

Carla Manuela Coelho da Fonseca Ribeiro

**Efeito da Introdução de Grupos Fenilo e Incremento de Anéis Fundidos na Estrutura, Propriedades Térmicas e Características Óticas de Poliacenos**



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO  
SETEMBRO /2012

Carla Manuela Coelho da Fonseca Ribeiro

# **Efeito da Introdução de Grupos Fenilo e Incremento de Anéis Fundidos na Estrutura, Propriedades Térmicas e Características Óticas de Poliacenos**



*Tese de Mestrado submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Química*

## **Composição do Júri**

**Maria Ermelinda da Silva Eusébio**, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra;

**Alexandre Lopes de Magalhães**, Professor Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Representante da Comissão Científica do 2º Ciclo de Estudos em Química);

**Manuel João dos Santos Monte**, Professor Associado do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências do Porto;

**Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos**, Professor Associado do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências do Porto (orientador).

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO  
SETEMBRO /2012



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Doutor Luís M. N. Belchior F. Santos, orientador deste projeto, pelo enorme e incansável apoio, pelos seus ensinamentos, paciência e disponibilidade que teve para comigo ao longo deste último ano. Por toda a dedicação que apresentou para que o trabalho corresse bem, um enorme obrigado.

Ao Carlos Lima por todo o apoio que deu na implementação do projeto.

Aos meus colegas, José Carlos, Ana Rodrigues Conde, Marisa, Ana Lobo, Ricardo e Sandra pelo apoio e simpatia que deram durante este trabalho.

Ao grupo de Energética Molecular, Colóides e Bio-Interfaces toda a simpatia e acolhimento durante este projeto.

À minha querida filha, ao meu marido e à minha mãe, pelo carinho e apoio incondicional, que me deram durante este percurso.

## RESUMO

Este trabalho teve como objectivo o estudo do efeito da introdução de grupos fenilo e incremento de anéis fundidos na estrutura molecular e supramolecular, propriedades térmicas e características óticas em séries homólogas de polifenilenos e derivados do naftaleno e antraceno. Foi explorada a introdução de dois a quatro grupos fenilo, nas séries do benzeno (*p*-terfenilo, *p*-quarterfenilo e *p*-quinquefenilo); do naftaleno (1,4-difenilnaftaleno e 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno) e nos derivados do antraceno (9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno e 9,10-difenilantraceno) e ainda o incremento do anel fundido (*p*-terfenilo; 1,4-difenilnaftaleno; 9,10-difenilantraceno; *p*-quinquefenil; 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno).

Foi usada a metodologia de síntese de acoplamento carbono-carbono Suzuki-Miyaura para a síntese de vários poliacenos. Aplicaram-se várias estratégias com vista à otimização dos resultados das sínteses (rendimento, seletividade, pureza, etc) por variação das condições experimentais (temperatura, solvente, base, tempo, etc). Os compostos sintetizados foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , cristalografia de raios-X de mono cristal, técnicas espectroscópicas de UV-vis e de fluorescência e técnicas de termoanálise.

O incremento de anéis fundidos e a introdução de substituintes fenilos na série de poliacenos lineares leva a um efeito hiperocrómico e batocrómico nos espectros de absorção e emissão. A diferenciação e interpretação dos ponto de fusão entre isómeros foi feita com base nas maiores ou menores forças coesivas do líquido relativamente ao sólido e ainda com base na análise da simetria molecular e estruturação supramolecular que resulta numa diferenciação da variação de entropia associada à transição de fase sólido-líquido.

