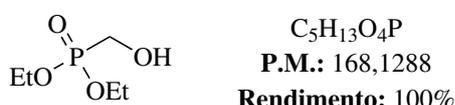
¹²⁰Laurent, A. D.; Jacquemin, D. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019–2039.

¹²¹Tomasi, J. et al. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.

5.2 Síntese e Dados Espectroscópicos

5.2.1 Preparação do dietil(hidroximetil)fosfonato (49)

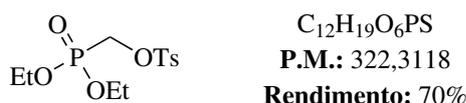
Em um balão de 500 mL, duas bocas, flambado, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o dietilfosfito **48** (25,7 mL, 200 mmol), paraformaldeído (7,2 g, 240 mmol), carbonato de potássio (1,38 g, 10 mmol) e etanol (150 mL). Aqueceu-se a reação a 70 °C por 5 horas. Filtrou-se a reação e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Secou-se o óleo obtido em bomba de alto vácuo, obtendo o dietil(hidroximetil)fosfonato **49**, sem a necessidade de purificação posterior. Rendimento de 100 %, óleo incolor.



RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 1,34 (*t*, $J = 7,1$ Hz, 6H); 3,91 (*d*, 2H); 4,17 (*m*, 4H); 4,5 (*s*, 1H).

5.2.2 Preparação do dietil(metil-p-toluenossulfonato)fosfonato (50)

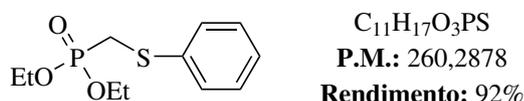
Em um balão de 500 mL, duas bocas, flambado, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o dietil(hidroximetil)fosfonato **49** (16,8 g, 100 mmol) e o diclorometano (100 mL). Resfriou-se o sistema a 0 °C e após adicionou-se a trietilamina (20 mL, 144 mmol). Agitou-se a reação por 10 minutos e após adicionou-se o cloreto de tosila (20,52 g, 108 mmol). Manteve-se a reação por 30 minutos a 0 °C e após 48 horas a t.a. Filtrou-se a reação em funil de Buchner e extraiu-se com diclorometano e água. Secou-se a fase orgânica com $MgSO_4$, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica utilizando como eluente acetato de etila e hexano em diferentes proporções. Rendimento de 61%, óleo incolor.



RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 1,32 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 6H); 2,46 (*s*, 3H); 4,08–4,22 (*m*, 4H); 4,18 (*d*, $J_{P-H} = 9,9$ Hz, 2H); 7,38 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,8 (*d*, $J = 8,3$ Hz, 2H).

5.2.3 Preparação do dietilfeniltiometilfosfonato (51)

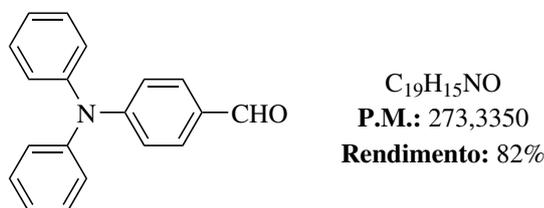
Em um balão de 100 mL, duas bocas, flambado, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o tiofenol (10 mmol) e 20 mL de etanol, após adicionou-se o KOH (0,56 g, 10 mmol). Agitou-se a reação por 10 minutos e depois adicionou-se uma solução de dietil(metil-p-toluenossulfonato)fosfonato **50** (2,9 g, 9 mmol) em 10 mL de etanol. Agitou-se a reação a temperatura ambiente *overnight*. Filtrou-se a reação lavando-a com diclorometano e evaporou-se o solvente. Extraíu-se com diclorometano e água, secou-se a fase orgânica com MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se a fase orgânica sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica utilizando como eluente acetato de etila e hexano em diferentes proporções. Rendimento de 92%, óleo levemente amarelado.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 1,3 (*t*, *J* = 7 Hz, 6H); 3,2 (*d*, *J*_{P-H} = 14 Hz, 2H); 4,06–4,21 (*m*, 4H); 7,21–7,47 (*m*, 5H).

5.2.4 Síntese do 4-(difenilamino)benzaldeído (52)

Em um balão de duas bocas de 10 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio adicionou-se 3 ml de DMF e resfriou-se o sistema a 0 °C. Em seguida, adicionou-se 2,3 ml (25 mmol) de POCl₃ gota-a-gota, em seguida adicionou-se 1,2 g (5 mmol) de trifetilamina e aqueceu-se a mistura por 5h à 45 °C. Após, a reação foi resfriada a 0 °C, neutralizada com K₂CO₃, e o sólido amarelo precipitado foi filtrado e recristalizado com etanol. Sólido amarelo, rendimento de 82%.

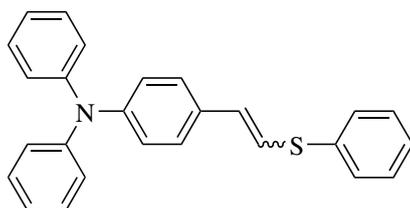


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 7,01 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,30–7,36 (*t*, *J* = 7,8 Hz, 4H); 7,15–7,18 (*m*, 6H); 7,67 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 2H); 9,7 (*s*, 1H).

5.2.5 Procedimento geral para síntese dos sulfetos vinílicos

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o dietilfeniltiometilfosfonato **51** (0,91 g, 3,5 mmol) e THF (30 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60% em óleo mineral; 0,13 g, 3,5 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 15 min. Após, adicionou-se o aldeído (3 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 H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:8:1, v/v/v). Os rendimentos e dados espectrais dos sulfetos vinílicos **PS-1** e **PS-2** estão apresentados abaixo:

5.2.5.1 N,N-difenil-4-(2-(feniltio)vinil)anilina (PS-1)



C₂₆H₂₁NS
P.M.: 379,5210
Rendimento: 93%
E/Z: 5,6/1

Sólido amarelo, P.F.: 126 °C.

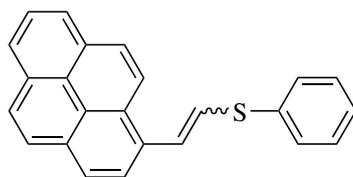
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero *E/Z*, δ (ppm): 7,52–7,43 (*m*, 2H); 7,40–7,25 (*m*, 9H); 7,18–7,04 (*m*, 8H); 6,81 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 6,76 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 6,58 (*d*, *J* = 10,7 Hz, 1H, isômero *Z*); 6,44 (*d*, *J* = 10,7 Hz, 1H, isômero *Z*).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 120,87; 123,07; 123,15; 123,54; 124,56; 124,63; 126,71; 127,02; 129,13; 129,33; 129,46; 129,82; 129,95; 130,73; 132,49; 135,90; 147,55.

I.V. (ν/cm⁻¹): 3417, 3016, 1589, 1489, 1327, 1280, 1072, 740, 686, 640.

Análise Elementar (CHN): Calculada para C₂₆H₂₁NS = C, 82,28; H, 5,58; N, 3,69. Encontrada = C, 82,18; H, 5,35; N, 3,24.

5.2.5.2 Fenil(2-(piren-1-il)vinil)sulfeto (PS-2)



$C_{24}H_{16}S$
P.M.: 336,4520
Rendimento: 89%
E/Z: 5,2/1

Sólido amarelo, **P.F.:** 112 °C.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E/Z*, δ (ppm): 8,23–8,19 (*m*, 1H); 8,13–7,89 (*m*, 7H); 7,70 (*d*, $J = 15,2$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,51–7,40 (*m*, 2H); 7,36–7,18 (*m*, 3H); 7,07 (*d*, $J = 15,2$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,81 (*d*, $J = 10,41$ Hz, 1H, isômero *Z*).

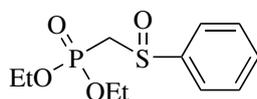
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 122,88; 123,58; 124,47; 124,96; 125,03; 125,06; 125,31; 126,02; 126,55; 127,16; 127,31; 127,39; 127,70; 127,79; 128,71; 129,17; 129,29; 130,02; 130,14; 130,88; 130,98; 131,06; 131,57; 135,34.

I.V. (ν/cm^{-1}): 3471, 3425, 3016, 1573, 1473, 1087, 941, 840, 740, 694.

Análise Elementar (CHN): Calculada para $C_{24}H_{16}S = C, 85,68; H, 4,79$. Encontrada = $C, 85,28; H, 4,57$.

5.2.6 Preparação do dietil((fenilsulfinil)metil)fosfonato (54)

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética, solubilizou-se 1,302 g de $NaIO_4$ (6,09 mmol) em uma mistura 1:2 de THF/ H_2O e a mistura foi resfriada com banho de gelo à 0 °C. Em seguida, adicionou-se a esta mistura 1,884 g de dietilfeniltiometilfosfonato **51** solubilizado em THF (10 mL). Agitou-se a reação por 93 horas, a temperatura ambiente. Após este tempo, adicionou-se H_2O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com EtOAc (2×10 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl (10 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 (hexano/acetato de etila, 3:7, v/v). Rendimento de 65%, óleo levemente amarelado.



$C_{11}H_{17}O_4PS$
P.M.: 276,2868
Rendimento: 65%

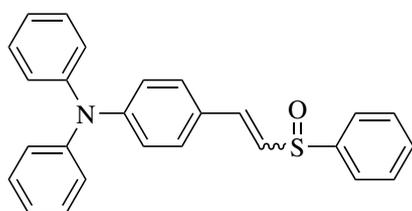
RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 7,77–7,65 (*m*, 2H); 7,60–7,51 (*m*, 3H), 4,25–4,03 (*m*, 4H), 3,5–3,22 (*m*, 2H), 1,36–1,21 (*m*, 6H).

5.2.7 Procedimento geral para síntese dos sulfóxidos vinílicos

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o 0,54 g do dietil((fenilsulfinil)metil)fosfonato **54** (1,95 mmol)

e THF (30 mL). Em seguida, adicionou-se 0,075 g de NaH (60% em óleo mineral; 1,95 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 15 min. Após, adicionou-se o aldeído (1,67 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 H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:8:1). Os rendimentos e dados espectrais dos sulfóxidos vinílicos **PSO-1** e **PSO-2** estão apresentados abaixo:

5.2.7.1 N,N-difenil-4-(2-(fenilsulfinil)vinil)anilina (PSO-1)



C₂₆H₂₁NOS
P.M.: 395,5200
Rendimento: 71%
E/Z: 7/1

Sólido amarelo, **P.F.:** 44 °C.

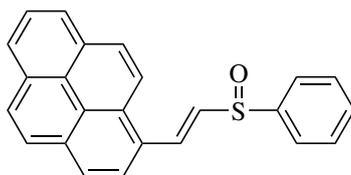
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero E/Z, δ (ppm): 7,69–7,65 (*m*, 2H); 7,52–7,44 (*m*, 3H); 7,32–7,24 (*m*, 7H); 7,15–6,96 (*m*, 8H); 6,67 (*d*, *J* = 15,5 Hz, 1H, isômero *E*); 6,29 (*d*, *J* = 10,6 Hz, 1H, isômero *Z*).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 121,22; 124,02; 124,40; 125,01; 125,64; 127,47; 129,22; 129,57; 129,82; 133,02; 141,52; 142,28; 146,66; 150,75.

I.V. (ν/cm⁻¹): 3448, 3032, 1589, 1489, 1327, 1280, 1080, 1033, 748, 694.

(ESI-MS) *m/z*: [M+H]⁺ Calculado para C₂₆H₂₁NOS: 396,1417. Encontrado: 396,1445.

5.2.7.2 (E)-1-(2-(fenilsulfinil)vinil)pireno (PSO-2)



C₂₄H₁₆OS
P.M.: 352,4510
Rendimento: 68%
E/Z: Somente isômero *E*

Sólido amarelo, **P.F.:** 183 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero E, δ (ppm): 8,42 (*d*, *J* = 15,1 Hz, 1H, isômero *E*); 8,39 (*d*, 1H); 8,16–7,93 (*m*, 8H); 7,77 (*d*, 2H); 7,55–7,47 (*m*, 3H); 7,04 (*d*, *J* = 15,1 Hz, 1H, isômero *E*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 122,35; 124,28; 124,57; 124,88; 125,74; 125,93; 126,28; 127,22; 127,51; 128,41; 128,58; 129,18; 129,57; 130,68; 131,23; 131,29; 132,30; 133,36; 135,11; 144,09.

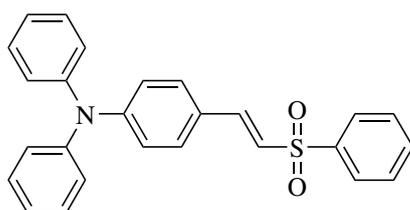
I.V. (ν/cm^{-1}): 3441, 3047, 1597, 1087, 1049, 941, 848, 709.

Análise Elementar (CHN): Calculada para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{OS}$: C, 81,79; H, 4,58. Encontrada: C, 80,99; H, 5,08.

5.2.8 Procedimento geral para síntese das sulfonas vinílicas

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°C e, em seguida, adicionou-se *m*CPBA (50%; 3 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à 0°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 (10 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução de NaHCO_3 (5%, 20 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (hexano/acetato de etila, 8:2, v/v). Os rendimentos e dados espectrais das sulfonas vinílicas **PSO2-1** e **PSO2-1** estão apresentados abaixo:

5.2.8.1 (E)-N,N-difenil-4-(2-(fenilsulfonil)vinil)anilina (PSO2-1)



$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$
P.M.: 411,5190
Rendimento: 78%
E/Z: Somente isômero *E*

Sólido Amarelo; **P.F.:** 161°C .

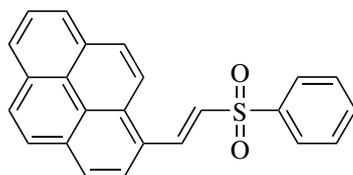
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 7,93–7,90 (*m*, 2H), 7,61–7,49 (*m*, 4H); 7,31–7,24 (*m*, 6H); 7,10–7,07 (*m*, 6H); 6,96 (*d*, $J = 8,7\text{ Hz}$, 2H); 6,66 (*d*, $J = 15,3\text{ Hz}$, 1H, isômero *E*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 121,21; 124,02; 124,40; 125,01; 125,63; 127,47; 129,22; 129,57; 129,82; 133,01; 141,53; 142,28; 146,66; 150,75.

I.V. (ν/cm^{-1}): 3448, 3047, 1581, 1489, 1334, 1303, 1141, 1080, 702, 617, 501.

(ESI-MS) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$: 412,1366. Encontrado: 412,1385.

5.2.8.2 (E)-1-(2-(fenilsulfonil)vinil)pireno (PSO2-2)



$C_{24}H_{16}O_2S$
P.M.: 368,4500
Rendimento: 68%
E/Z: Somente isômero *E*

Sólido amarelo, **P.F.:** 190 °C.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 8,75 (*d*, $J = 15,1$ Hz, 1H, isômero *E*); 8,36 (*d*, 1H); 8,20–7,96 (*m*, 10H); 7,64–7,52 (*m*, 3H); 7,08 (*d*, $J = 15,1$ Hz, 1H, isômero *E*).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 121,91; 124,37; 124,78; 124,91; 125,66; 126,16; 126,34; 126,44; 127,18; 127,78; 128,73; 129,09; 129,43; 130,07; 130,52; 131,19; 133,26; 133,39; 139,19; 141,00.

I.V. (ν/cm^{-1}): 3417, 2916, 1597, 1319, 1149, 1080, 840, 578.

(ESI-MS) m/z: $[M+H]^+$ Calculado para $C_{24}H_{16}O_2S$: 369,0944. Encontrado: 369,0960.

5.2.9 Preparação da difenilfosfina (55)

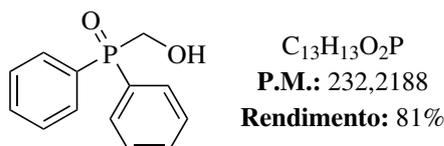
Procedimento adaptado da literatura.¹²² Em um balão de 500 mL, duas bocas, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (200 mL) e Li^0 (2,93 g; 425 mmol), em pequenos pedaços. A esta suspensão, adicionou-se a trifenilfosfina (50 g; 190 mmol). Após aproximadamente 15 min 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 H_2O (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 $MgSO_4$. 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.

5.2.10 Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (56)

Em um balão de 100 mL, de duas bocas, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se difenilfosfina **55** (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 H_2O_2 (30%, aproximadamente 10 mL)

¹²²Rohlík, Z. et al. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409–2423.

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. Extraiu-se a reação com acetato de etila (3×60 mL), lavou-se a fase orgânica com água (2×60 mL) e solução saturada de NH_4Cl (60 mL). A fase orgânica foi seca sob MgSO_4 , filtrada e o solvente evaporado em rotaevaporador, sob pressão. O sólido obtido foi triturado com solução 1:1 de acetato de etila e hexano. Rendimento de 81%.



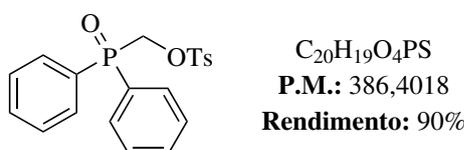
Sólido branco, **P.F.:** 136–137 °C (Literatura 136–137 °C).¹²³

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 4,40 (s, 2H); 5,82 (s, 1H); 7,42–7,50 (m, 6H); 7,72–7,77 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 60,9; 128,4; 130,4; 131,9.

5.2.11 Preparação do (difenilfosfinoil)metil-p-toluenosulfonato (57)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metanol **56** (4,64 g; 20 mmol) e CH_2Cl_2 (50 mL), e a 0 °C adicionou-se, com seringa, Et_3N (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 tosilato (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 CH_2Cl_2 (50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4 , 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%.



¹²³Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 724–729.

Sólido branco, **P.F.:** 124–125 °C (Literatura: 124–126 °C).¹²⁴

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).

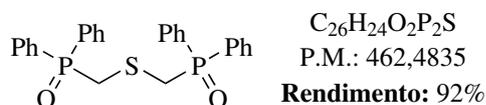
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 21,5; 64,6; 127,9; 128,6; 128,8; 129,8; 130,9; 131,3; 132,7; 145,4.

5.2.12 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.

5.2.13 Preparação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto (58)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil p-toluenosulfonato **57** (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 × 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com H₂O (2 × 100 mL) e com solução saturada de NaCl (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%.



Sólido branco, **P.F.:** 149–152 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 3,59 (*d*, $J_{P-H} = 6,2$ Hz, 4H); 7,41–7,53 (*m*, 12H); 7,70–7,79 (*m*, 8H).

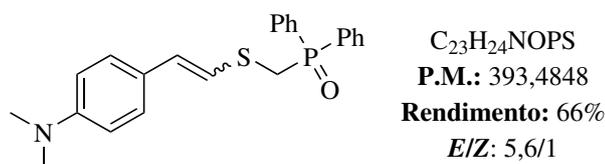
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 29,8 (*d*, $J_{P-C} = 69,4$ Hz); 128,5 (*d*, $J_{P-C} = 11,6$ Hz); 131,0 (*d*, $J_{P-C} = 9,7$ Hz); 131,4 (*d*, $J_{P-C} = 100,1$ Hz); 132,0 (*d*, $J_{P-C} = 1,5$ Hz).

¹²⁴Wegener, W. Z. Chem. **1971**, *11*, 262–262.

5.2.14 Procedimento geral para síntese dos vinílicos intermediários

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto **58** (1,40 g, 3 mmol) e THF (30 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60% em óleo mineral; 0,28 g, 6 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 10 min. Após, adicionou-se o aldeído (2 mmol), mantendo-se o sistema reacional sob agitação magnética e a temperatura ambiente por 5 horas. Passado este tempo, adicionou-se H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:6:3, v/v/v). Os rendimentos e dados dos intermediários **PPO-1** e **PPO-2** estão apresentados abaixo:

5.2.14.1 (difenilfosfinoil)metil(4-(dimetilamino)stiril) sulfeto (PPO-1)

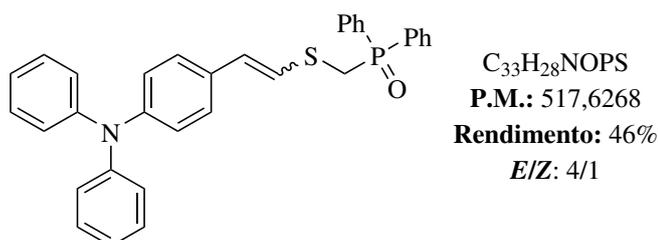


Sólido bege.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 2,94 (*s*, 6H); 3,49 (*d*, 2H); 6,39 (*d*, *J* = 15,3 Hz, 1H, isômero *E*); 6,45 (*d*, *J* = 15,3 Hz, 1H, isômero *E*); 6,67 (*d*, 2H); 7,09 (*d*, 2H); 7,08–7,55 (*m*, 6H); 7,79–7,84 (*m*, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 149,5; 132,2; 132,1; 132,1; 131,7; 131,4; 131,3; 129,9; 128,6; 128,4; 127,1; 112,8; 40,8; 32,5; 31,9.

5.2.14.2 (difenilfosfinoil)metil(4-(difenilamino)stiril) sulfeto (PPO-2)



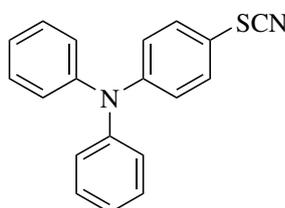
Sólido bege.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 3,55 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H); 6,48 (*d*, $J = 15,3$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,57 (*d*, $J = 15,3$ Hz, 1H, *E*); 6,95–7,12 (*m*, 8H); 7,22–7,29 (*m*, 6H); 7,46–7,58 (*m*, 6H); 7,79–7,88 (*m*, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 147,5; 147,2; 132,30; 132,3; 132,1; 131,4; 131,3; 131,1; 130,6; 130,1; 129,7; 129,7; 129,3; 128,8; 128,7; 128,7; 128,6; 126,8; 124,6; 124,4; 123,5; 123,0; 122,9; 121,5; 121,5; 32,2; 31,5.

5.2.15 Síntese da *N,N*-difetil-4-tiocianatoanilina (**60**)

Em um balão de duas bocas de 250 mL, equipado com agitação magnética, adicionou-se trifetilamina (4,9 g, 20 mmol), NH_4CN (1,75 g, 23 mmol) e metanol (150 mL). Em seguida, adicionou-se Oxone[®] (14 g, 23 mmol), em pequenas porções, e manteve-se o sistema reacional sob vigorosa agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 1 hora. Após, filtrou-se a reação em um funil de Büchner e evaporou-se o metanol. Sólido obtido, adicionou-se H_2O (100 mL), e extraiu-se a mistura com CH_2Cl_2 (2×100 mL), lavando-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4 e filtrou-se. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em coluna de sílica (hexano/acetato de etila, 99:1, v/v). Rendimento de 73%.