As propriedades electrónicas, características estruturais e supramoleculares e equilíbrio de fase sólido-líquido foram avaliadas e discutidas com base na influência de pequenas alterações estruturais ao nível molecular, no efeito da introdução de grupos fenilo e no incremento de anéis fundidos para uma série de compostos modelo. Os resultados obtidos e sua análise são uma contribuição para o entendimento das propriedades e aplicabilidade destes materiais.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the effect of the introduction of phenyl groups and the increment of fused rings in the molecular structure and supramolecular, thermal properties and optical characteristics in homologous series of polyphenylenes and derivatives of naphthalene and anthracene. The introduction of two to four phenyl groups in the benzene (*p*-terphenyl, *p*-quarterphenyl and *p*-quinquephenyl) naphthalene (1,4-diphenylnaphthalene and 1,4-di(biphen-4-yl)naphthalene) and anthracene (9-phenylanthracene, 9-biphenylanthracene and 9,10-di phenylanthracene) series was explored, as well the increment of fused ring (*p*-terphenyl, 1,4-diphenylnaphthalene; 9,10-di phenylanthracene -and *p*-quinquephenyl; 1,4-di (biphen-4-yl)naphthalene).

Several polyacenes were synthesized by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. Several strategies were applied in order to optimize the results of the syntheses (yield, selectivity, purity, etc.) by varying the experimental conditions (temperature, solvent, base, time of reaction, etc.). The synthesized compounds were characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, single X-ray crystallography crystal, UV-vis and fluorescence spectroscopy and thermal analysis techniques.

The increment fused ring and introduction of substituents at the phenyl linear polyacenes, leads to a hyperchromic effect and batocrómico in the absorption and emission spectra. The differentiation and interpreting the melting point of isomers was based on greater or lesser cohesive forces of the liquid to the solid and relatively still based on analysis of symmetry molecular structure and supramolecular resulting in significant differentiation of the variation of entropy associated with the transition phase solid-liquid.

The electronic properties, structural and supramolecular characteristics and solid-liquid phase equilibrium were evaluated and discussed based on the influence of small structural changes of the molecular level, the effect of the introduction of phenyl groups and the increment of fused rings to a series of compounds model. The results and their contribute to the understanding of the properties and applicability of these materials.

## RÉSUMÉ

Ce travail visant à étudier l'effet de l'introduction de groupes phényle et incrémenter cycles condensés dans la structure moléculaire et supramoléculaire, propriétés thermiques et les caractéristiques optiques en série homologue de polyphénylènes et des dérivés de naphthalène et l'anthracène. A été exploitée pour introduire deux à quatre groupes phényle dans la série du benzène (*p*-terphényle, *p*-quarterphényle et *p*-quinquephényle) dans les dérivés de naphthalène (1,4-diphénylnaphthalène et le 1,4-di (biphen-4-yl) naphthalène) et et les dérivés anthracènes (9-phénylanthracène, le 9-biphenylanthracène et 9,10-di phénylanthracène) et aussi l'augmentation de l'anneau condensé (*p*-terphényle, 1,4-diphénylnaphthalène; 9,10-di-phénylanthracène et de *p*-quinquephenyl, le 1,4-di (biphen-4-yl) naphthalène).

La méthodologie utilisée est la synthèse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura pour la synthèse de plusieurs polyacènes. Plusieurs stratégies ont été appliquées afin d'optimiser les résultats des synthèses (rendement, la sélectivité, la pureté, etc), en faisant varier les conditions expérimentales (température, solvant, base, longueur, etc.) Les composés synthétisés ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , cristallographie des rayon-X cristal unique, les techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie UV-visible et de fluorescence et de techniques d'analyse thermique.

L'incrément des anneau fondu et la introduction des substitues des phényl sur la série de polyacènes linéaire, conduit à un effet hyperchrome et bathochrome dans les spectres d'absorption et d'émission. La différenciation et l'interprétation du point de fusion des isomères est aussi basée sur plus ou moins les forces de cohésion du liquide relativement à solide sur la base de l'analyse de la structure de symétrie moléculaire et supramoléculaire dans la différenciation significative de la variation de l'entropie associée à la transition en phase solide-liquide.

Les propriétés électroniques, des caractéristiques structurelles et supramoléculaire, équilibre de phase solide-liquide ont ensuite été évalués et discuté basée sur l'influence de petits changements structurels au niveau moléculaire, l'effet de l'introduction de groupes phényle et l'incrément des anneau fondu à une série de composés modèle. Les résultats et l'analyse contribuent pour la compréhension de ces effets sur les propriétés et l'applicabilité de ces matériaux.