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$
P.M.: 302,3950
Rendimento: 73%

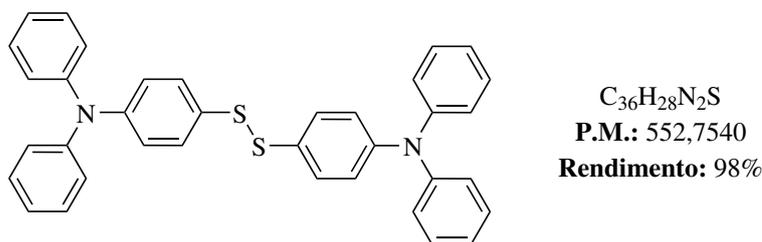
Sólido branco.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm): 6,95 (*d*, $J = 7,4$ Hz, 2H); 7,02 (*t*, 2H); 7,06–7,14 (*m*, 6H); 7,24 (*t*, 4H).

5.2.16 Síntese do 4,4'-dissulfeto de (*N,N*-difetil-anilina) (**61**)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, se adicionou tiocianato **60** (3,02 g, 10 mmol) e uma mistura 1:1 de MeOH/THF (50 mL). Em seguida, adicionou-se NaBH_4 (0,45 g, 12 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob vigorosa agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 2 horas. Após, evaporou-se o solvente e o resíduo obtido foi tratado com H_2O (100 mL) e extraído com CH_2Cl_2 (2×30 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de NaCl (20 mL), seca sob

MgSO₄ e filtrada. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em coluna de sílica (hexano). Rendimento de 98%.

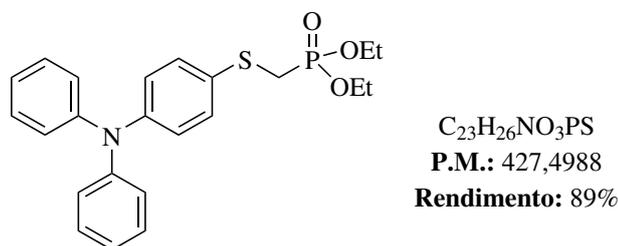


Sólido amarelo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 6,95 (*t*, 4H); 7,07 (*m*, 8H); 7,14 (*d*, 2H); 7,17 (*d*, 2H); 7,25 (*m*, 8H); 7,36 (*t*, 4H).

5.2.17 Síntese do dietil metiltio((4-difenilamino)fenil)fosfonato (PSI)

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, se adicionou o dissulfeto **61** (2,72 g, 4,9 mmol), o fosfonato **50** (3,06 g, 9,5 mmol) e uma mistura 1:1 de MeOH/THF (50 mL). Em seguida, adicionou-se NaBH₄ (0,19 g, 4,9 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob vigorosa agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 5 horas. Após, evaporou-se o solvente e o resíduo obtido foi tratado com H₂O (100 mL) e extraído com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de NH₄Cl (30 mL), seca sob MgSO₄ e filtrada. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em coluna de sílica (hexano: resíduo de M.P.; hexano/acetano de etila (1:1): produto). Rendimento de 89%.



Óleo amarelo.

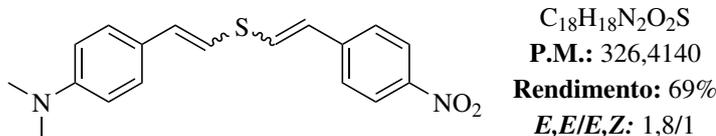
RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 1,32 (*t*, 6H); 3,13 (*d*, 2H); 4,14 (*quin*, 4H); 6,96–7,09 (*m*, 8H); 7,24 (*t*, 4H); 7,34 (*d*, 2H).

RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 147,5; 147,4; 132,2; 129,3; 127,8; 127,7; 124,6; 123,7; 123,3; 62,6; 30,6; 29,2; 16,4.

5.2.18 Procedimento geral para síntese dos corantes nitrados (NO₂)

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o fosfinóxido (**PPO-1** ou **PPO-2**) (0,4 mmol) ou o fosfonato **PSI** (0,4 mmol) e THF (10–15 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60% em óleo mineral; 15 mg, 1 eq.) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 15 min. Após, adicionou-se o *p*-nitrobenzaldeído **62** (75 mg, 0,5 mmol), mantendo-se o sistema reacional sob agitação magnética, a temperatura ambiente, por 2 horas. Passado este tempo, adicionou-se H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:8:1, v/v/v). Os rendimentos e dados espectrais dos sulfetos vinílicos **PNO2-1**, **PNO2-2**, **PSNO2** estão apresentados abaixo:

5.2.18.1 N,N-dimetil-4-(2-((4-nitrostiril)tio)vinil)anilina (**PNO2-1**)

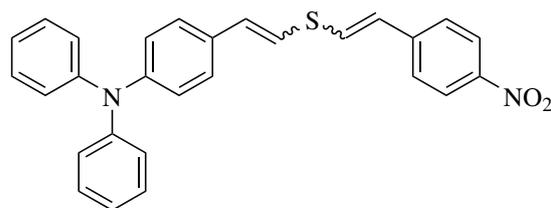


Sólido alaranjado, **P.F.:** 133 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 2,99 (*s*, 6H); 6,51–6,59 (*m*, 2H); 6,64–6,71 (*m*, 2H); 6,81 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 7,10 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 7,24 (*d*, 1H); 7,30 (*d*, 1H); 7,39 (*d*, 1H); 7,59 (*d*, 1H); 8,14 (*d*, 1H); 8,21 (*d*, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 146,2; 143,2; 143,1; 136,5; 133,8; 131,9; 130,8; 130,25; 129,1; 127,6; 127,3; 125,9; 125,8; 124,4; 124,2; 123,7; 123,4; 112,9; 112,4; 112,3; 40,4.

5.2.18.2 4-(2-((4-nitrostiril)tio)vinil)-N,N-difenilanilina (**PNO2-2**)



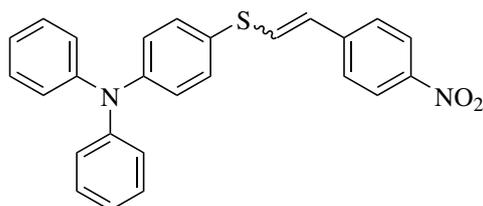
$C_{28}H_{22}N_2O_2S$
P.M.: 450,5560
Rendimento: 73%
E,E/E,Z: 1,9/1

Sólido alaranjado, P.F.: 129–132 °C.

RMN 1H (600 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 6,59 (*d*, $J = 15,4$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,62–6,75 (*m*, 2H); 6,78 (*d*, $J = 15,4$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,98–7,13 (*m*, 8H); 7,18–7,30 (*m*, 6H); 7,41 (*d*, 2H); 8,15 (*d*, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 148,0; 147,4; 142,9; 134,3; 132,0; 130,7; 129,9; 129,8; 129,3; 129,1; 127,2; 127,0; 126,0; 125,9; 125,3; 124,8; 124,8; 124,7; 124,2; 124,1; 123,7; 123,4; 123,3; 123,2; 123,1; 122,6; 119,8; 116,9.

5.2.18.3 4-((4-nitrostiril)tio)-N,N-difenilaminina (PSNO2)



$C_{26}H_{20}N_2O_2S$
P.M.: 424,5180
Rendimento: 62%
E/Z: 1/1

Sólido alaranjado.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 6,50 (*d*, $J = 16,2$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,01–7,14 (*m*, 9H); 7,24–7,29 (*m*, 6H); 7,63(*d*, 2H); 8,22 (*d*, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 148,5; 148,3; 147,2; 147,1; 143,1; 143,0; 134,0; 133,4; 132,8; 132,4; 129,5; 129,4; 129,1; 126,6; 125,9; 125,0; 125,0; 124,9; 124,2; 123,9; 123,8; 123,7; 123,6; 123,4; 123,2.

5.2.19 Procedimento geral para síntese dos corantes carbonílicos (CHO)

Etapa I – Reação de HWE:

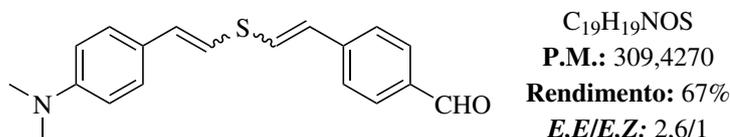
Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o fosfinóxido (**PPO-1** ou **PPO-2**) (1,1 mmol) ou o fosfonato **PSI** (1,1 mmol) e THF (10–15 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60% em óleo mineral; 88 mg, 2,2 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 15 min. Após, adicionou-se 4-(dietóximetil) benzaldeído **63** (0,21 g,

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 H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e armazenou-se o produto obtido.

Etapa II – Desproteção:

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o produto bruto obtido na reação anterior e CHCl₃ (30 mL). Em seguida, adicionou-se, lentamente, 1 mL de ácido trifluoroacético e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 10 horas. Após, adicionou-se H₂O (20 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano 1:9, v/v). Os rendimentos e dados espectrais dos sulfetos vinílicos **PCHO-1**, **PCHO-2** e **PSCHO** estão apresentados abaixo:

5.2.19.1 4-(2-((4-(dimetilamino)stiril)tio)vinil)benzaldeído (PCHO-1)

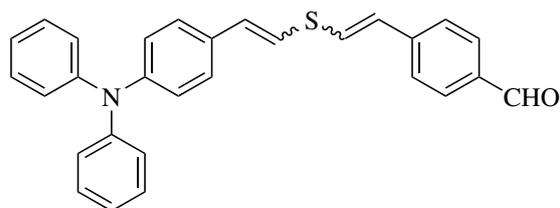


Sólido amarelo, P.F.: 102 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 2,97 (*s*, 6H); 6,50–6,62 (*m*, 2H); 6,62–6,73 (*m*, 2H); 6,78 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 7,05 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1H, isômero *E*); 7,23 (*d*, 1H); 7,27 (*d*, 1H); 7,42 (*d*, 2H); 7,78 (*d*, 1H); 7,86 (*d*, 1H); 9,94 (*d*, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 191,51; 150,53; 142,81; 135,71; 134,83; 133,31; 130,43; 130,27; 129,79; 129,15; 129,09; 127,51; 127,28; 125,98; 125,87; 124,58; 113,70; 112,34; 40,34.

5.2.19.2 4-(2-((4-(difenilamino)stiril)tio)vinil)benzaldeído (PCHO-2)



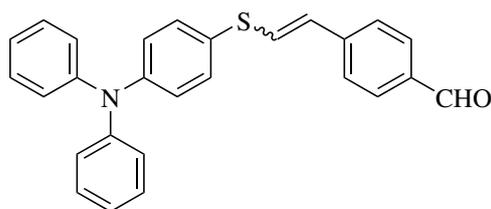
$C_{29}H_{23}NOS$
P.M.: 433,5690
Rendimento: 59%
E,E/E,Z: 11,5/1

Sólido amarelo, **P.F.:** 114 °C.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 6,61 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômeros *E*); 6,69 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,75 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,98–7,12 (*m*, 9H); 7,19–7,28 (*m*, 6H); 7,44 (*d*, 2H); 7,80 (*d*, 2H); 9,95 (*s*, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 191,3; 147,4; 133,5; 130,3; 130,1; 129,4; 129,3; 128,1; 127,1; 126,8; 126,0; 124,8; 124,7; 123,3; 123,2; 117,7.

5.2.19.3 4-(2-((4-(difenilamino)fenil)tio)vinil)benzaldeído (PSCHO)



$C_{27}H_{21}NOS$
P.M.: 407,5310
Rendimento: 66%
E/Z: 12,4/1

Óleo amarelo, **P.F.:** Óleo. **RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm):** 6,68 (*d*, $J = 15,3$, 1H, *E*); 6,95–7,17 (*m*, 9H); 7,18–7,29 (*m*, 6H); 7,39 (*d*, 2H); 7,78 (*d*, 2H); 9,98 (*s*, 1H). **RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm):** 191,6; 148,2; 148,1; 147,2; 142,6; 134,8; 133,1; 132,5; 132,2; 130,9; 130,2; 129,8; 129,4; 129,0; 126,5; 126,1; 124,9; 124,4; 123,6.

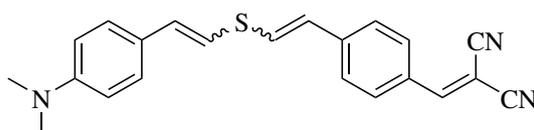
5.2.20 Procedimento geral para síntese via reação de Knoevenagel

Procedimento I:

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o aldeído (**PCHO-1**, **PCHO-2** ou **PSCHO**) (0,32 mmol), malononitrila (33 mg, 0,5 mmol) e CH_2Cl_2 (15 mL). Em seguida, adicionou-se 3–4 gotas de trietilamina e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 5 horas. Após, extraiu-se a mistura reacional com CH_2Cl_2 (2×30 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 1:9, v/v). **Nota:** caso

necessário, a malononitrila pode ser removida por lavagem com água quente. Os rendimentos e dados espectrais dos cortantes **PCN-1**, **PCN-2** e **PSCN** estão apresentados abaixo:

5.2.20.1 2-(4-(2-((4-(dimetilamino)stiril)tio)vinil)benzilideno)malononitrila (**PCN-1**)



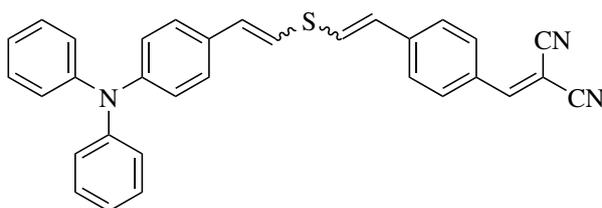
$C_{22}H_{19}N_3S$
P.M.: 357,4750
Rendimento: 81%
E,E/E,Z: 4,1/1

Sólido marrom, **P.F.:** 119 °C.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 2,98 (*s*, 6H); 6,54 (*d*, $J = 15,3$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,63–6,70 (*m*, 2H); 6,79 (*d*, $J = 15,3$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,13 (*d*, $J = 15,3$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,28 (*d*, 2H); 7,38 (*d*, 2H); 7,60 (*s*, 1H); 7,78 (*d*, 1H); 7,81 (*d*, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 158,7; 150,6; 143,2; 136,5; 131,6; 131,3; 131,0; 129,4; 129,2; 127,6; 127,3; 126,3; 124,8; 124,2; 116,3; 114,2; 113,1; 112,9; 112,3; 112,2; 80,5; 40,3.

5.2.20.2 2-(4-(2-((4-(difenilamino)stiril)tio)vinil)benzilideno)malononitrila (**PCN-2**)



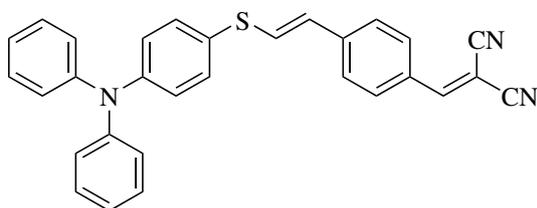
$C_{32}H_{23}N_3S$
P.M.: 481,6170
Rendimento: 84%
E,E/E,Z: 11/1

Sólido alaranjado, **P.F.:** 112 °C.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 6,60 (*d*, $J = 15,4$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,73 (*d*, $J = 15,4$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,82 (*d*, $J = 15,4$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,03–7,17 (*m*, 9H); 7,25–7,33 (*m*, 6H); 7,46 (*d*, 2H); 7,69 (*s*, 1H); 7,88 (*d*, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 158,6; 148,0; 147,3; 142,9; 134,3; 131,5; 130,2; 129,8; 129,4; 129,4; 129,3; 127,2; 126,4; 125,7; 124,8; 124,7; 123,4; 123,0; 116,9; 114,1; 112,9; 80,9.

5.2.20.3 (E)-2-(4-(2-((4-(difenilamino)fenil)tio)vinil)benzilideno) malononitri-la (PSCN)



$C_{30}H_{21}N_3S$
P.M.: 455,5790
Rendimento: 77%
E/Z: Somente isômero *E*

Sólido amarelo, **P.F.:** 146 °C.

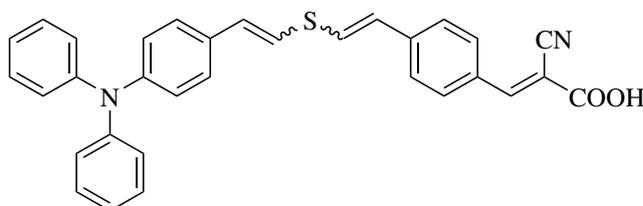
RMN 1H (600 MHz, $CDCl_3$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm): 6,48 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,03–7,14 (*m*, 8H); 7,17 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,24–7,33 (*m*, 6H); 7,39 (*d*, 2H); 7,65 (*s*, 1H); 7,83 (*d*, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ (ppm): 158,7; 148,6; 147,2; 143,1; 133,4; 133,3; 131,5; 129,5; 129,3; 126,4; 125,4; 125,1; 123,9; 123,8; 123,2; 114,1; 113,0; 80,8.

Procedimento II:

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o aldeído **PCHO-2** (100 mg, 0,23 mmol), ácido cianoacético (39 mg, 0,46 mmol) e uma mistura 1:1 de $CHCl_3/MeCN$ (10 mL). Em seguida, adicionou-se 3–4 gotas de piperidina, mantendo-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura de refluxo por cerca de 18 horas. Após, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH_2Cl_2 /hexano/acetato 1:8:1, v/v/v). O rendimento e dados espectrais do cortante **PCOOH** são apresentados a seguir:

5.2.20.4 Ácido 2-ciano-3-(4-(2-((4-(difenilamino)stiril)tio)vinil)fenil) acrílico (PCOOH)



$C_{32}H_{24}N_2O_2S$
P.M.: 500,6160
Rendimento: 68%
E,E/E,Z: 5,6/1

Sólido alaranjado, **P.F.:** 140 °C **RMN 1H (600 MHz, $DMSO-d_6$, TMS), Isômero *E*, δ (ppm):** 6,72 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,76 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 6,92 (*d*, 2H); 6,96–7,09 (*m*, 6H); 7,14 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,27–7,35 (*m*, 4H); 7,42 (*d*, 2H); 7,53 (*d*, $J = 15,5$ Hz, 1H, isômero *E*); 7,62 (*s*, 2H); 7,94 (*d*, 2H), 8,14 (*s*, 1H).

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS), δ (ppm): 164,1; 151,2; 147,4; 147,2; 140,6; 131,2; 131,0; 130,9; 130,2; 130,1; 130,0; 127,9; 127,8; 127,6; 126,7; 126,6; 124,7; 124,6; 123,9; 123,8; 123,4; 119,7; 118,2.

Capítulo 6

Espectros Seleccionados e Dados Adicionais

Nesta seção serão apresentados os espectros seleccionados para os materiais de partida mais relevantes e para os produtos finais, além das imagens e tabelas adicionais referentes aos cálculos teóricos.

Figura 30 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PS-1**, em CDCl_3 .

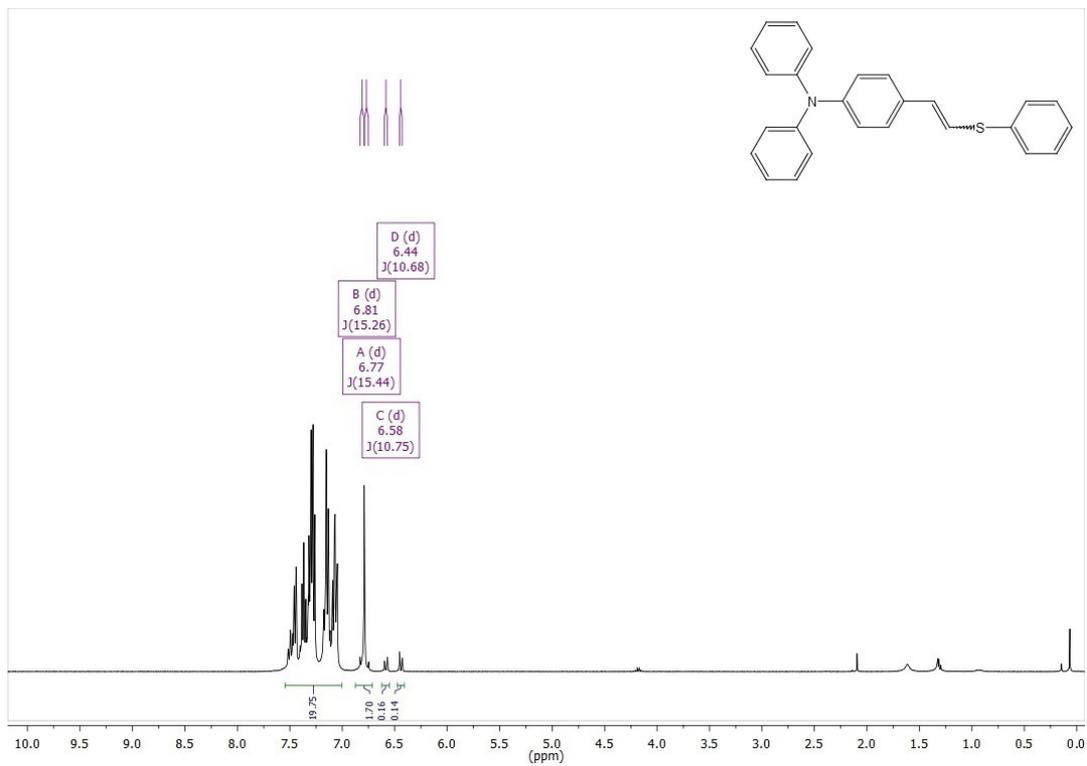


Figura 31 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PS-1**, em CDCl_3 .

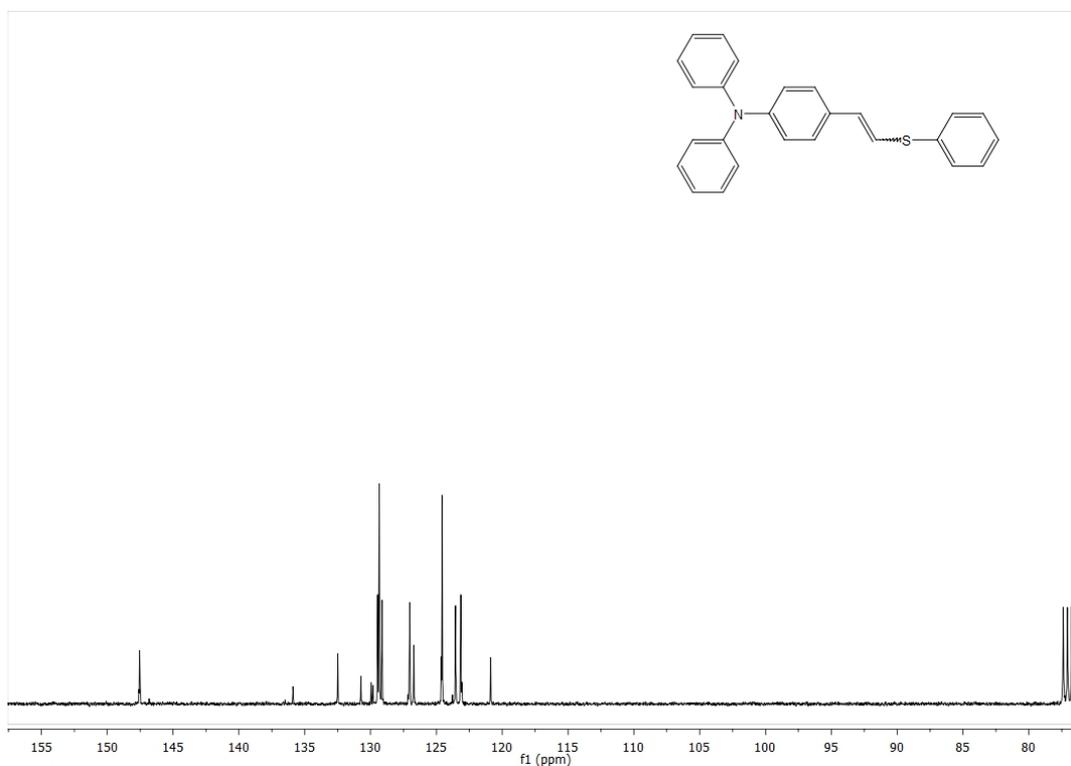


Figura 32 – Espectro de IV do sulfeto PS-1.

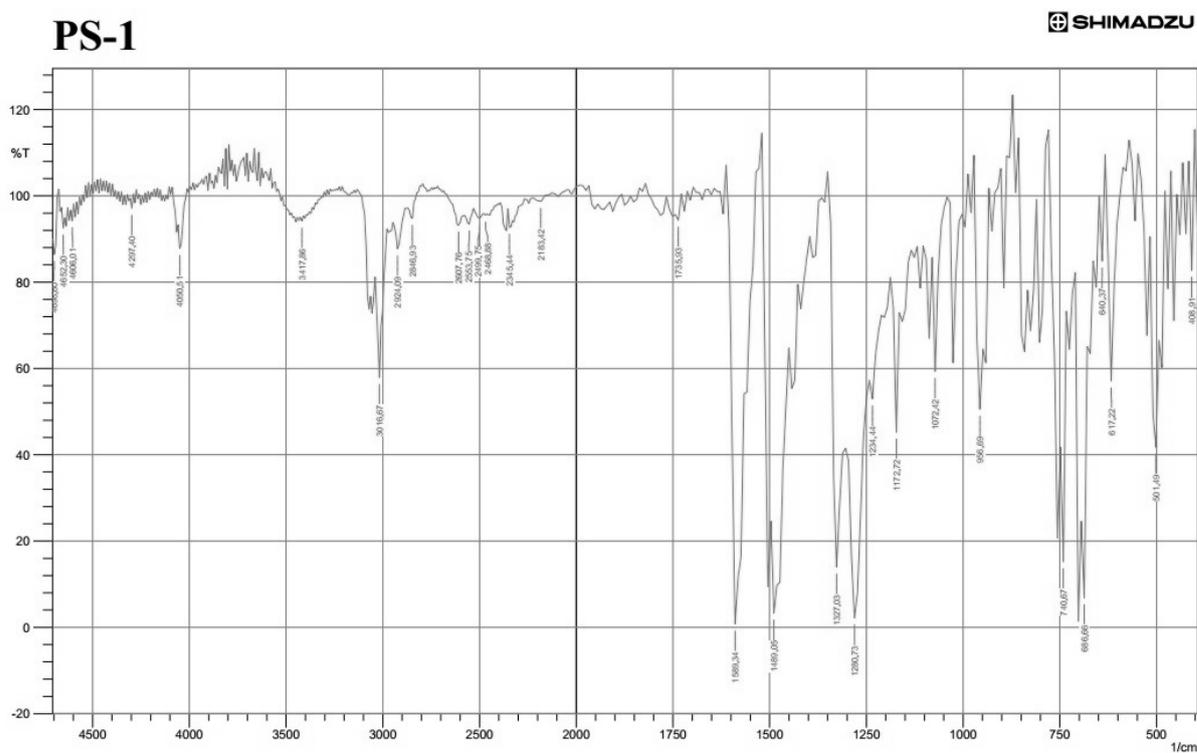


Figura 33 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do sulfeto PS-2, em CDCl₃.

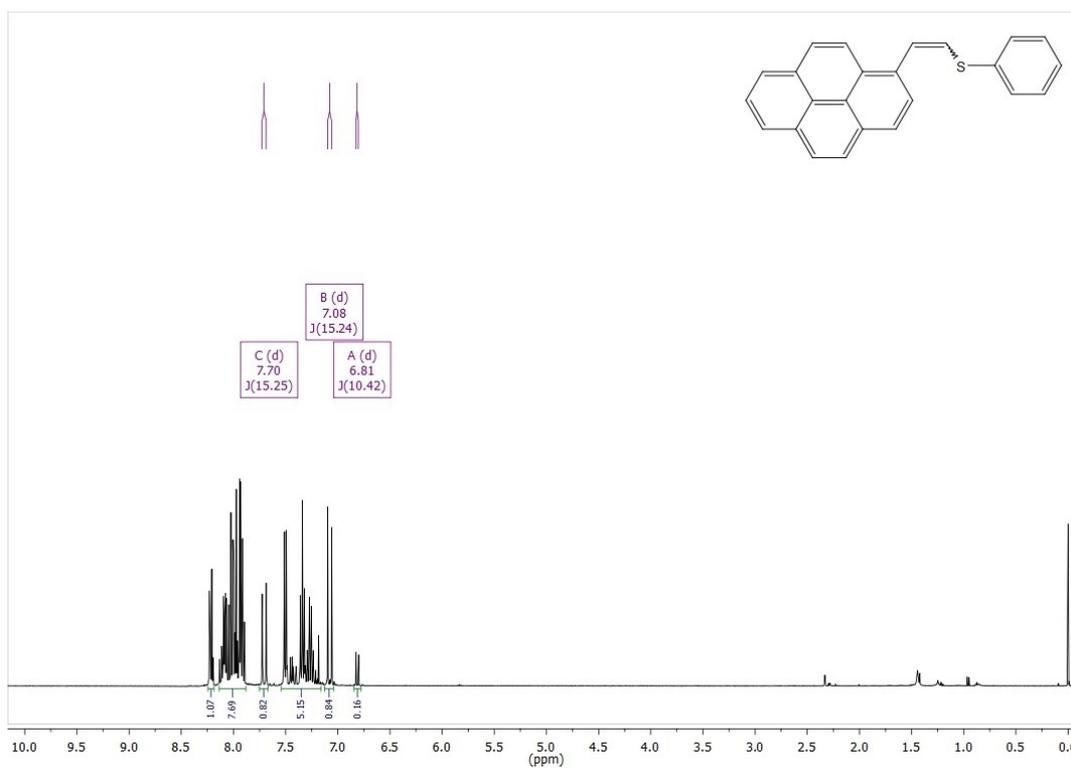


Figura 34 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PS-2**, em CDCl_3 .

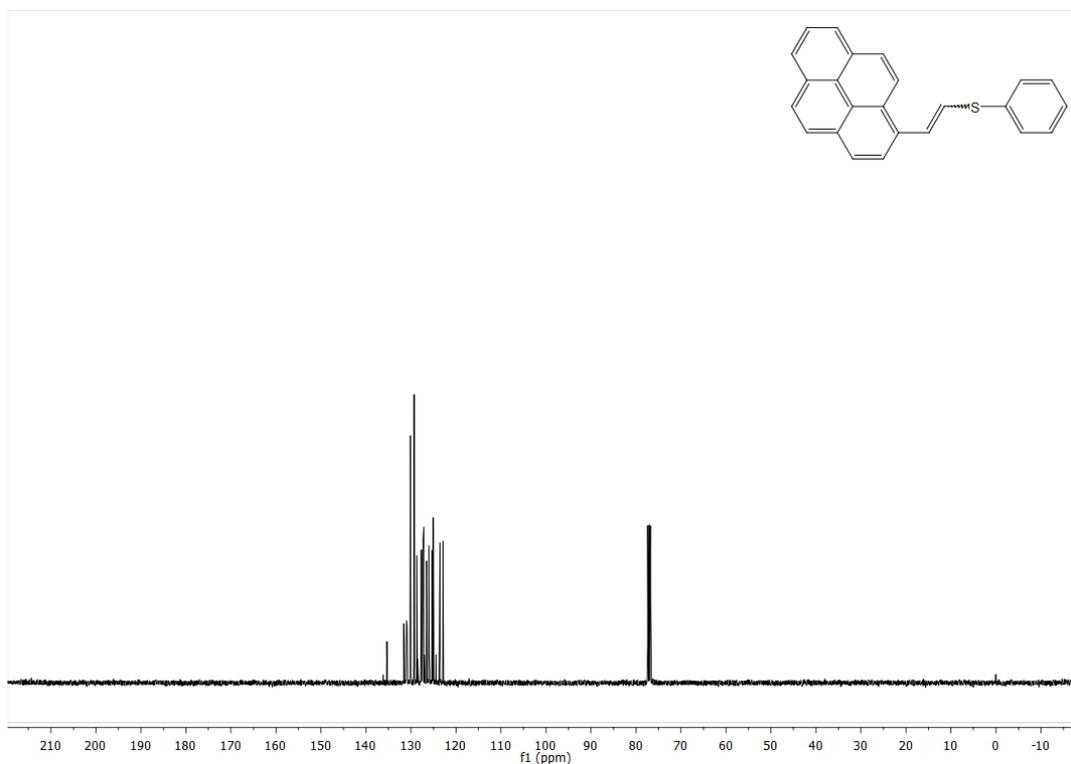


Figura 35 – Espectro de IV do sulfeto **PS-2**.

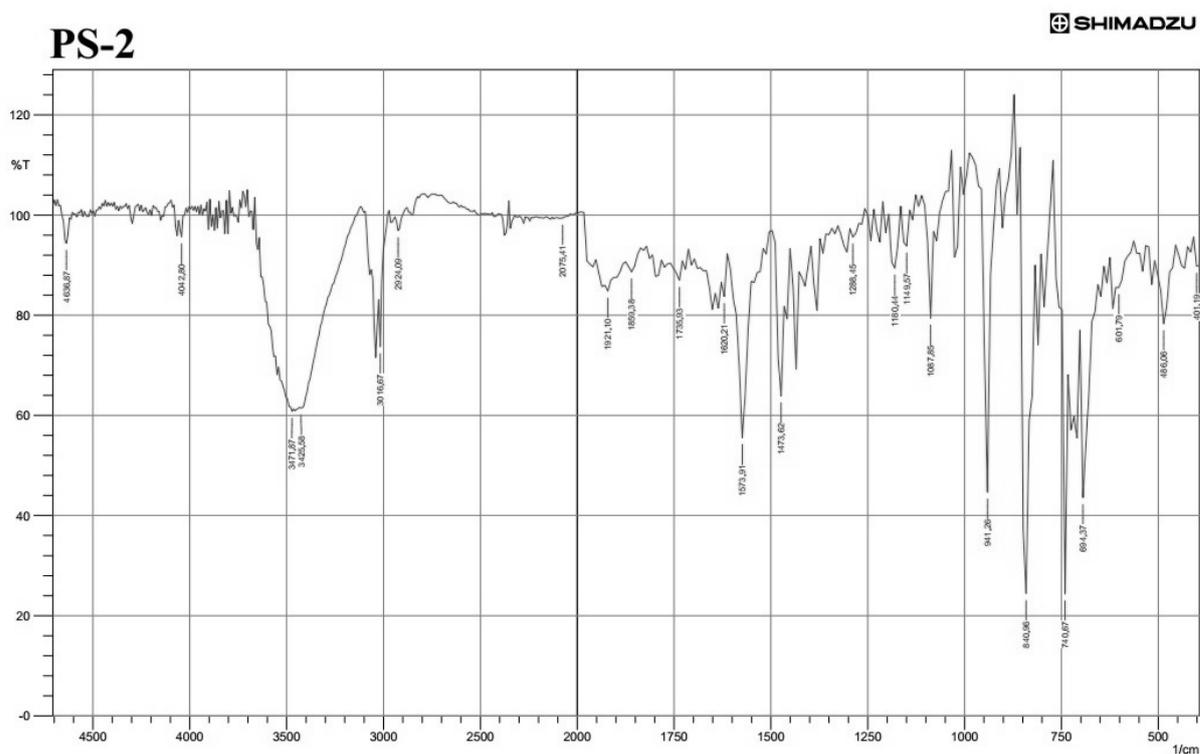


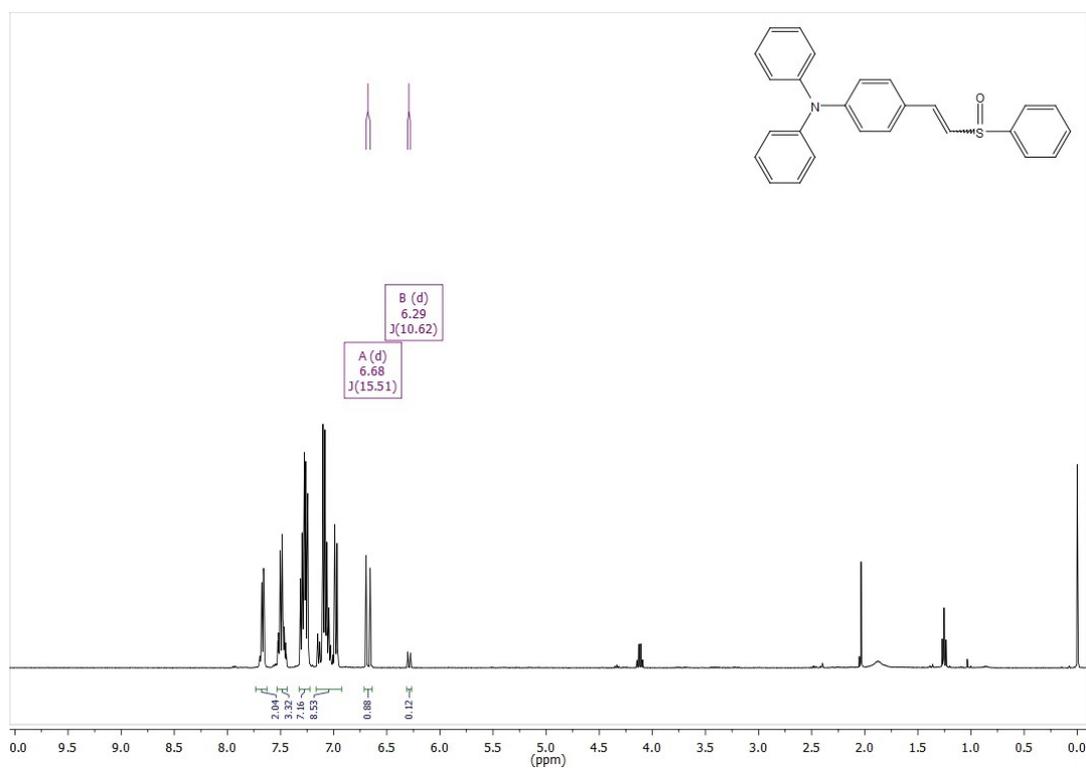
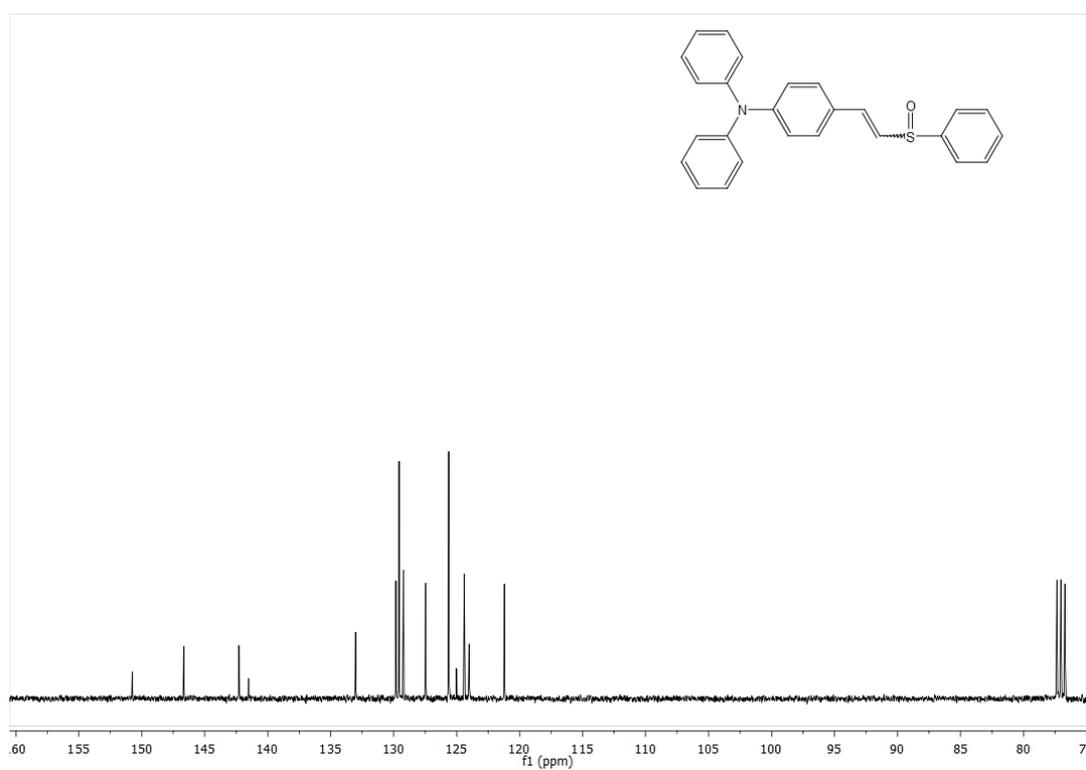
Figura 36 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfóxido **PSO-1**, em CDCl_3 .**Figura 37** – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfóxido **PSO-1**, em CDCl_3 .

Figura 38 – Espectro de IV do sulfeto PSO-1.

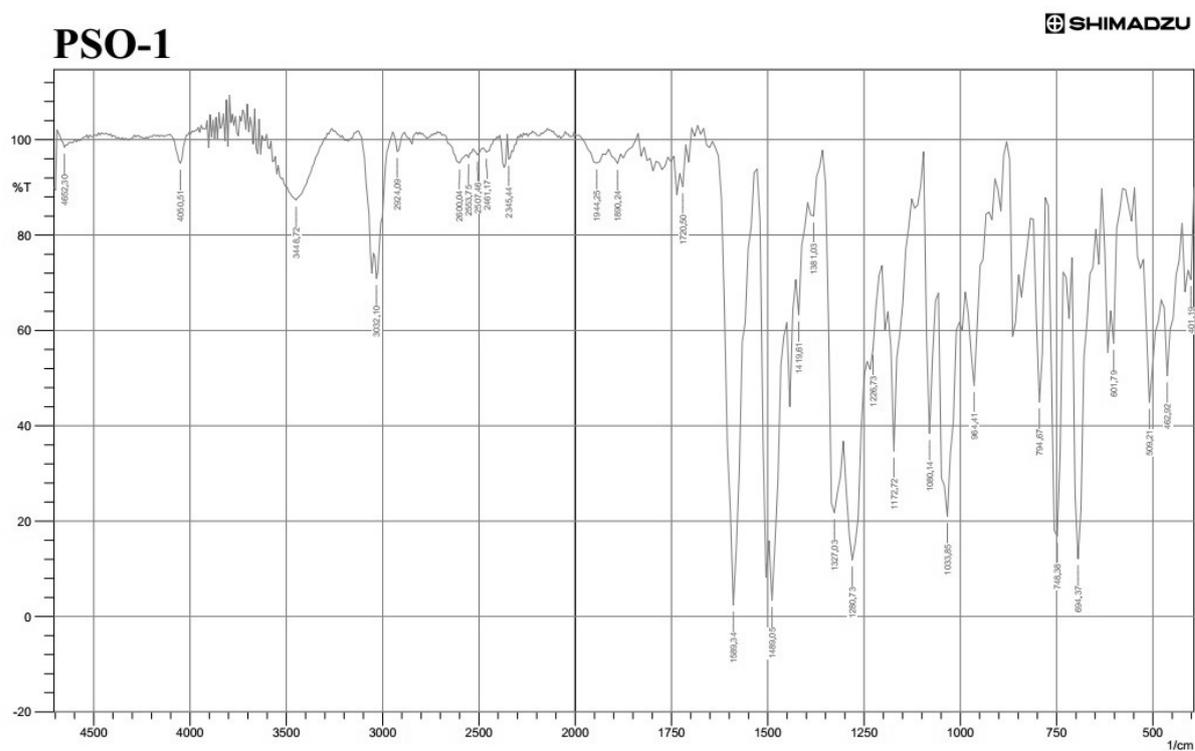


Figura 39 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do sulfeto PSO-2, em CDCl₃.

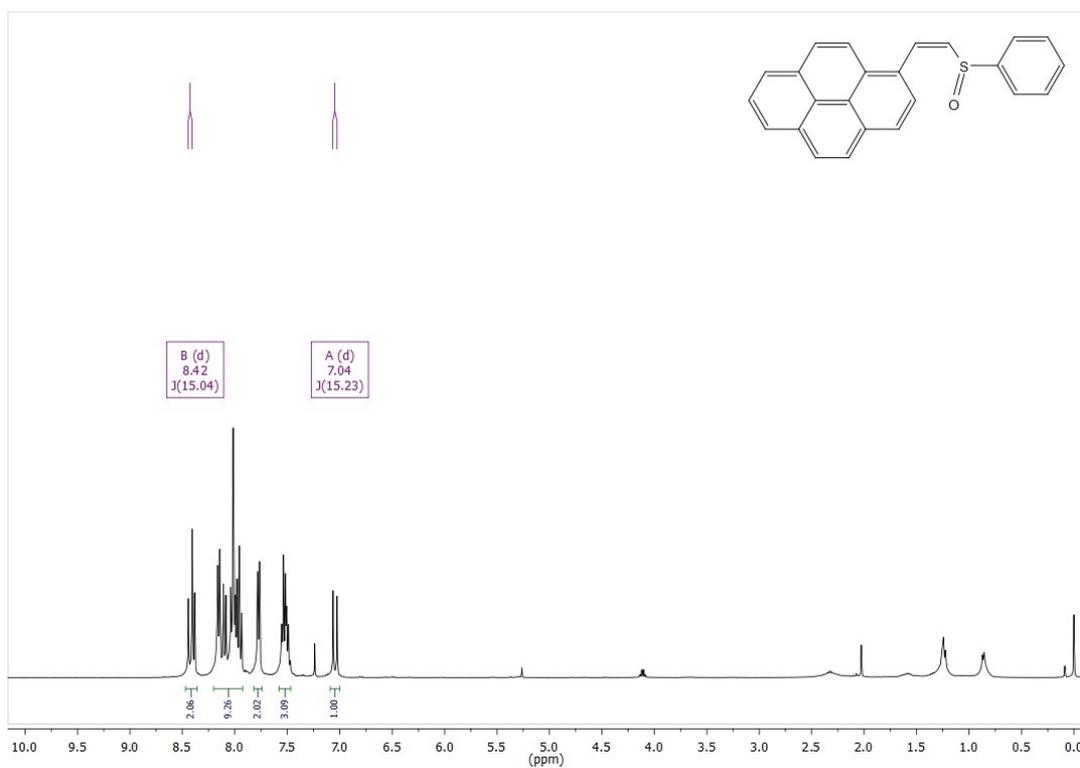


Figura 40 – Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do sulfeto **PSO-2**, em CDCl₃.