## ÍNDICE

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
Résumé	VII
Índice de Figuras	XIV
Índice de Tabelas	XX
1 Introdução	2
1.1. Âmbito do trabalho	2
1.1.1. Resumo experimental	4
1.2. Propriedades, características dos compostos estudados	6
1.2.1. Séries do benzeno	6
1.2.2. Derivados do antraceno	7
1.2.3. Isómeros e derivados de naftaleno	8
1.3. Revisão bibliográfica de reacções de acoplamentos-cruzados: C-C	8
1.3.1. Reacção de acoplamento – cruzado de Suzuki-Miyaura	10
13.1.1. Reacção de acoplamento – cruzado	10
1.3.1.2. Reacção de Suzuki-Miyaura	12
2. Síntese dos poliacenos pela metodologia acoplamento-cruzado Suzuki-Miyaura	18
2.1. Estratégias da reacção de Suzuki-Miyaura	18
2.1.1. Sínteses em atmosfera de ar e de azoto	19

2.1.1.1. Procedimento geral das sínteses em atmosfera de ar	<b>20</b>
2.1.1.1.1. Síntese em condições experimentais fixas	<b>20</b>
2.1.1.1.2. Síntese em condições experimentais variáveis	<b>21</b>
2.1.1.2. Procedimento detalhado das sínteses em atmosfera de azoto	<b>22</b>
2.1.1.2.1. Síntese em condições experimentais fixas	<b>22</b>
2.1.2. Procedimento detalhado das sínteses em atmosfera de ar	<b>24</b>
2.1.2.1. Síntese em condições experimentais fixas	<b>24</b>
2.1.2.1.1. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	<b>24</b>
2.1.2.1.2. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-3il)naftaleno	<b>25</b>
2.1.2.1.3. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-2il)naftaleno	<b>26</b>
2.1.2.1.4. Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	<b>27</b>
2.1.2.1.5. Incremento de bifenilos, na posição 2,6-di(bifen-3il)naftaleno	<b>28</b>
2.1.2.1.6. Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno	<b>29</b>
2.1.2.2. Síntese em condições experimentais variáveis (solvente, equivalentes molares, base e catalisador)	<b>30</b>
2.1.2.2.1. Incremento de bifenilos na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando tolueno como solvente apolar	<b>30</b>
2.1.2.2.2. Incremento de bifenilos na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, alterando o nº de equivalentes molares	<b>31</b>

2.1.2.2.3. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, alterando a base	32
2.1.2.2.4. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando solvente polar aprótico	34
2.1.2.2.5. Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando como catalisador: Tetraquis(tetra(trifenilfosfina) de paládio(0)	35
2.1.2.2.6. Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno utilizando um solvente apolar	36
2.1.2.2.7. Incremento de bifenilos na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno	37
2.1.4. Procedimento detalhado das sínteses em atmosfera de azoto	38
2.1.4.1. Síntese em condições experimentais fixas	38
2.1.4.2. Incremento de fenilos na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	38
2.1.4.3. Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	39
2.1.4.4. Incremento de fenilos na posição <i>p</i> -terfenil	40
2.1.4.5. Incremento de bifenilos na posição <i>p</i> -quinquefenil	41
2.1.4.6. Incremento de fenilos na posição 9,10-difenilantraceno	42
2.1.4.7. Incremento de bifenilos na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno	43
2.1.4.8 Incremento de bifenilos, 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	44
2.2. Purificação e Caracterização	45
2.2.1. Purificação	45
2.2.1.1 Controlo do grau de pureza	45
2.2.1.2. Sublimação sob pressão reduzida	46
2.3 Caracterização estrutural e supramolecular	47