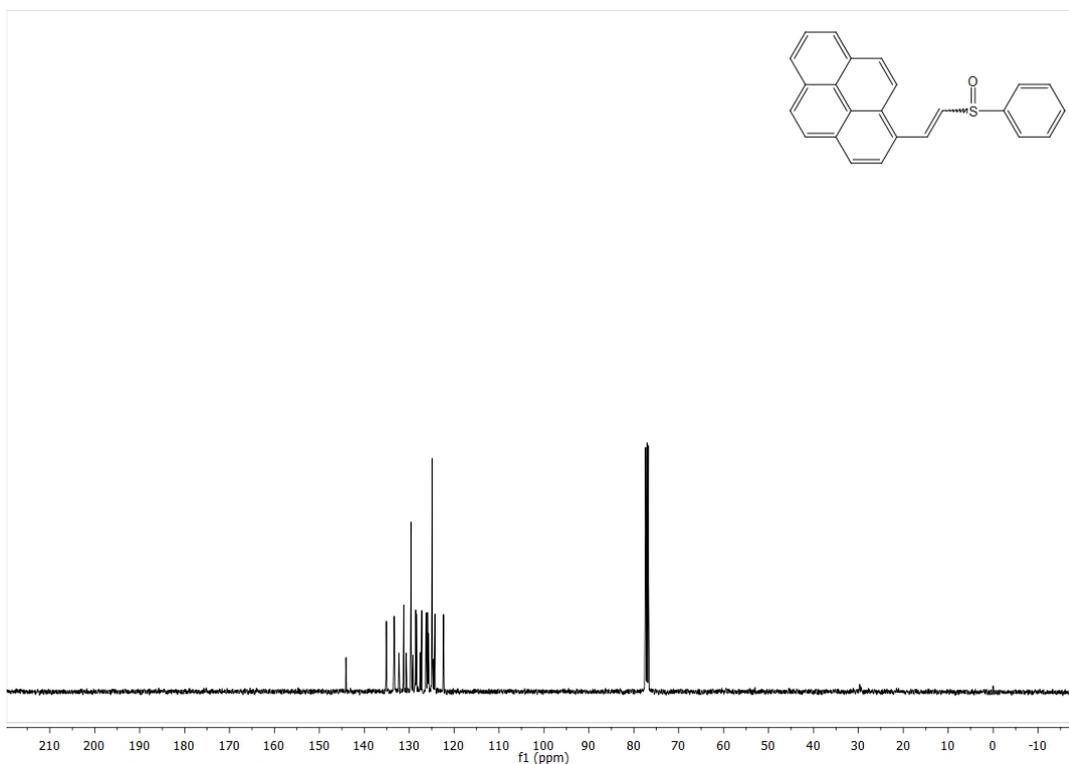


Figura 41 – Espectro de IV do sulfeto **PSO-2**.

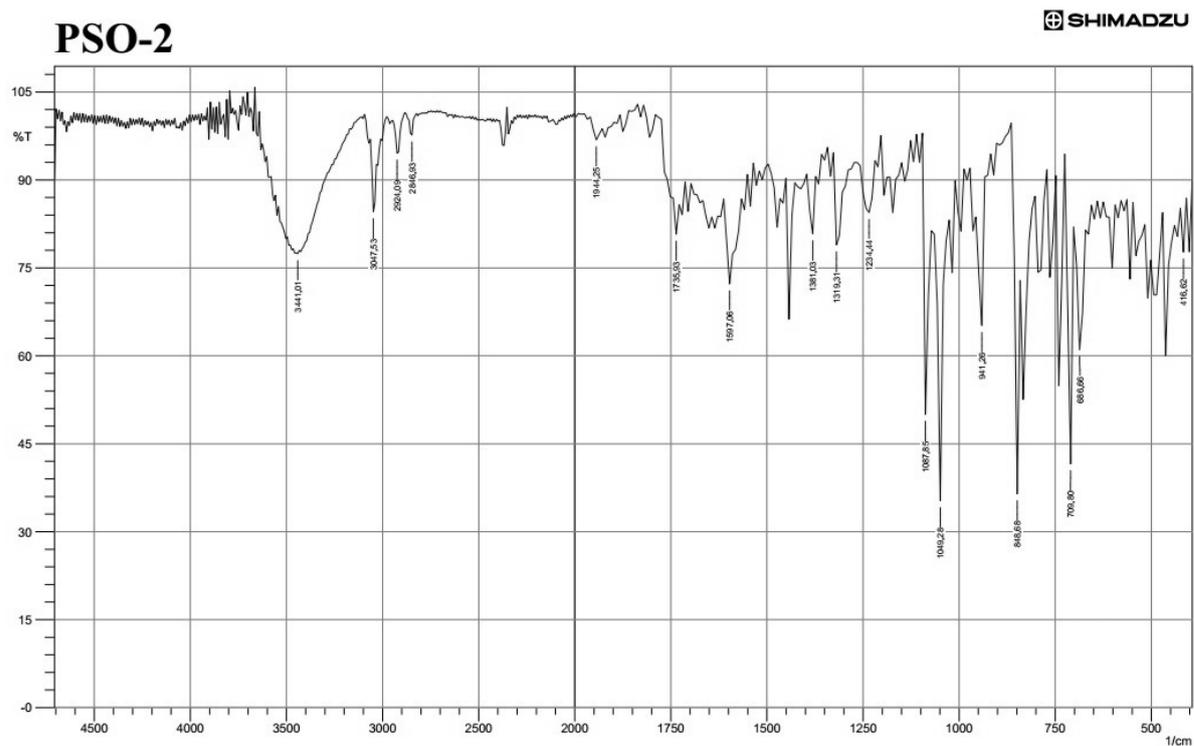


Figura 42 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PSO2-1**, em CDCl_3 .

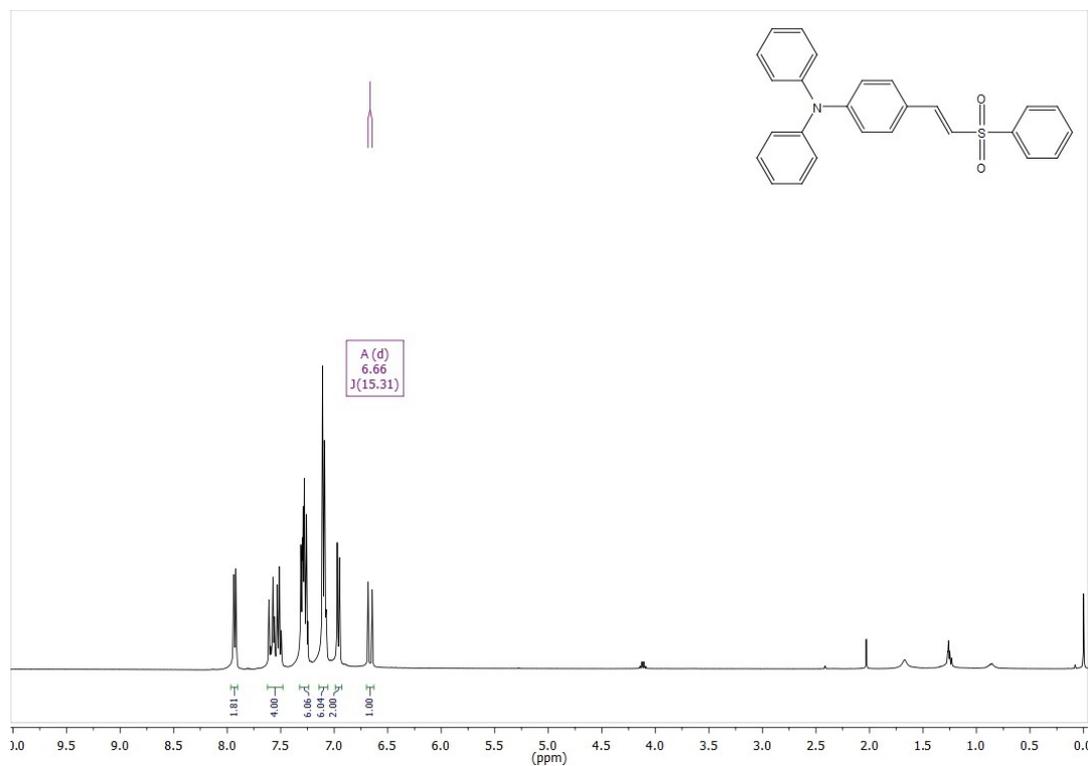


Figura 43 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PSO2-1**, em CDCl_3 .

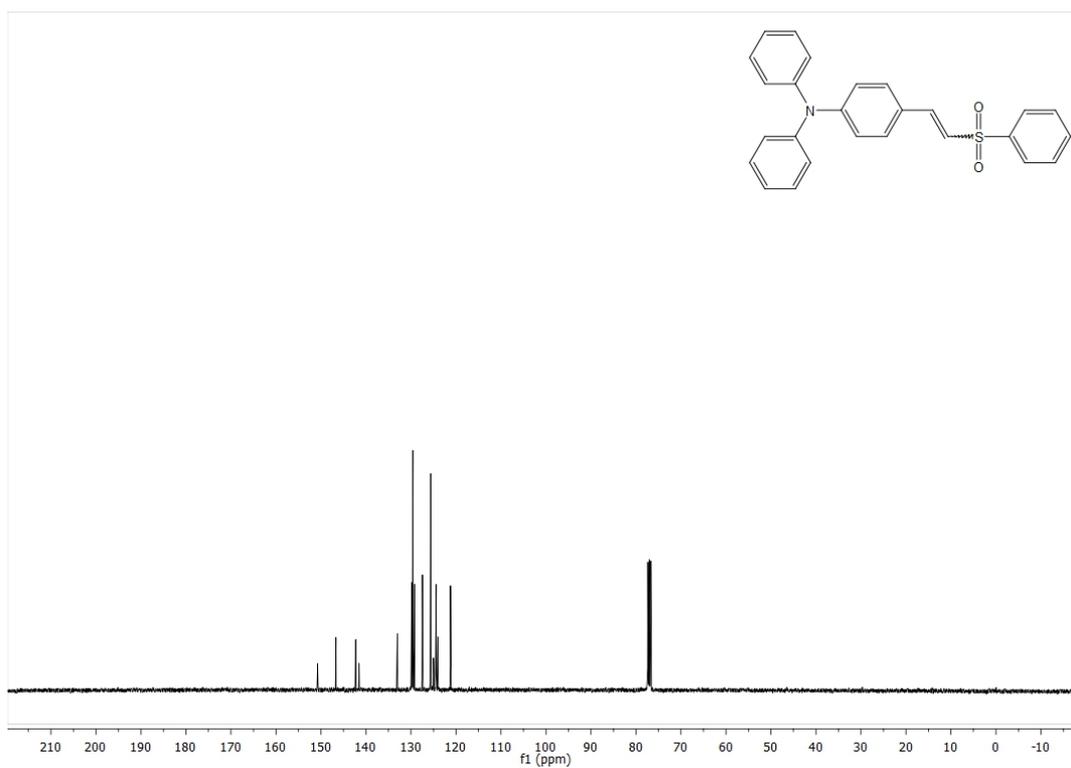


Figura 44 – Espectro de IV do sulfeto PSO2-1.

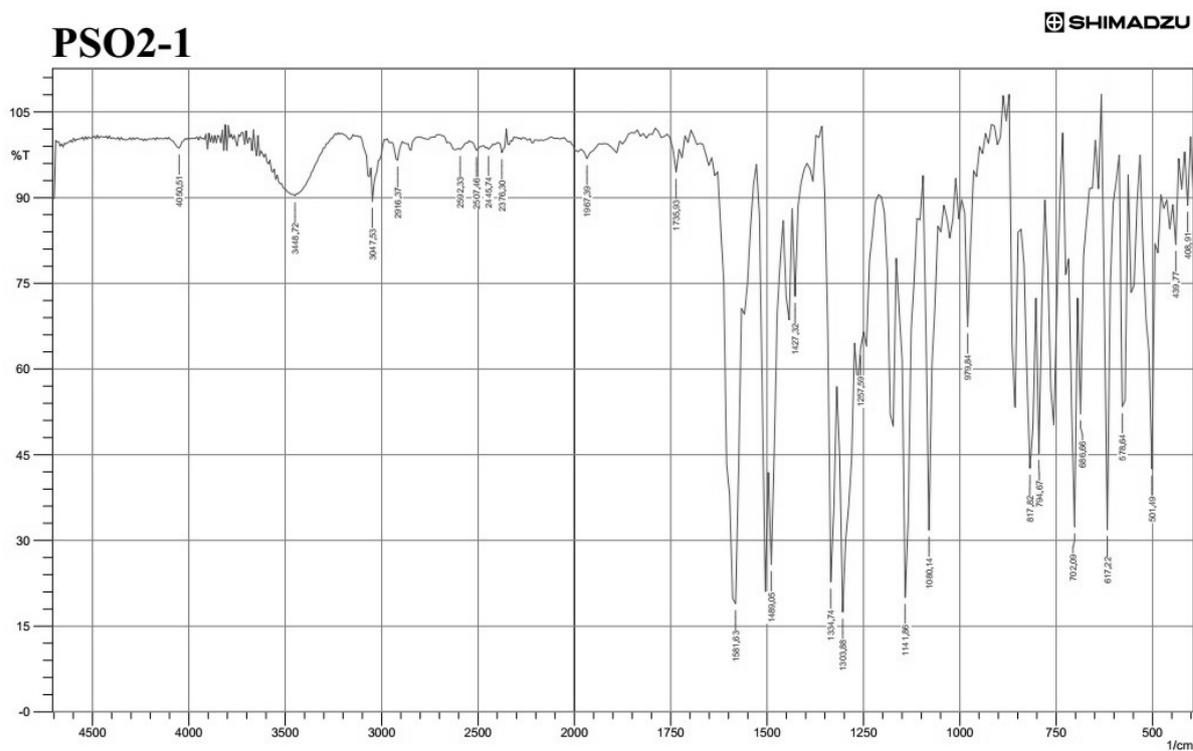


Figura 45 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do sulfeto PSO2-2, em CDCl₃.

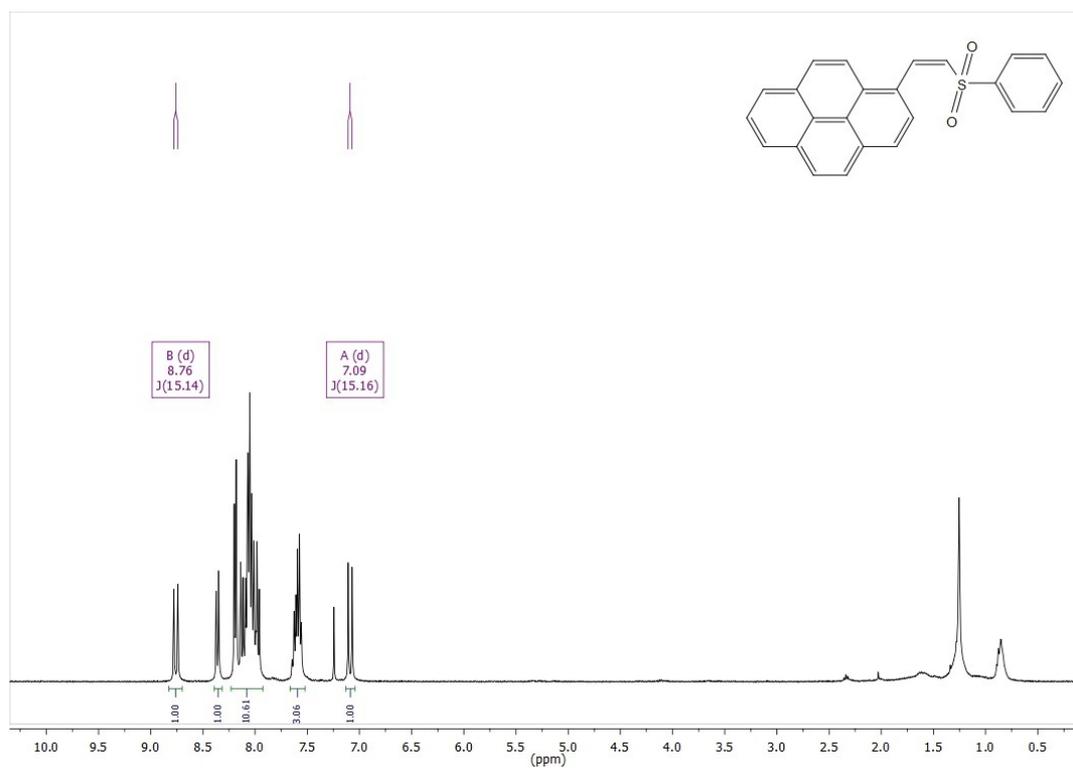


Figura 46 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PSO2-2**, em CDCl_3 .

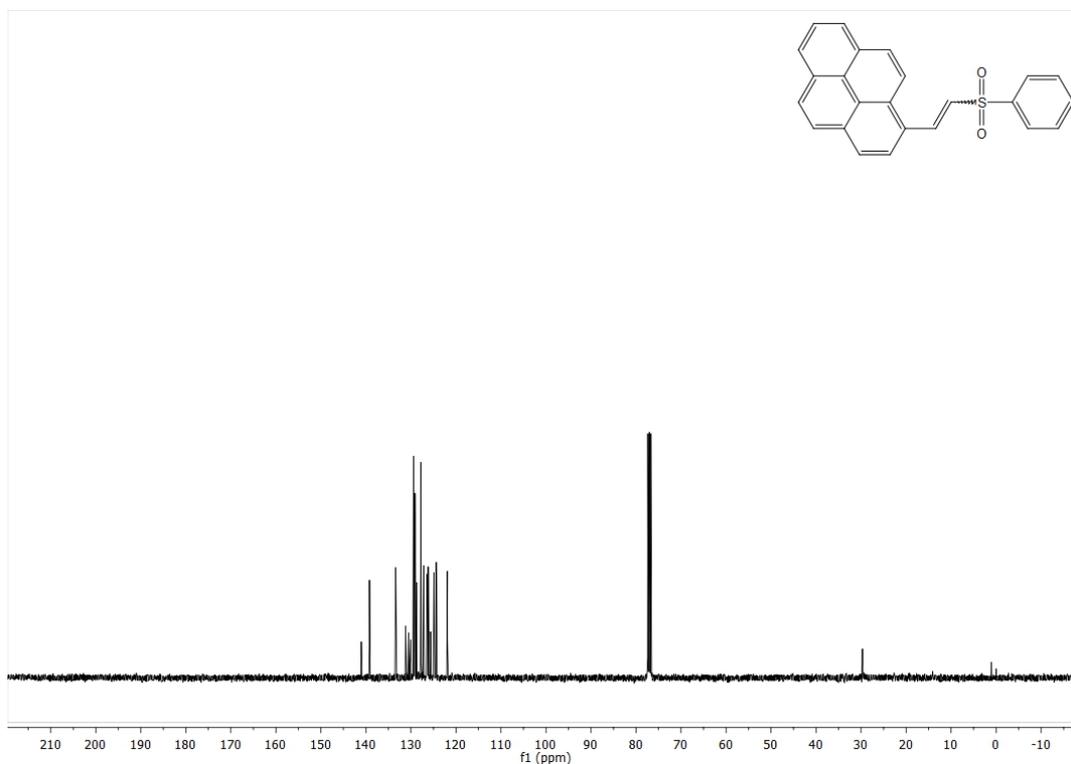


Figura 47 – Espectro de IV do sulfeto **PSO2-2**.

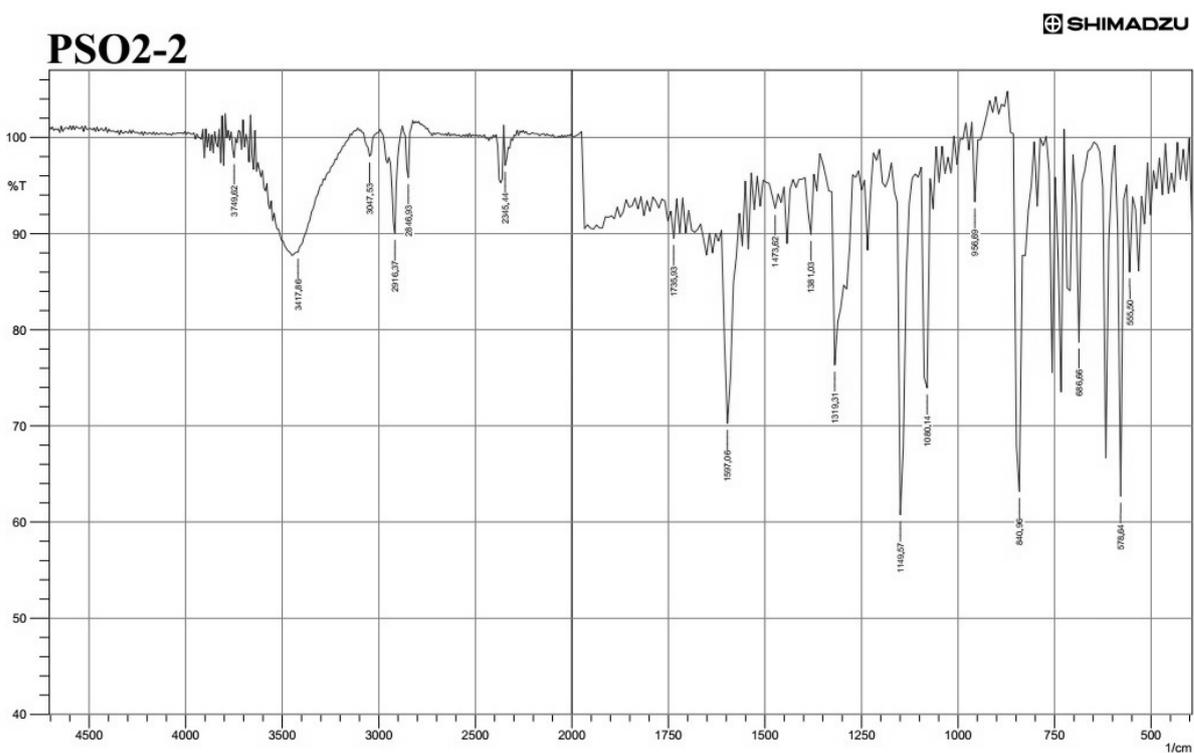


Figura 48 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PPO-1**, em CDCl_3 .

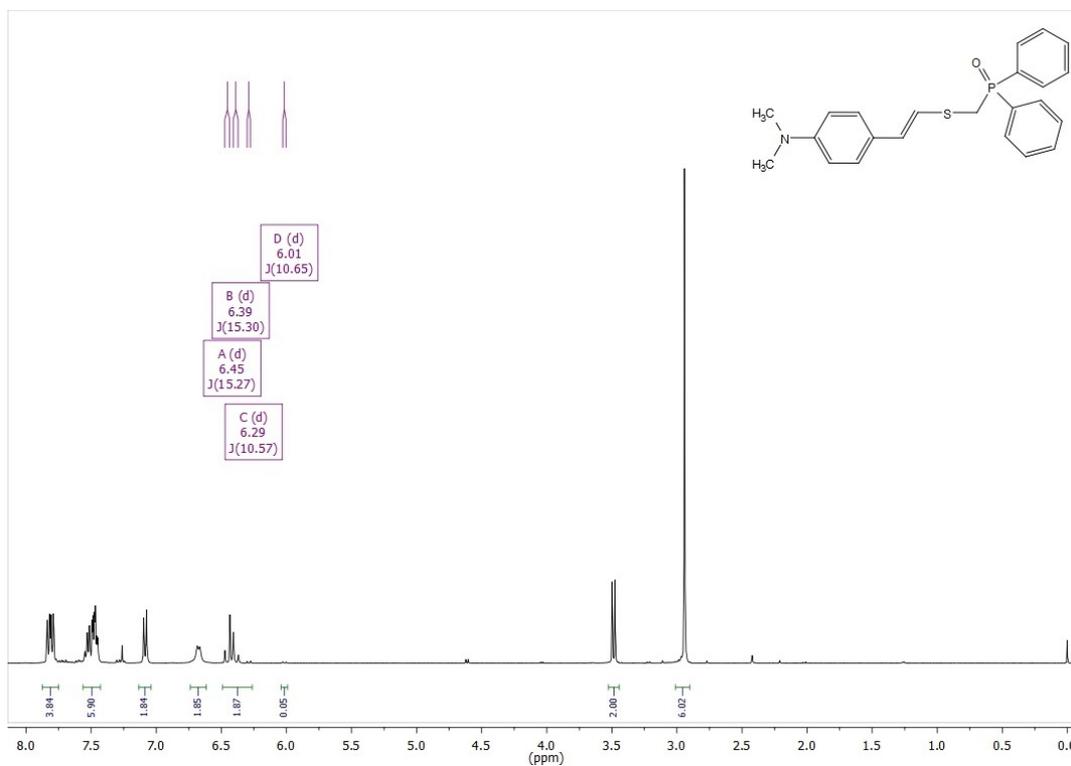


Figura 49 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PPO-1**, em CDCl_3 .

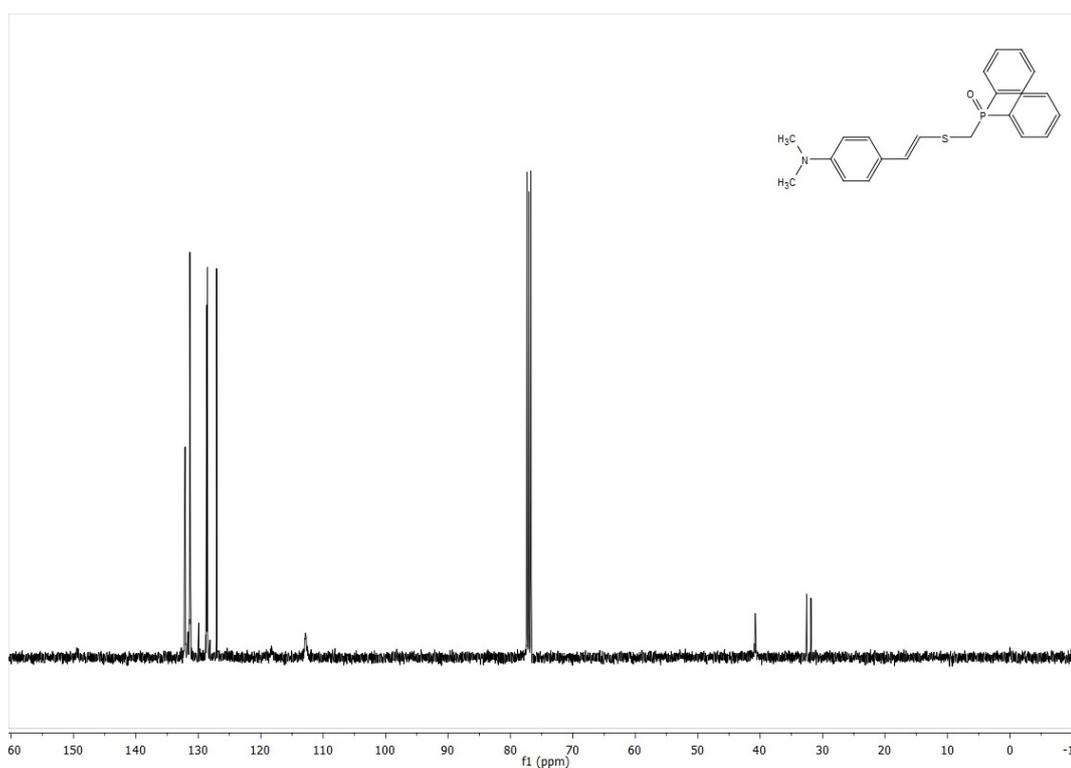


Figura 50 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PPO-2**, em CDCl_3 .

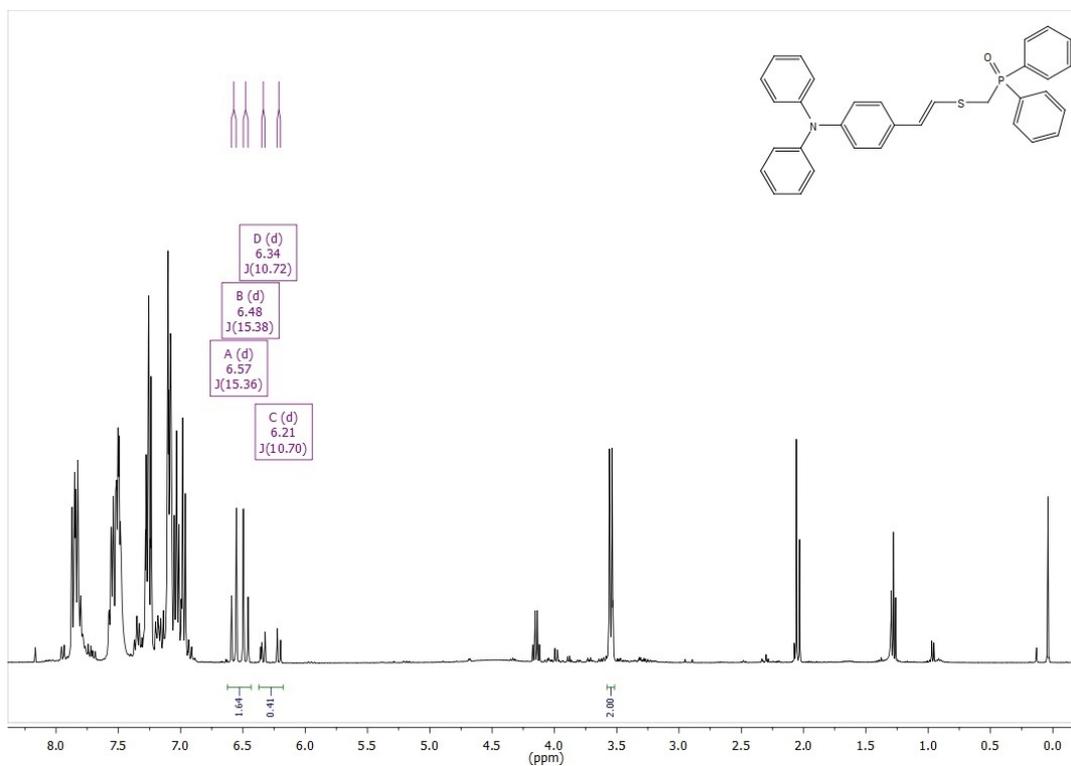


Figura 51 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PPO-2**, em CDCl_3 .

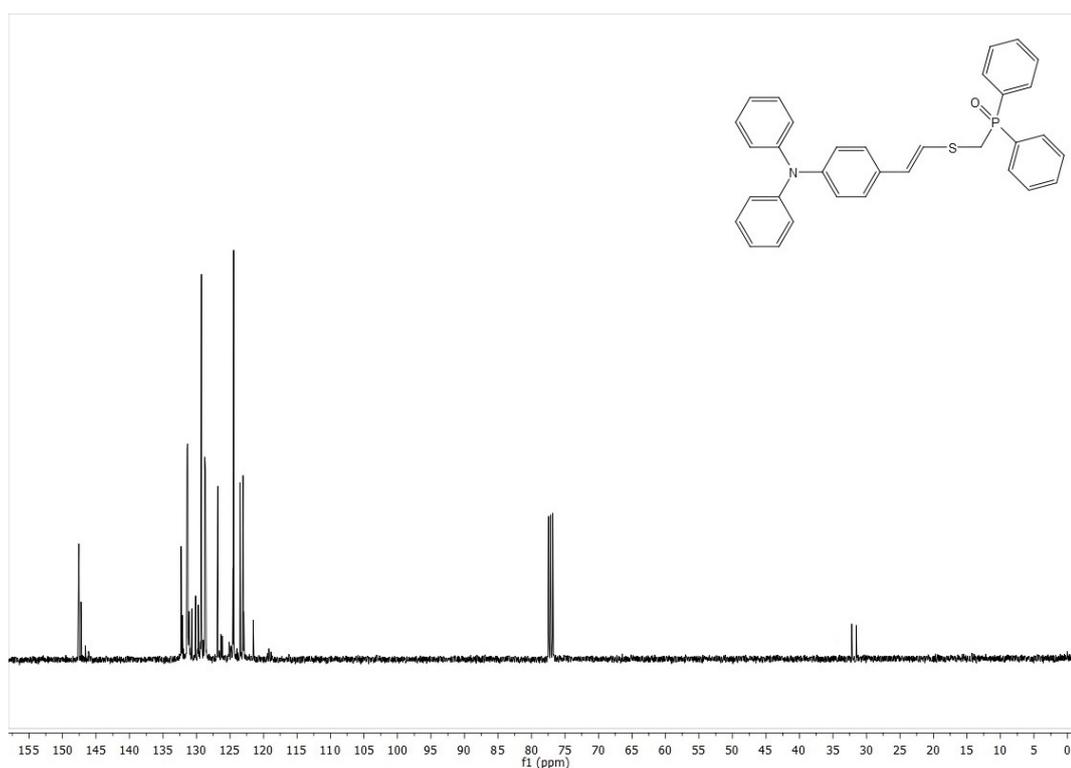


Figura 52 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PNO2-1**, em CDCl_3 .

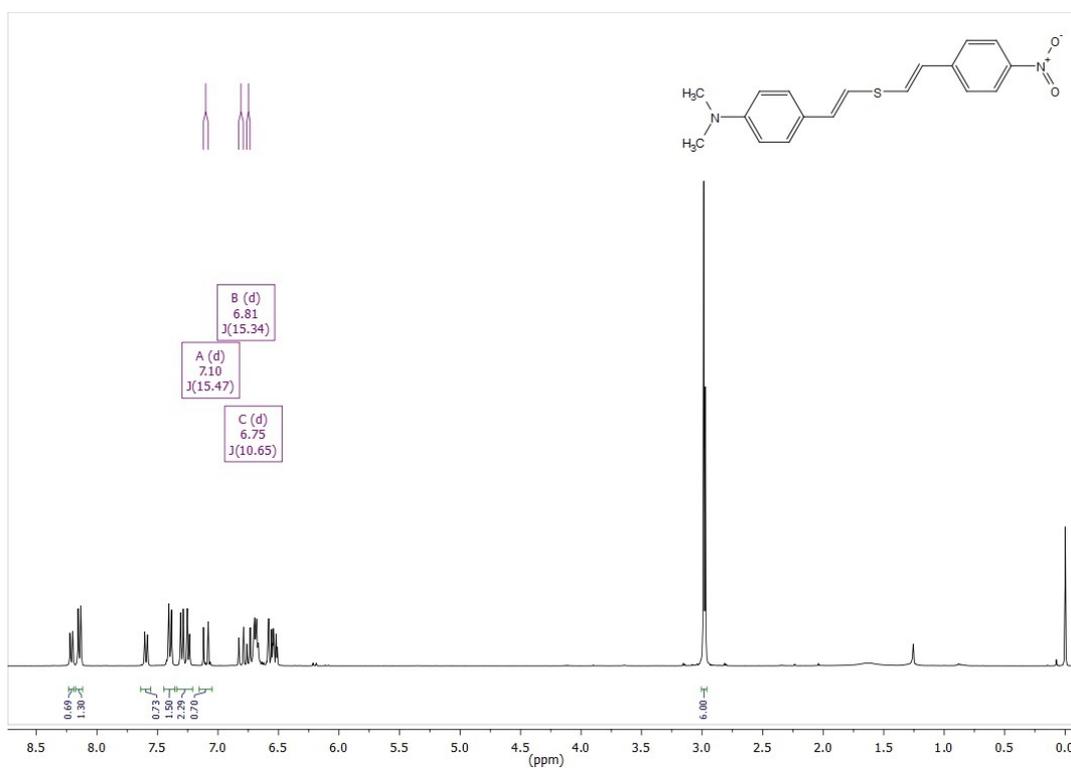


Figura 53 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PNO2-1**, em CDCl_3 .

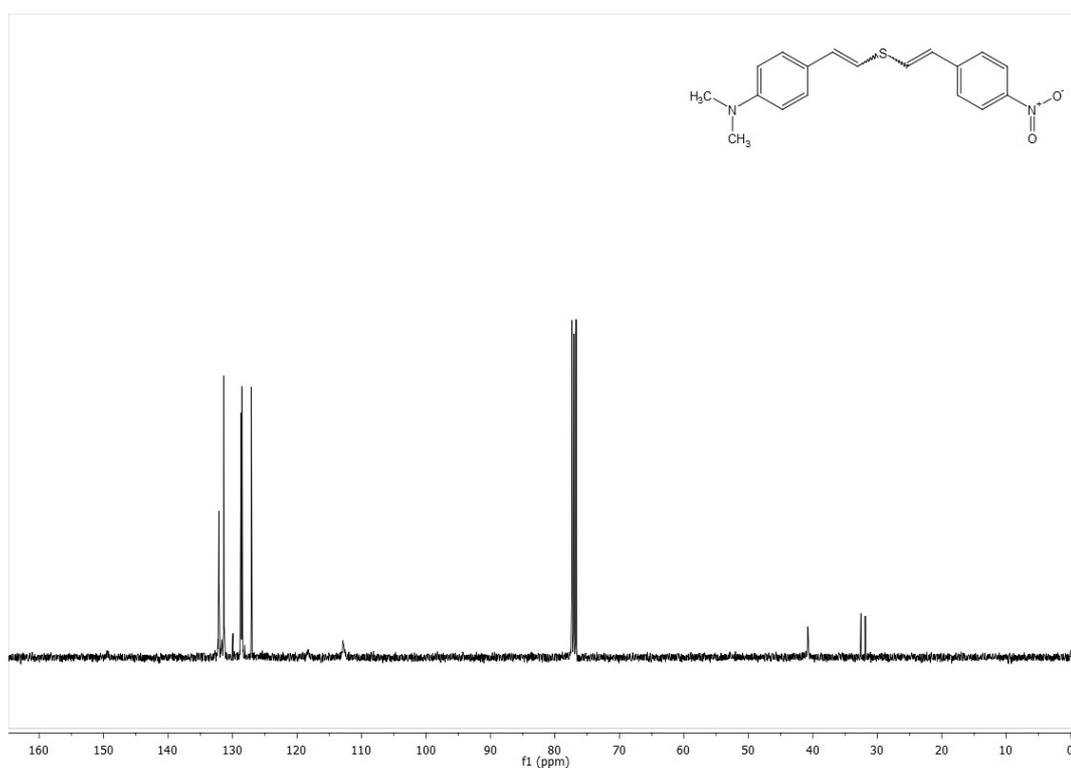


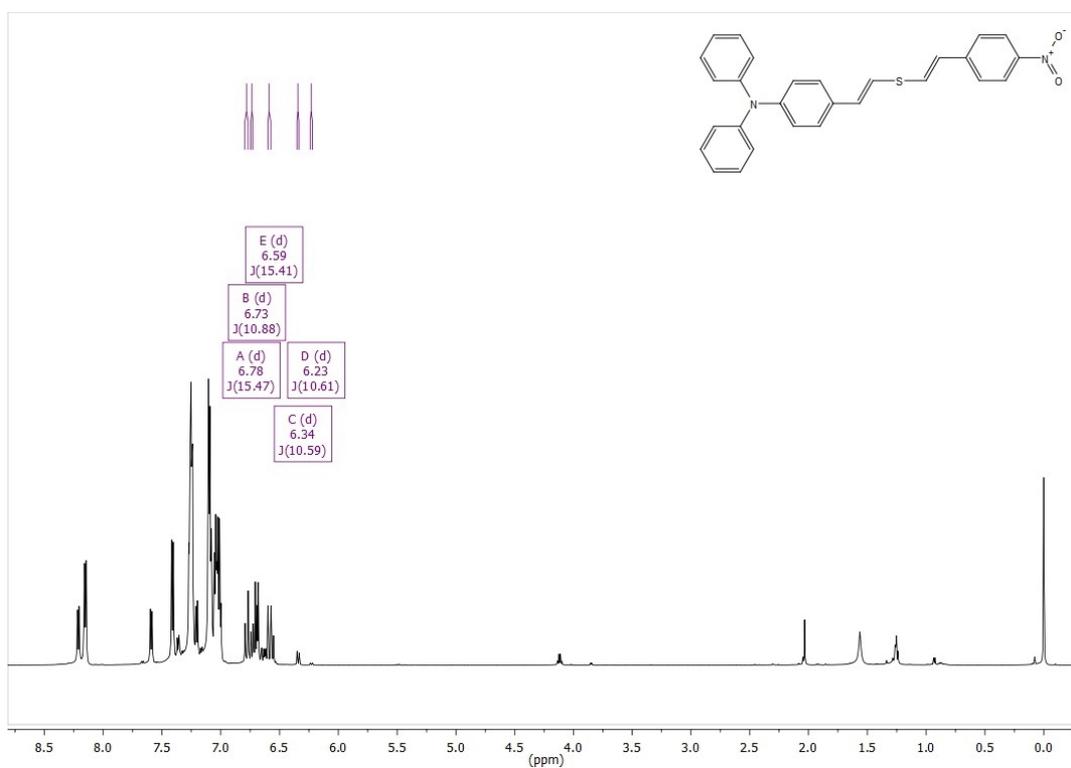
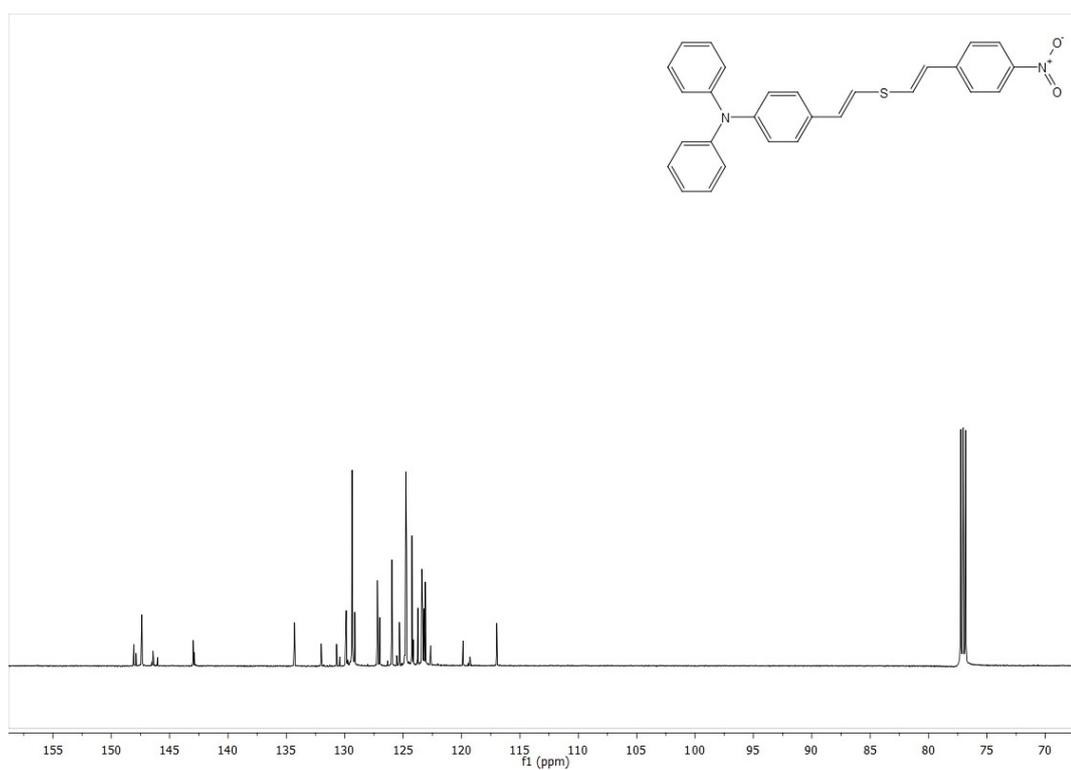
Figura 54 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto **PNO2-2**, em CDCl_3 .**Figura 55** – Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz) do sulfeto **PNO2-2**, em CDCl_3 .