2.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)	47
2.3.1.1. Resultados experimentais	47
2.3.1.1.1    1,4-di(bifen-4il)naftaleno	48
2.3.1.1.2    2,6-difenilnaftaleno	49
2.3.1.1.3    2,6-di(bifen-2il)naftaleno	50
2.3.2. Cristalografia de raios X	51
2.3.2.1. Resultados experimentais	51
3. Caracterização espectroscópica	54
3.1. Espectroscopia de Absorção	54
3.1.1. Espectrómetro UV-vis	57
3.1.2. Resultados experimentais	58
3.1.3. Resultados espectrais	60
3.1.3.1. Introdução de fenilos – Séries	60
3.1.3.2. Introdução de fenilos – Isómeros	63
3.1.3.3. Incremento de anéis fundidos	65
3.2. Espectroscopia de Emissão (Fluorescência)	67
3.2.1. Resultados experimentais	69
3.2.2. Resultados espectrais	71
3.2.2.1. Introdução de fenilos – Séries	71
3.2.2.2. Introdução de fenilos – Isómeros	73
3.2.2.3. Incremento de anéis fundidos	75
4. Caracterização Térmica	77
4.1 Considerações gerais	77

4.2. Termogravimetria (TG)	78
4.2.1. Analisador Termogravimétrico	79
4.2.2. Aplicações da TG	82
4.2.3. Calibração térmica do sistema de termo análise	82
4.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	84
4.3.1. Analisadores de DSC	84
4.3.2. Registro de dados no DSC	86
4.3.3. Calibração da escala de potência e temperatura do DSC	87
4.4. Resultados experimentais	90
4.4.1. Comparação dos resultados experimentais da $T_{fus}$ de TG com a $T_{fus}$ de DSC	98
4.4.2. Correção dos parâmetros termodinâmicos para mesma temperatura de referência (média das temperaturas de fusão)	100
5. Discussão	103
5.1 Estrutura molecular e supramolecular	103
5.2. Propriedades eletrônicas (UV-vis / Fluorescência)	105
5.3. Propriedades térmicas	107
5.3.1. Relação entre a temperatura de fusão com a introdução de substituintes nas séries	107
5.3.2. Relação entre a temperatura de fusão com a introdução de substituintes, nos isômeros do naftaleno	108
5.3.3. Visão global das temperaturas de fusão	111
5.3.4. Entalpia e entropia de fusão	112
5.3.4.1. Séries dos poliacenos	112

5.3.4.2. Isómeros de naftaleno	<b>113</b>
5.3.4.3 Incremento do anel nos poliacenos	<b>116</b>
Lista de Referências	<b>117</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ilustração esquemática da estratégia de trabalho	3
Figura 1.2 - Espectros de absorção e de fluorescência de bifenil, <i>p</i> -terfenil, <i>p</i> -quarterfenil e <i>p</i> -quinquefenil e <i>p</i> -sexifenil	7
Figura 1.3 - Exemplos de reações que formam ligações carbono-carbono	9
Figura 1.4 - Esquema representativo de um reacção de acoplamento C-C	11
Figura 1.5- Esquema de preparação de compostos policíclicos aromáticos mono-acoplados através da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura	11
Figura 1.6 - Mecanismo da reação de acoplamento-cruzado	12
Figura 1.7- Mecanismo de acoplamento-cruzado de Suzuki-Miyaura	13
Figura 1.8 - Ciclo catalítico da reação Suzuki-Miyaura	14
Figura 1.9 - Isomerização do complexo <i>cis</i> L <sub>2</sub> R <sub>1</sub> PdX. Adição oxidativa do complexo Pd(0)	14
Figura 1.10 - Isomerização do complexo <i>trans</i> L <sub>2</sub> R <sub>1</sub> Pd(II)R <sub>2</sub> . Eliminação redutiva do complexo Pd(II)	15
Figura 1.11 - Reações laterais mais frequentes na síntese Suzuki-Miyaura de compostos orgânicos aromáticos	16
Figura 2.1- Metodologia Suzuki-Miyaura di-acoplamento C-C	18
Figura 2.2 - Ciclo catalítico dos compostos estudados pela metodologia Suzuki-Miyaura	21
Figura 2.3 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	24