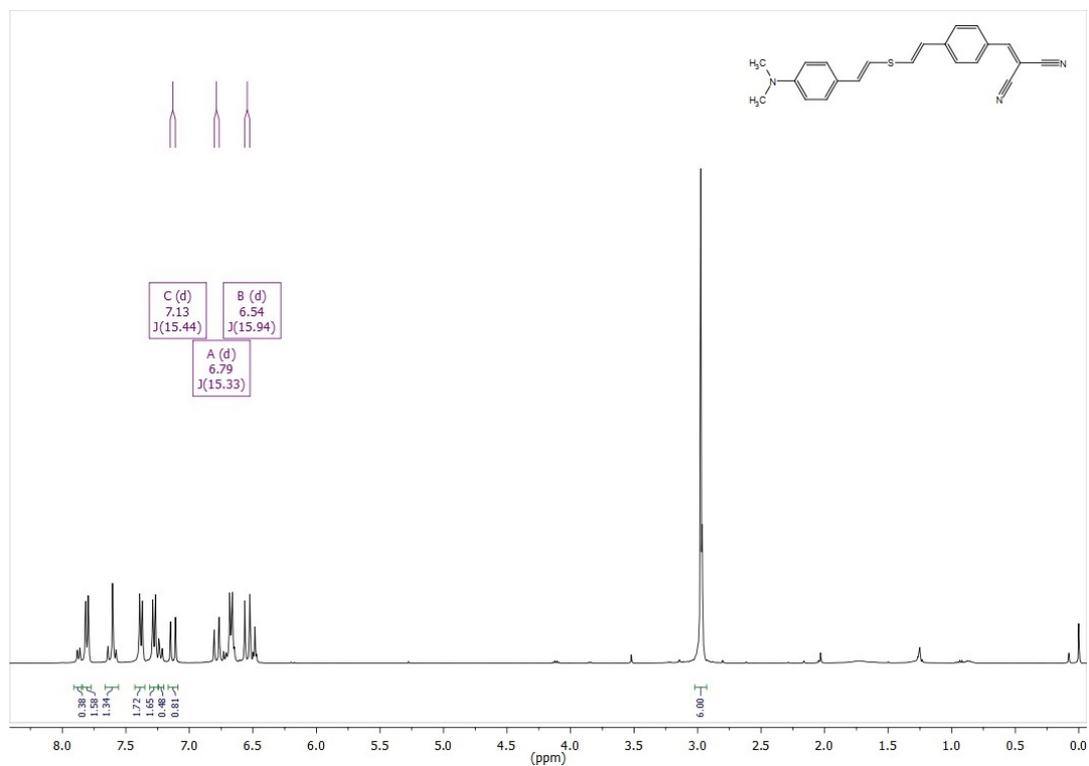
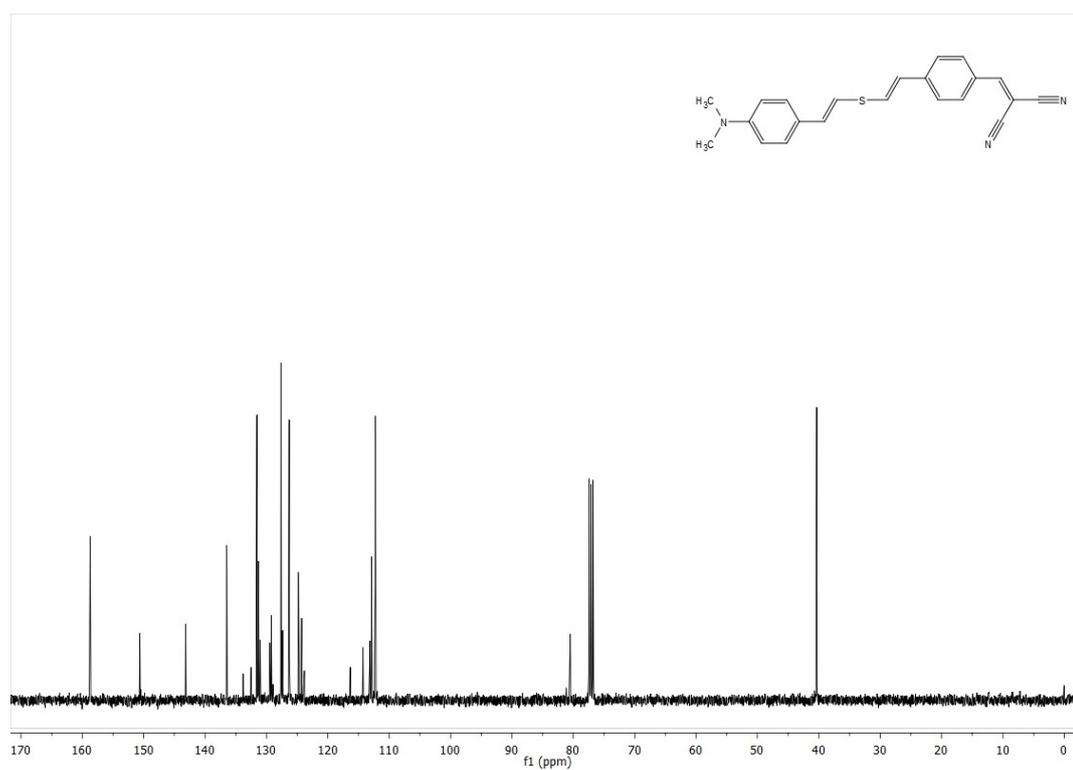
Figura 56 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PCN-1**, em CDCl_3 .**Figura 57** – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PCN-1**, em CDCl_3 .

Figura 58 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto **PCN-2**, em CDCl_3 .

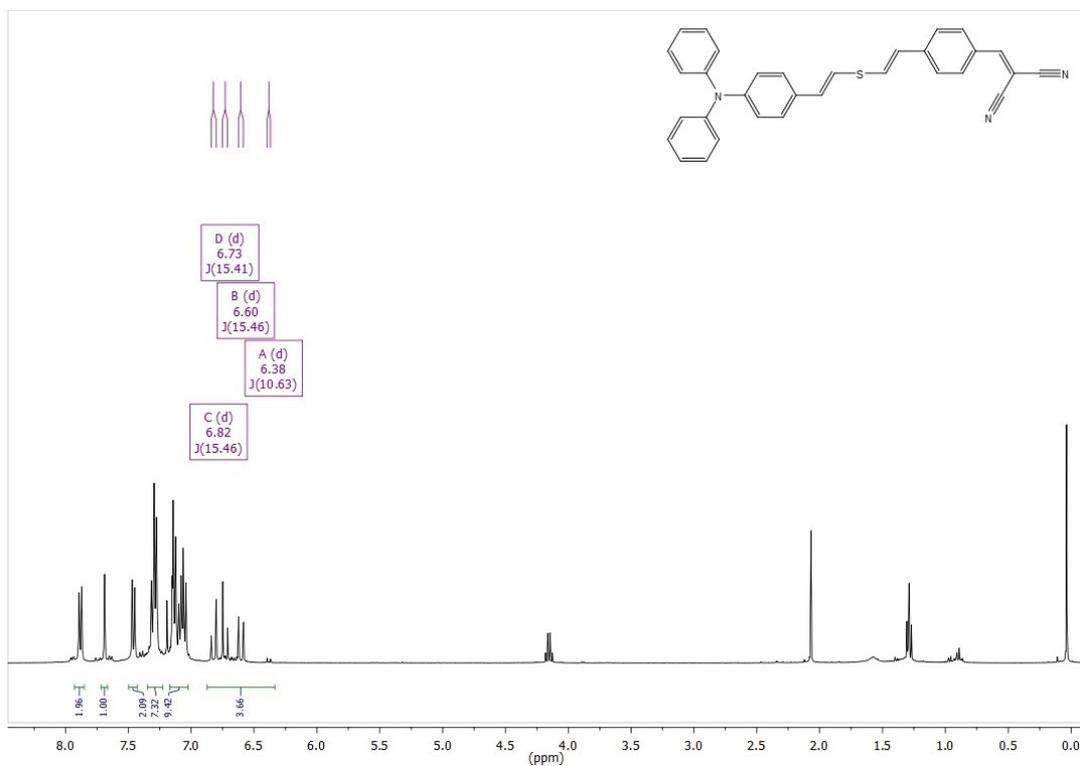


Figura 59 – Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz) do sulfeto **PCN-2**, em CDCl_3 .

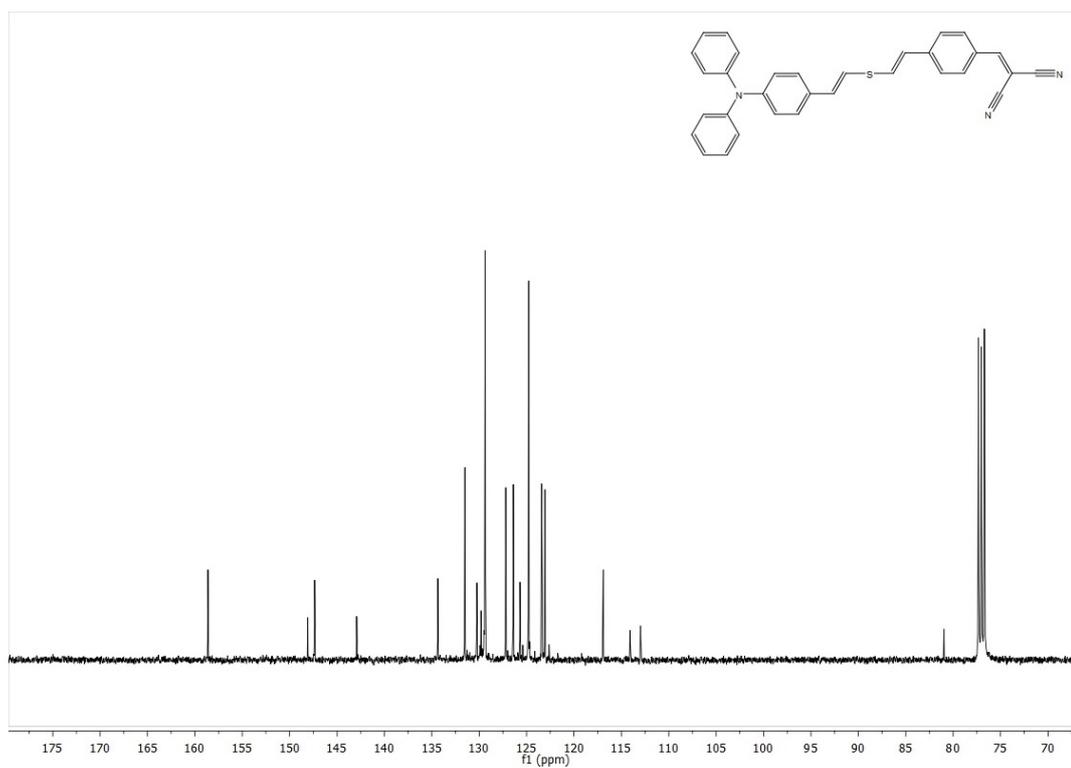


Figura 60 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto **PCOOH**, em $\text{DMSO-}d_6$.

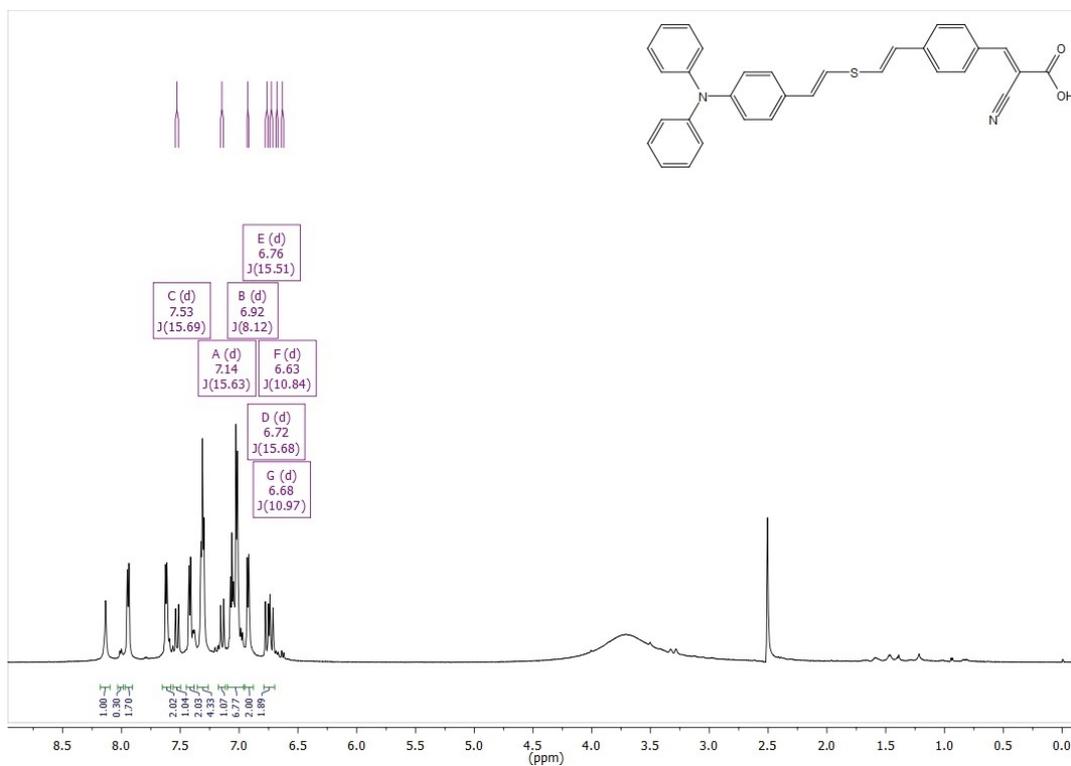


Figura 61 – Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz) do sulfeto **PCOOH**, em $\text{DMSO-}d_6$.

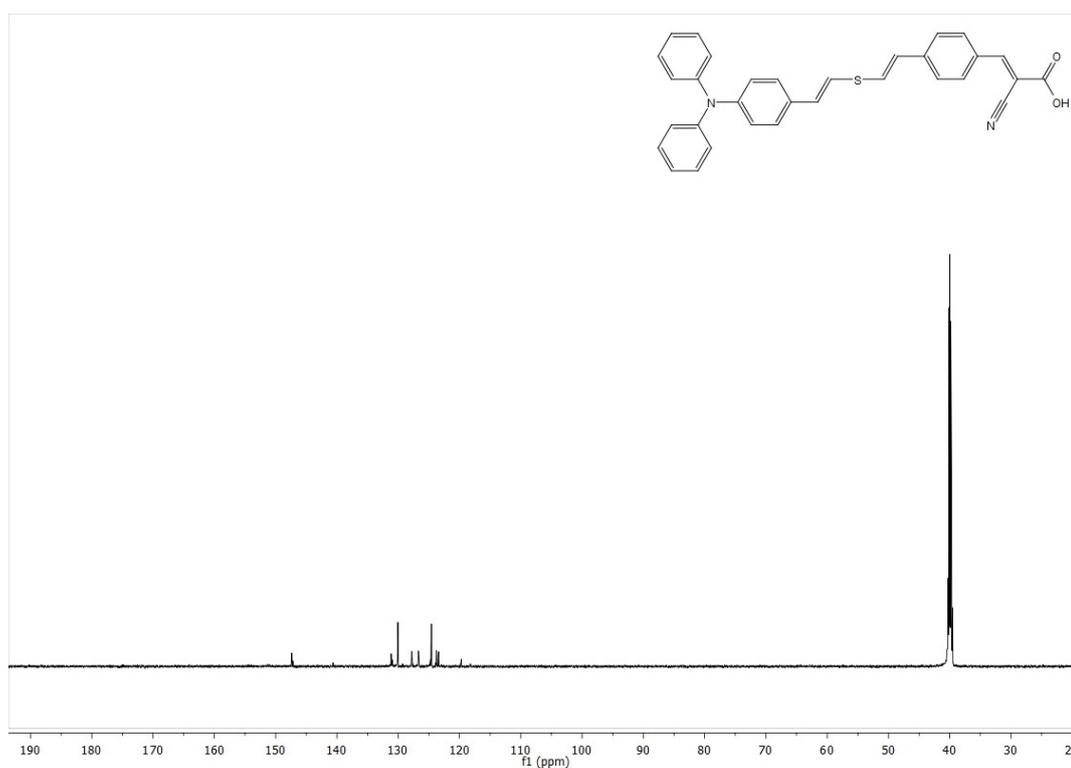


Figura 62 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PCHO-1**, em CDCl_3 .

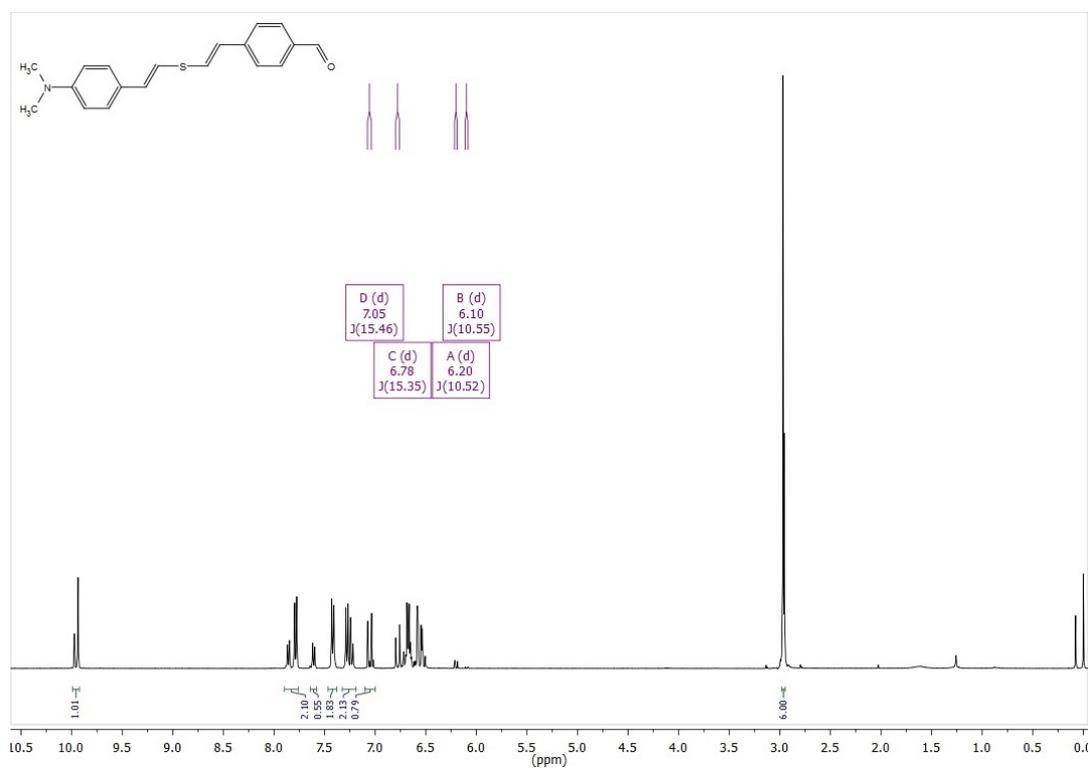


Figura 63 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PCHO-1**, em CDCl_3 .

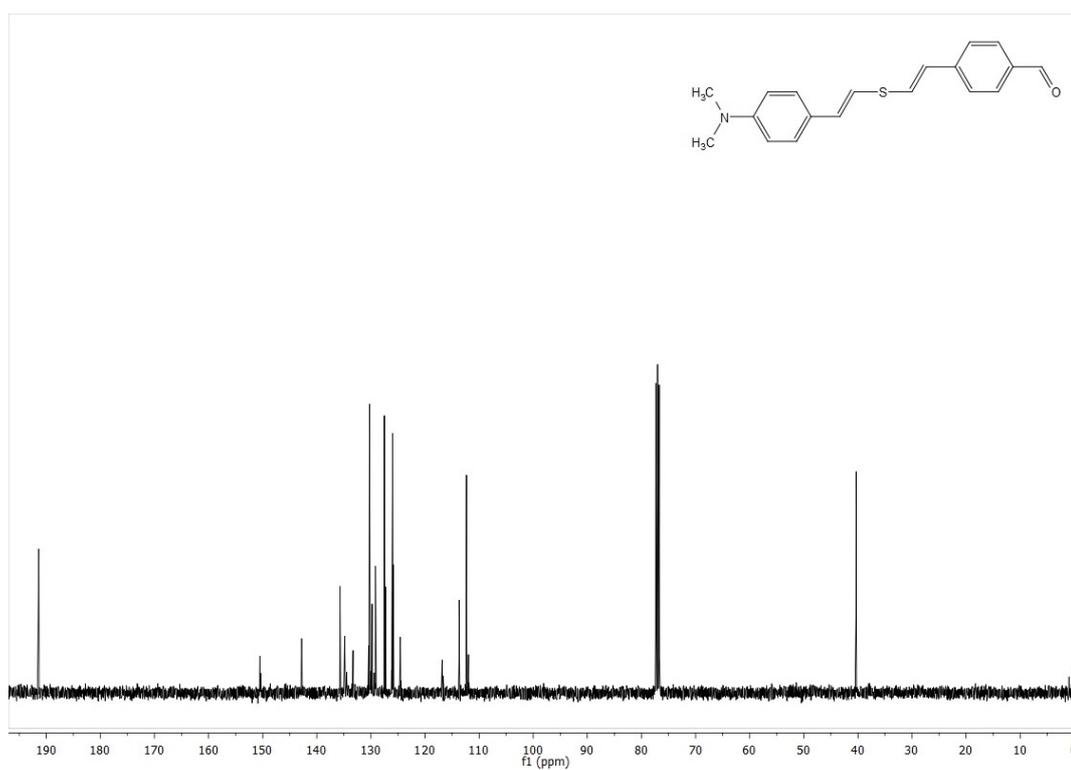


Figura 64 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PCHO-2**, em CDCl_3 .

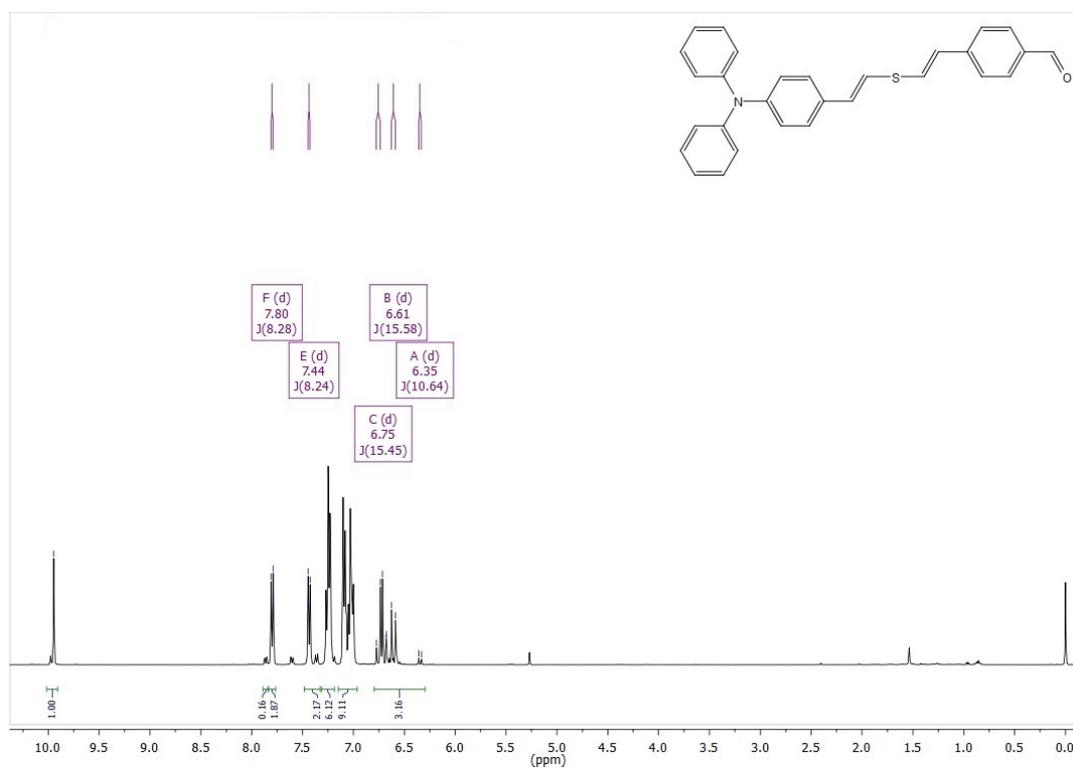


Figura 65 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PCHO-2**, em CDCl_3 .

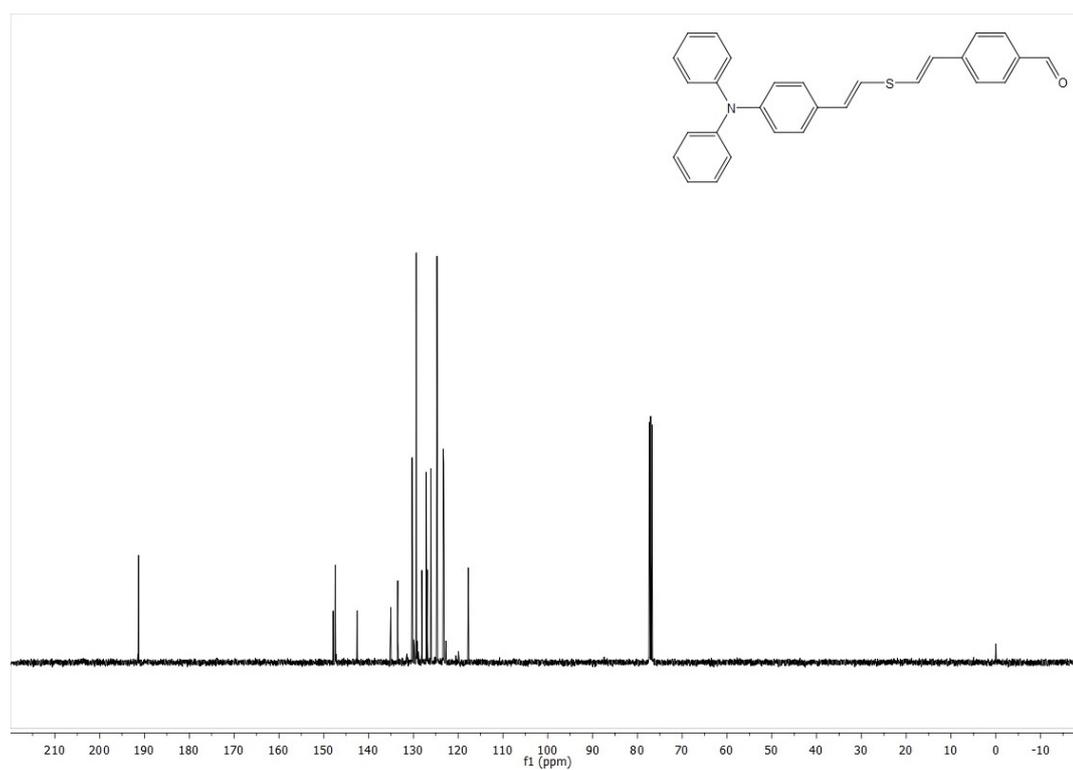


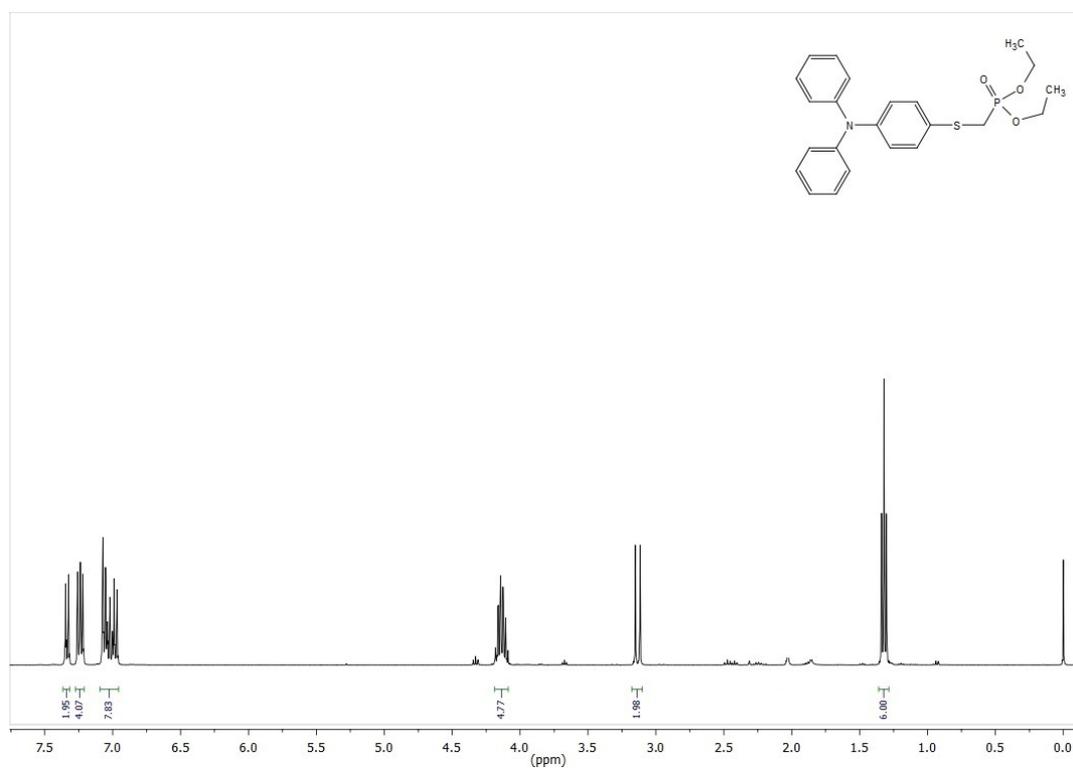
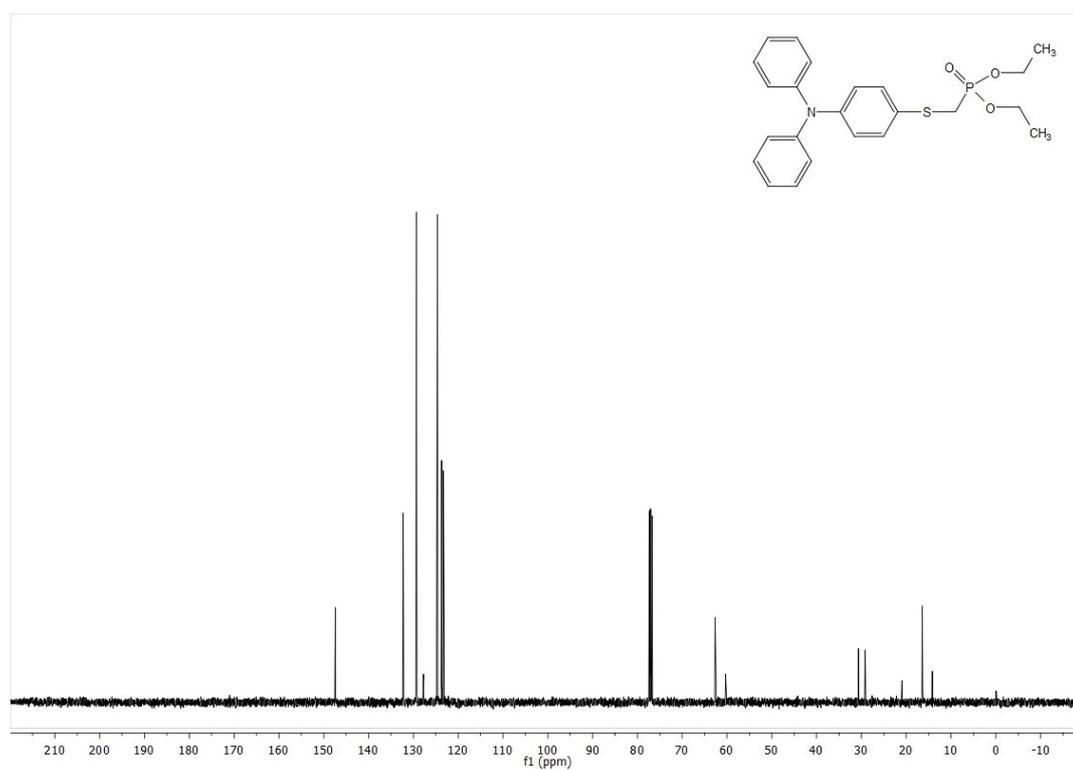
Figura 66 – Espectro de RMN ^1H (600 MHz) do sulfeto **PSI**, em CDCl_3 .**Figura 67** – Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz) do sulfeto **PSI**, em CDCl_3 .

Figura 68 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PSNO2**, em CDCl_3 .

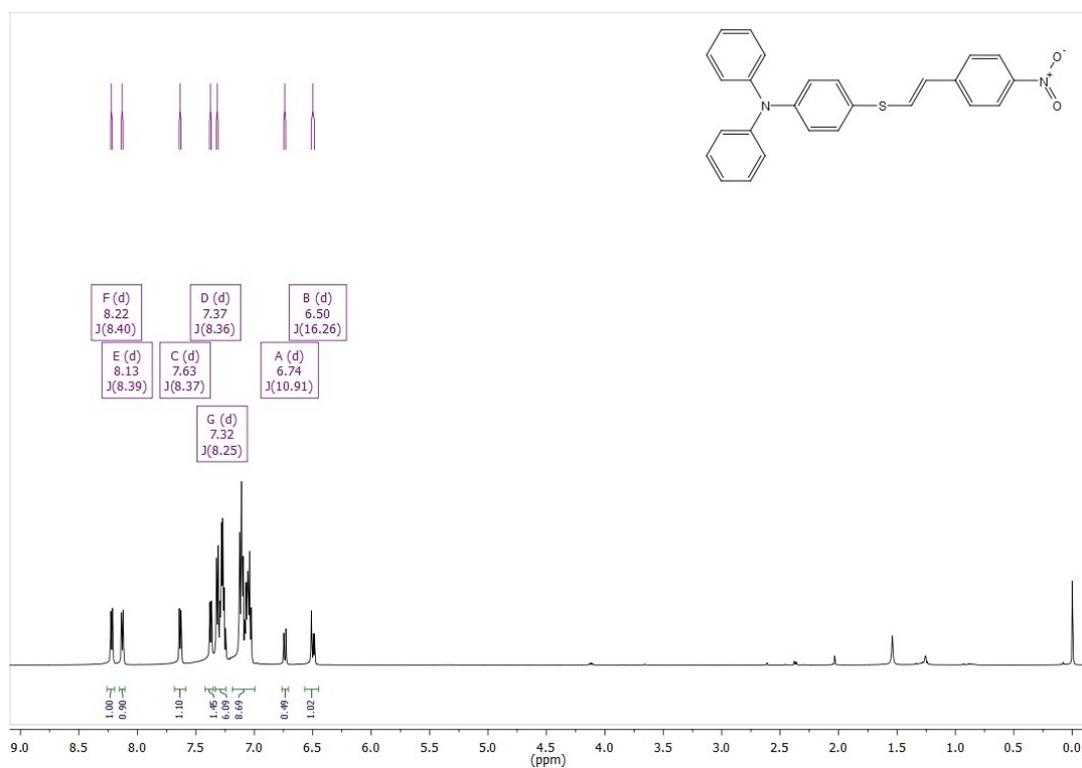


Figura 69 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PSNO2**, em CDCl_3 .

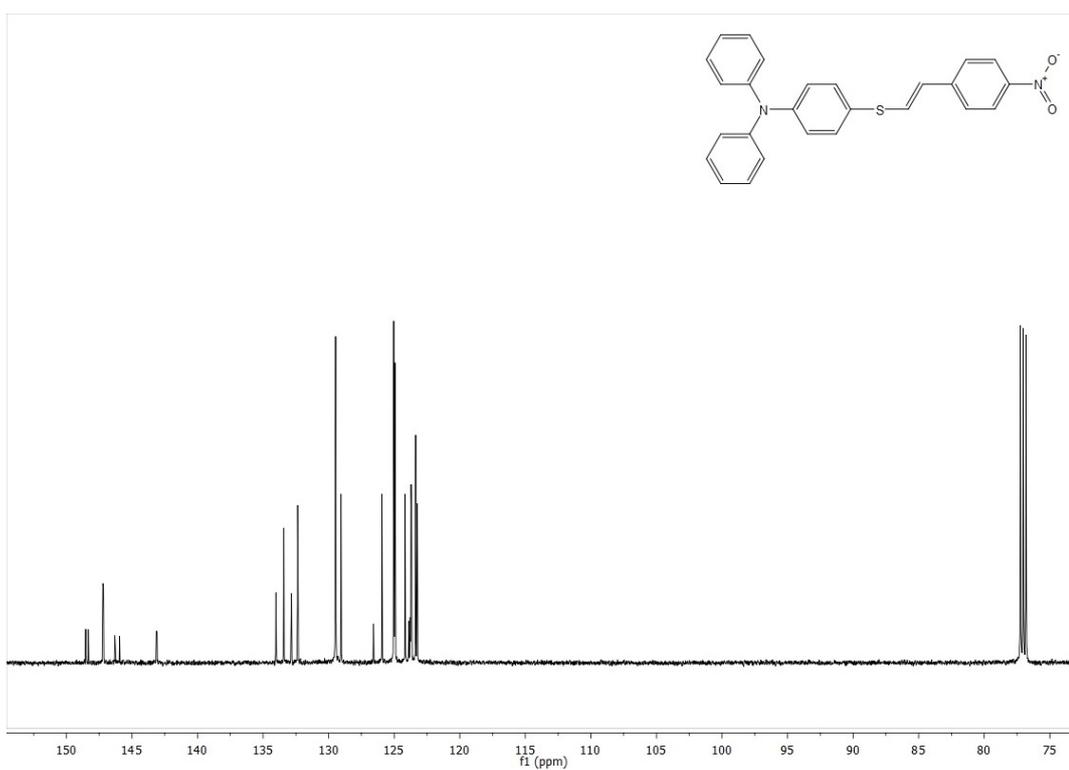


Figura 70 – Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz) do sulfeto **PSCHO**, em CDCl_3 .

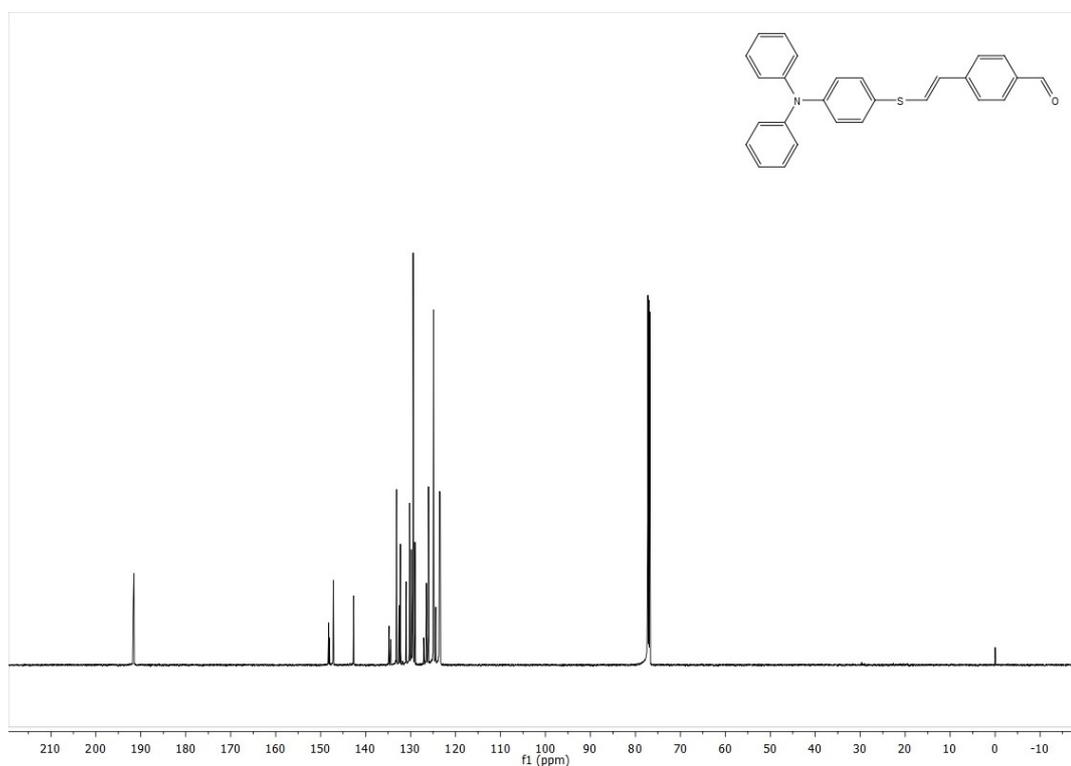


Figura 71 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do sulfeto **PSCN**, em CDCl_3 .

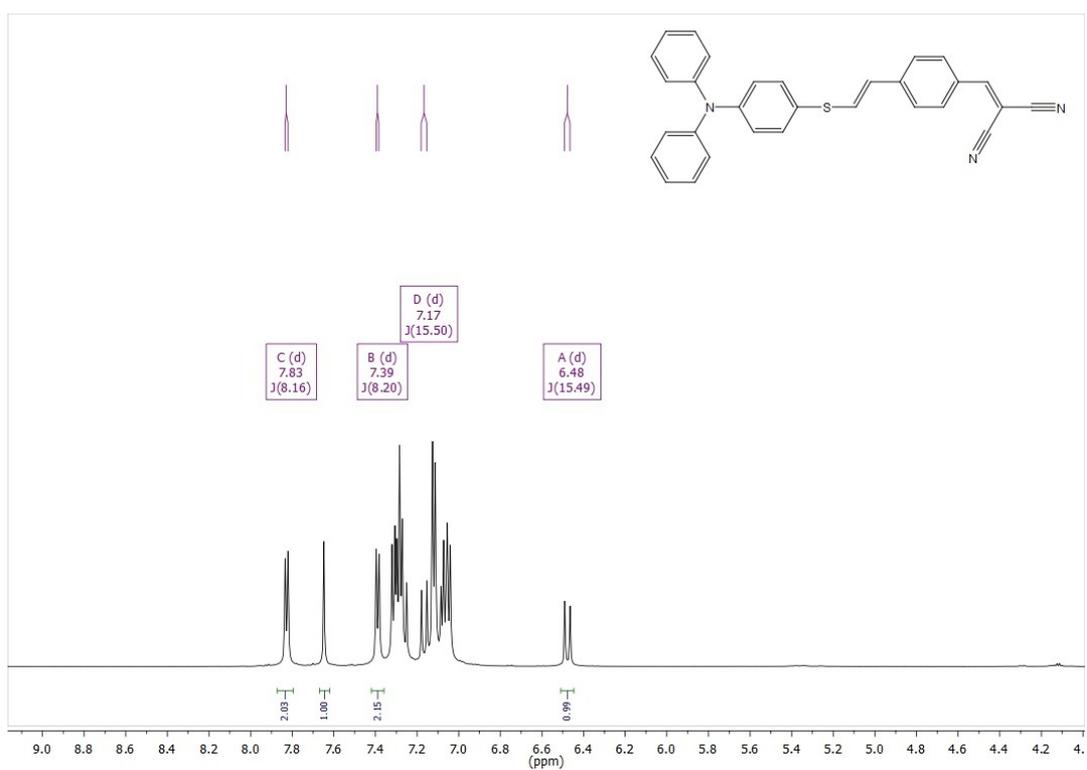


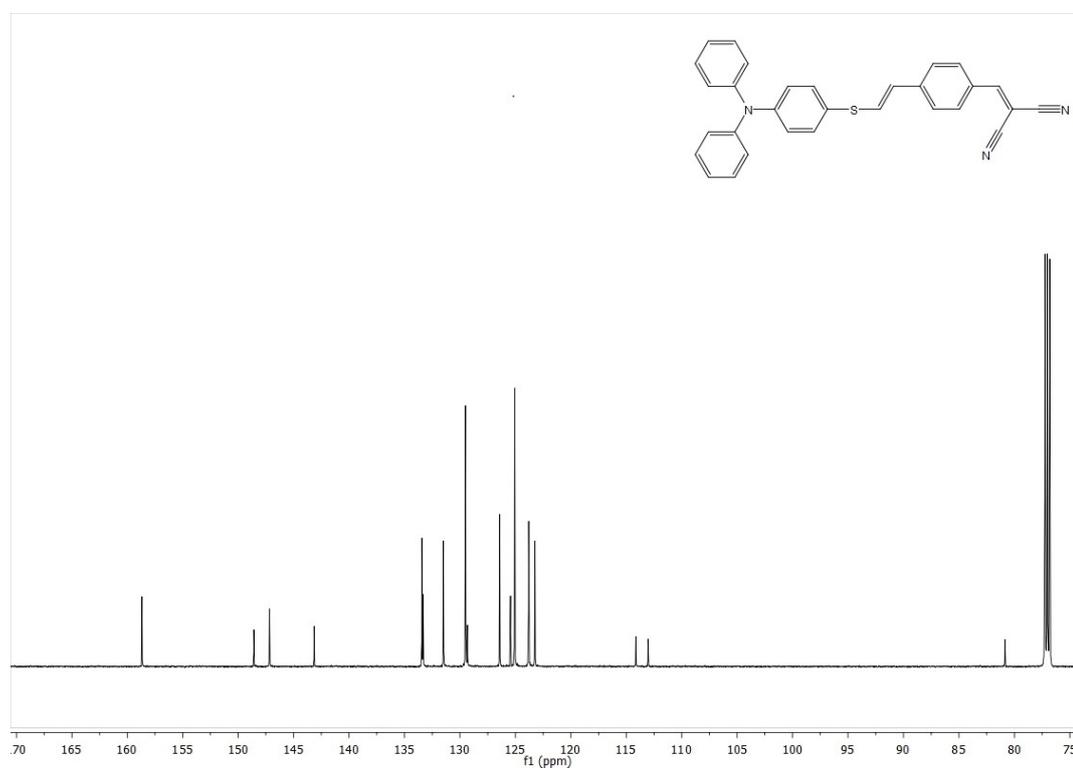
Figura 72 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do sulfeto **PSCN**, em CDCl_3 .

Figura 73 – Geometria molecular para os corantes estudados, no estado fundamental **S0** (esquerda) e no primeiro estado excitado **S1** (direita), calculados no nível CAM-B3LYP, em 1,4-dioxano.

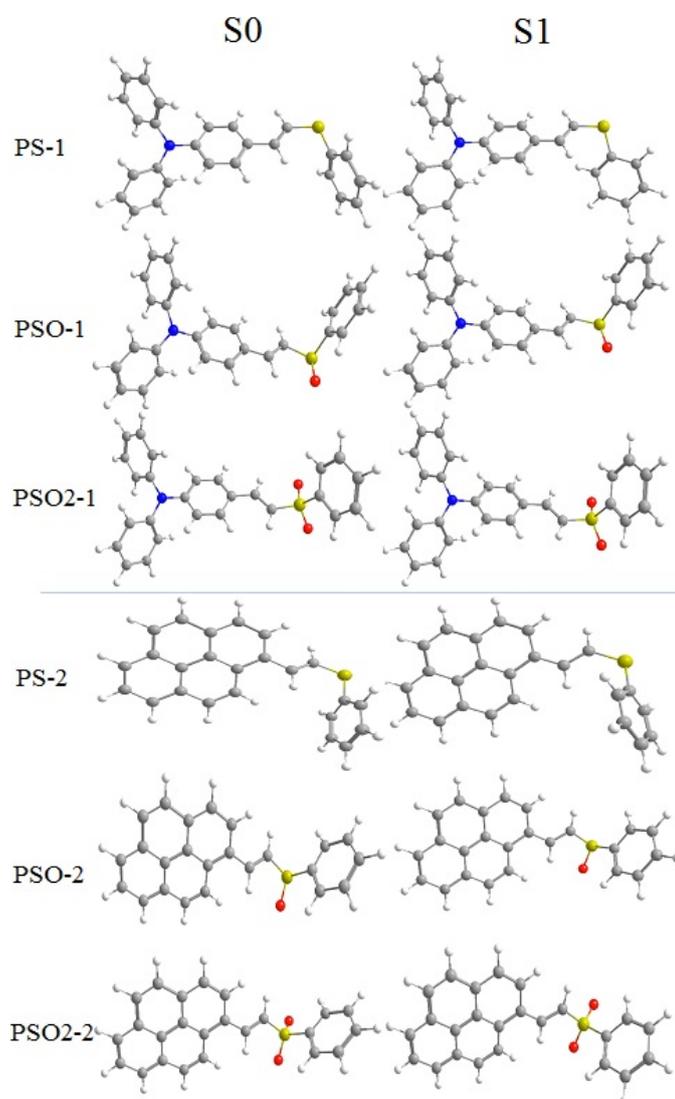


Figura 74 – Orbitais HOMO para os corantes estudados, calculados no nível CAM-B3LYP, em diferentes solventes.

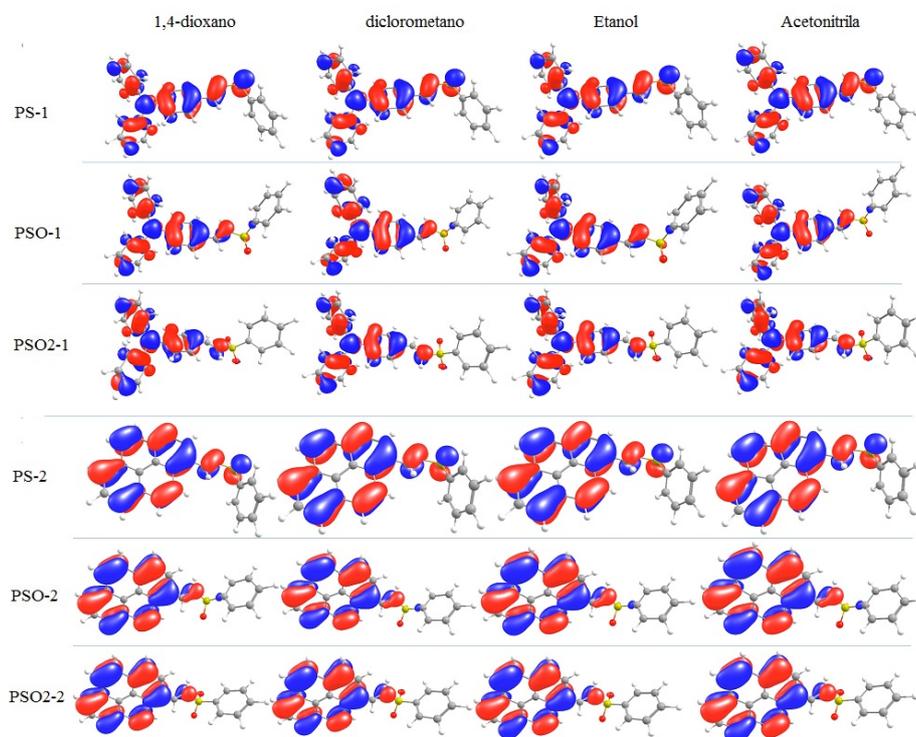


Figura 75 – Orbitais LUMO para os corantes estudados, calculados no nível CAM-B3LYP, em diferentes solventes.

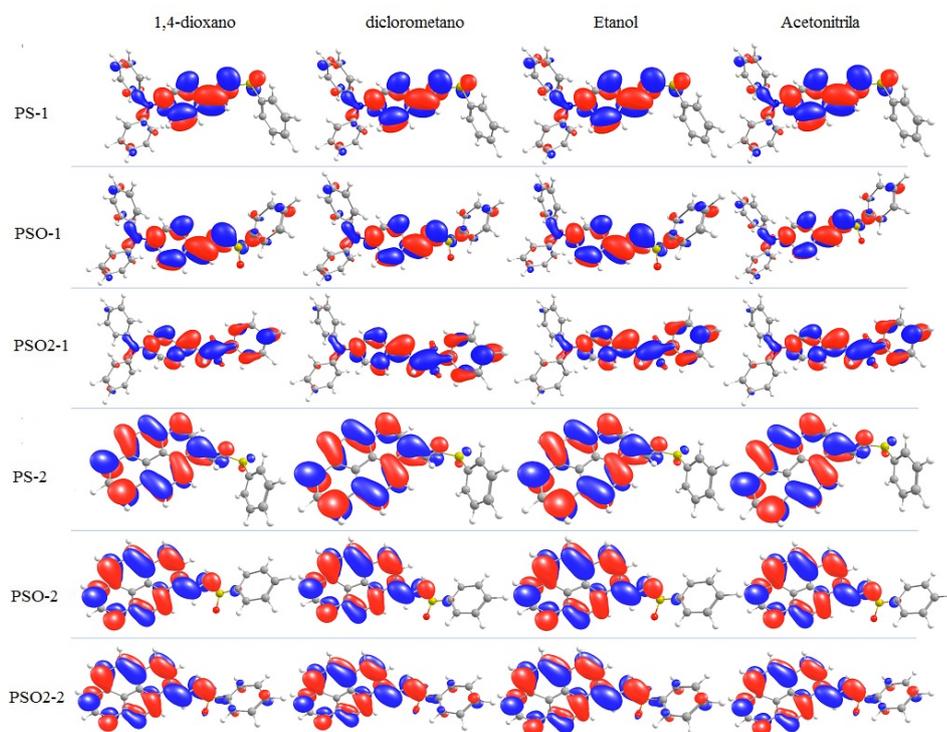


Tabela 5 – Dados fotofísicos calculados para os corantes PS-1, PS-2, PSO-1, PSO-2, PSO2-1 e PSO2-2. λ_{Abs} é a absorção máxima, λ_{Em} é a emissão máxima e E% é erro relativo, quando comparado aos dados experimentais.

Corante	Solv.	PBE1PBE				CAM-B3LYP				Experimental	
		λ_{Abs}	E%	λ_{Em}	E%	λ_{Abs}	E%	λ_{Em}	E%	λ_{Abs}	λ_{Em}
PS-1	DIO	368,38	-4,65	450,76	-8,36	329,48	6,40	412,13	0,93	352	416
	DCM	368,47	-4,09	464,20	-6,22	329,55	6,91	427,03	2,28	354	437
	EtOH	367,65	-5,04	468,46	-7,94	328,86	6,04	431,32	0,62	350	434
	MeCN	367,41	-5,58	469,38	-3,85	328,67	5,55	432,10	4,40	348	452
PSO-1	DIO	373,62	-4,07	485,68	-7,93	331,40	7,69	385,44	14,35	359	450
	DCM	374,82	-2,97	483,18	-0,04	332,02	8,79	406,52	15,83	364	483
	EtOH	374,15	-2,51	481,95	4,75	331,41	9,20	412,41	18,50	365	506
	MeCN	373,92	-4,16	480,81	4,03	331,22	7,74	413,55	17,45	359	501
PSO2-1	DIO	395,01	-5,06	531,38	-13,30	343,22	8,72	399,18	14,89	376	469
	DCM	400,10	-4,74	513,92	-1,17	346,09	9,40	419,16	17,49	382	508
	EtOH	400,12	-5,85	512,54	2,19	345,73	8,54	425,34	20,28	378	524
	MeCN	400,21	-6,72	521,62	2,50	345,86	7,77	426,51	18,83	375	535
PS-2	DIO	395,99	-6,74	484,75	-13,26	353,89	4,61	447,20	-4,49	371	428
	DCM	396,96	-7,29	509,93	-17,23	354,26	4,25	471,19	-8,32	370	435
	EtOH	395,83	-7,86	517,05	-19,41	353,27	4,08	478,55	-10,52	367	433
	MeCN	395,49	-7,47	518,34	-17,54	352,99	3,74	479,90	-8,82	368	441
PSO-2	DIO	384,42	-6,19	443,92	-6,46	350,03	3,31	420,35	-0,80	362	417
	DCM	384,81	-4,28	468,42	-8,43	350,23	5,09	445,13	-3,04	369	432
	EtOH	383,83	-4,02	475,80	-7,16	349,31	5,34	452,56	-1,93	369	444
	MeCN	383,54	-6,54	477,21	-10,21	349,04	3,04	453,96	-4,84	360	433
PSO2-2	DIO	402,93	-8,61	451,92	-5,10	362,32	2,34	428,24	0,41	371	430
	DCM	406,21	-9,20	468,06	-4,24	364,70	1,96	458,29	-2,07	372	449
	EtOH	405,65	-9,64	490,49	-7,80	363,99	1,62	467,70	-2,79	370	455
	MeCN	405,41	-9,57	492,18	-8,17	363,74	1,69	469,48	-3,18	370	455

Capítulo 7

Trabalhos Publicados

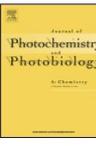
A seguir, são apresentados os trabalhos publicados durante o período de doutorado na Universidade Federal de Santa Maria.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem



Synthesis and photophysical characterization of novel π -conjugated vinyl sulfides



Mariana M. Bassaco^a, Matias Monçalves^a, Francieli Rinaldi^a, Teodoro S. Kaufman^b, Claudio C. Silveira^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET-UNR), Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Dyes and Pigments

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dyepig



Divinyl sulfides/sulfones-based D- π -A- π -D dyes as efficient non-aromatic bridges for π -conjugated compounds



Matias Monçalves^a, Daniel da Silveira Rampon^b, Paulo Henrique Schneider^b, Fabiano Severo Rodembusch^{b,*}, Claudio da Cruz Silveira^{a,**}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Laboratório 2228, CEP 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, CEP 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

RSC Advances



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)



Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 8832

Dipolar vinyl sulfur fluorescent dyes. Synthesis and photophysics of sulfide, sulfoxide and sulfone based D- π -A compounds†

Matias Monçalves,^a Gabriel M. Zanotto,^d Josene M. Toldo,^d Daniel S. Rampon,^c Paulo H. Schneider,^b Paulo F. B. Gonçalves,^d Fabiano S. Rodembusch^{*b} and Claudio C. Silveira^{*a}

Bibliografia

- (1) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590.
- (2) Colegrove, J., *OLED Display & OLED Lighting: Technology Trends & Market Forecast*; Plastic Electronics: Exhibition & Conference: 2012.
- (3) Xu, Y.; Liu, C.; Khim, D.; Noh, Y.-Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26553–26574.
- (4) Su, Y.; Wang, C.; Xie, W.; Xie, F.; Chen, J.; Zhao, N.; Xu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4662–4667.
- (5) Kuehne, A. J. C.; Gather, M. C. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12823–12864.
- (6) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (7) Lee, C.-P.; Lin, R. Y.-Y.; Lin, L.-Y.; Li, C.-T.; Chu, T.-C.; Sun, S.-S.; Linb, J. T.; Ho, K.-C. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23810–23825.
- (8) Li, Q., *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012.
- (9) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.
- (10) Xu, R.-P.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9116–9142.
- (11) Ostroverkhova, O. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.
- (12) Das, R.; Harrop, P., *Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2016–2026*; IDTechEx: 2016.
- (13) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- (14) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (15) Fichou, D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- (16) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., *Handbook of Thiophene-based Materials*; Wiley-VCH: 2009.
- (17) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.

- (18) Dong, H.; Liang, M.; Zhang, C.; Wu, Y.; Sun, Z.; Xue, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22822–22830.
- (19) Zhou, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4414–4423.
- (20) Ren, X.; Jiang, S.; Cha, M.; Zhou, G.; Wang, Z.-S. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3493–3499.
- (21) Monçalves, M.; Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S.; Silveira, C. C. *Dyes Pigm.* **2014**, *102*, 71–78.
- (22) Bassaco, M. M.; Monçalves, M.; Rinaldi, F.; Kaufman, T. S.; Silveira, C. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *290*, 1–10.
- (23) Li, Y.; Josowicz, M.; Tolbert, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10374–10382.
- (24) Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137–1144.
- (25) Jiang, Y.; Gindre, D.; Allain, M.; Liu, P.; Cabanetos, C.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4285–4289.
- (26) Wu, Y.; Zhu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
- (27) Malashikhin, S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12846–12847.
- (28) Kathayat, R. S.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12612–12614.
- (29) Huang, B.; Qi, Q.; Jiang, W.; Tang, J.; Liu, Y.; Fan, W.; Yin, Z.; Shi, F.; Ban, X.; Xu, H.; Sun, Y. *Dyes Pigm.* **2014**, *111*, 135–144.
- (30) Xia, D.; Wang, X.-Y.; Guo, X.; Baumgarten, M.; Li, M.; Müllen, K. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *XX*, XX–XX.
- (31) Liu, J.; Sun, Y.-Q.; Zhang, H.; Shi, H.; Shi, Y.; Guo, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22953–22962.
- (32) Jin, M.; Xu, H.; Hong, H.; Malval, J.-P.; Zhang, Y.; Ren, A.; Wan, D.; Pu, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8480.
- (33) Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 769–786.
- (34) Palomba, M.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Santi, C.; Sancineto, L. *Phosphorus Sulfur* **2016**, *191*, 235–244.
- (35) Bader, H.; Cross, L. C.; Heilbron, S. I.; Jones, E. R. H. *J. Chem. Soc.* **1949**, 619–623.
- (36) Wei, Q.; Pöttsch, R.; Liu, X.; Komber, H.; Kiriy, A.; Voit, B.; Will, P.-A.; Lenk, S.; Reineke, S. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2545–2553.
- (37) Degtyareva, E. S.; Burykina, J. V.; Fakhrutdinov, A. N.; Gordeev, E. G.; Khrustalev, V. N.; Ananikov, V. P. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 7208–7213.

- (38) Zalesskiy, S. S.; Shlapakov, N. S.; Ananikov, V. P. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6740–6745.
- (39) Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373–1383.
- (40) Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3787–3790.
- (41) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492–493.
- (42) Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, *1997*, 221–224.
- (43) Green, M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1324–1326.
- (44) Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170–172.
- (45) Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145–146.
- (46) Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777–780.
- (47) Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278–280.
- (48) Brocksom, T. J.; Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. S. *Synthesis* **1975**, 396–397.
- (49) Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1976**, 396–398.
- (50) Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chefczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967–2972.
- (51) Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.
- (52) Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935–4939.
- (53) Lacowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic: 2006.
- (54) Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (55) Santos, F. S. Hetericíclos fotoativos por transferência protônica intramolecular no estado excitado., tese de doutorado, UFRGS, 2015.
- (56) Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: 1991.
- (57) Marini, A.; Muñoz-Losa, A.; Biancardi, A.; Mennucci, B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17128–17135.
- (58) Singh, M. K.; Pal, H.; Bhasikuttan, A. C.; Sapre, A. V. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 32–38.
- (59) Bhasikuttan, A.; Palit, D.; Sapre, A.; Mittal, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 67–74.

- (60) Jia Xu, B.; guo Chi, Z.; fang Li, X.; yin Li, H.; Zhou, W.; qi Zhang, X.; cheng Wang, C.; Zhang, Y.; wei Liu, S.; rui Xu, J. *J. Fluoresc.* **2010**, *21*, 433–441.
- (61) Jaballah, N.; Chemli, M.; Hriz, K.; Fave, J.-L.; Jouini, M.; Majdoub, M. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 78–87.
- (62) Yang, H.-F.; Su, W.-F.; Chen, Y. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1219.
- (63) Wang, J.; Yao, J.; Wang, H.; Chen, H.; Dong, J.; Zhou, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5250–5255.
- (64) Upadhyay, A.; Karpagam, S. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 50–64.
- (65) Rajeshkumar, V.; Courté, M.; Fichou, D.; Stuparu, M. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 6010–6014.
- (66) Chai, S.-Y.; Bie, G.-J.; Li, T.-L.; Li, W.-L.; Chen, Z.-Q.; Liu, B. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1330–1333.
- (67) Liu, Z.; Zhang, J.; Qiu, Y.; Qin, L.; Zhang, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1960–1968.
- (68) Park, J.-W.; Lee, S.-E.; Park, H.-C.; Chung, T.-G.; Seo, H.-J. *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 103–106.
- (69) Li, W.; Wang, Z.; Lu, P. *Opt. Mater.* **2004**, *26*, 243–246.
- (70) Sathiyam, G.; Sakthivel, P. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 106705–106715.
- (71) Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, H. G. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63.
- (72) Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.
- (73) Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *Org. Synth.* **1965**, *45*, 44.
- (74) Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 241–270.
- (75) Michaelis, A.; Kaehne, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048–1055.
- (76) Arbusow, B. A. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307–335.
- (77) Padilha, G.; Kaufman, T. S.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3349–3353.
- (78) Lee, T. H.; Tong, K.; So, S.; Leung, L. M. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 116–124.
- (79) Otrubova, K.; Cravatt, B. F.; Boger, D. L. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 1079–1089.
- (80) Achelle, S.; Barsella, A.; Caro, B.; le Guen, F. R. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 39218–39227.
- (81) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- (82) Kato, S.-I.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994.
- (83) Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.

- (84) Turro, N. J.; Scaiano, J. C.; Ramamurthy, V., *Principles of Molecular Photochemistry*; University Science Books: 2009.
- (85) Huang, B.; Yin, Z.; Ban, X.; Ma, Z.; Jiang, W.; Tian, W.; Yang, M.; Ye, S.; Lin, B.; Sun, Y. *J. Lumin.* **2016**, *172*, 7–13.
- (86) El-Daly, S. A.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A. *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 1307–1311.
- (87) Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold-Blankenstein, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1961**, *73*, 695–706.
- (88) Liang, M.; Chen, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- (89) Agrawal, S.; English, N. J.; Thampi, K. R.; MacElroy, J. M. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12044.
- (90) Guido, C. A.; Cortona, P.; Mennucci, B.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3118–3126.
- (91) Kathiravan, A.; Srinivasan, V.; Khamrang, T.; Velusamy, M.; Jaccob, M.; Pavithra, N.; Anandan, S.; Velappan, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3125–3135.
- (92) Parisi, M. L.; Maranghi, S.; Basosi, R. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *39*, 124–138.
- (93) Mahalingam, S.; Abdullah, H. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *63*, 245–255.
- (94) Grätzel, M. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2006**, *14*, 429–442.
- (95) Zhang, L.; Cole, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.
- (96) Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2903–2934.
- (97) Ambrosio, F.; Martsinovich, N.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1531–1535.
- (98) Fortes, M. P.; da Silva, P. B.; da Silva, T. G.; Kaufman, T. S.; Militão, G. C.; Silveira, C. C. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *118*, 21–26.
- (99) Cong, J.; Yang, X.; Liu, J.; Zhao, J.; Hao, Y.; Wang, Y.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6663.
- (100) Zhang, L.; Cole, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19062–19069.
- (101) Tang, J.; Qu, S.; Hu, J.; Wu, W.; Hua, J. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 2306–2311.
- (102) Ooyama, Y.; Hagiwara, Y.; Oda, Y.; Mizumo, T.; Harima, Y.; Ohshita, J. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2336.
- (103) Singh, P.; Baheti, A.; Thomas, K. J.; Lee, C.-P.; Ho, K.-C. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 523–533.

- (104) Mao, J.; He, N.; Ning, Z.; Zhang, Q.; Guo, F.; Chen, L.; Wu, W.; Hua, J.; Tian, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9873–9876.
- (105) Michinobu, T.; Satoh, N.; Cai, J.; Li, Y.; Han, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3367.
- (106) Preat, J.; Hagfeldt, A.; Perpete, E. A. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4537.
- (107) Insuasty, A.; Ortiz, A.; Tigreros, A.; Solarte, E.; Insuasty, B.; Martín, N. *Dyes and Pigments* **2011**, *88*, 385–390.
- (108) Luo, G.-G.; Lu, H.; Wang, Y.-H.; Dong, J.; Zhao, Y.; Wu, R.-B. *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 498–505.
- (109) Hart, A. S.; C., C. B. K.; Subbaiyan, N. K.; Karr, P. A.; D'Souza, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5813–5820.
- (110) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.
- (111) Poon, S.-Y.; Wong, W.-Y.; Cheah, K.-W.; Shi, J.-X. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2550–2563.
- (112) Armarego, W.; Chai, C., *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth: Cornwall, UK, 2009.
- (113) Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024.
- (114) Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01., Wallingford CT, 2009.
- (115) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (116) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- (117) Aroche, D. M. P.; Toldo, J. M.; Descalzo, R. R.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6987–6996.
- (118) Adamo, C.; Jacquemin, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856.
- (119) Pastore, M.; Mosconi, E.; Angelis, F. D.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7205–7212.
- (120) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019–2039.
- (121) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- (122) Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Němec, I.; Hermann, P.; Lukeš, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2409–2423.
- (123) Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 724–729.
- (124) Wegener, W. *Z. Chem.* **1971**, *11*, 262–262.