Figura 2.4 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-3il)naftaleno	25
Figura 2.5 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-2il)naftaleno	26
Figura 2.6 - Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	27
Figura 2.7- Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-3il)naftaleno	28
Figura 2.8 - Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno	29
Figura 2.9 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	30
Figura 2.10 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	31
Figura 2.11- Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	33
Figura 2.12- Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	34
Figura 2.13 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	35
Figura 2.14 - Síntese do com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno	37
Figura 2.15 - Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno	37
Figura 2.16- Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	38
Figura 2.17 - Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno	39
Figura 2.18 - Síntese com di-acoplamento na posição <i>p</i> -terfenil	40
Figura 2.19 - Síntese com di-acoplamento na posição <i>p</i> -quinquefenil	41
Figura 2.20 - Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-difenilantraceno	42

Figura 2.21 - Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno	<b>43</b>
Figura 2.22 - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	<b>44</b>
Figura 2.23 - Micro-sublimador	<b>47</b>
Figura 2.24 - Espectro $^1\text{H}$ NMR do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>48</b>
Figura 2.25 - Espectro $^{13}\text{C}$ NMR do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>49</b>
Figura 2.26 - Espectro $^1\text{H}$ NMR do 2,6-difenilnaftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>49</b>
Figura 2.27 - Espectro $^{13}\text{C}$ NMR do 2,6-difenilnaftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>50</b>
Figura 2.28 - Espectro $^1\text{H}$ NMR do 2,6-di(bifen-2il)naftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>50</b>
Figura 2.29 - Espectro $^{13}\text{C}$ NMR do 2,6-di(bifen-2il)naftaleno. Solvente: $\text{CDCl}_3$	<b>51</b>
Figura 2.30- Estrutura molecular(a) e supramolecular (b) do 9-bifenilantraceno	<b>52</b>
Figura 2.31 - Estrutura molecular(a) e supramolecular(b) do 2,6-di(bien-2il)naftaleno	<b>52</b>
Figura 3.1 - Representação das energias correspondentes a transições electrónicas	<b>56</b>
Figura 3.2 - Sistema ótico do espectómetro modelo Agilent 8453	<b>58</b>
Figura 3.3 - Espectro de absorção do <i>p</i> -quinquefenilo, <i>p</i> -quartefenilo e <i>p</i> -terfenilo	<b>60</b>
Figura 3.4 - Espectro de absorção do 1,4-difenilnaftaleno e 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	<b>61</b>
Figura 3.5 - Espectro de absorção do 9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno e 9,10-difenilantraceno	<b>62</b>
Figura 3.6 - Espectro de absorção do 1,8-difenilnaftaleno , 2,6-difenilnaftaleno, 1-bifenilnaftaleno,1,4-difenilnaftaleno	<b>63</b>

Figura 3.7 - Espectro de absorção do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno e 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno	<b>64</b>
Figura 3.8 - Espectro de absorção do <i>p</i> -quinquefenilo e 1,4-di(bifen-4il)naftaleno.	<b>65</b>
Figura 3.9 - Espectro de absorção do <i>p</i> -terfenilo, 1,4-difenilnaftaleno e 9,10-difenilantraceno	<b>66</b>
Figura 3.10 - Diferenças entre os espectros de absorção e emissão	<b>67</b>
Figura 3.11 - Componentes do espectrofluorímetro	<b>68</b>
Figura 3.12 - Espectro de emissão do 1,4-difenilnaftaleno e 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	<b>71</b>
Figura 3.13 - Espectro de emissão do 9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno e 9,10-difenilantraceno	<b>72</b>
Figura 3.14 - Espectro de absorção do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno, 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno e 2,6-di(bifen-2il)naftaleno	<b>73</b>
Figura 3.15 - Espectro de emissão do 1-bifenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1,4-difenilnaftaleno e 1,8-difenilnaftaleno	<b>74</b>
Figura 3.16 - Espectro de emissão do 1,4-difenilnaftaleno e 9,10-difenilantraceno.	<b>75</b>
Figura 4.1- Gráfico de TG (vermelho- linha superior) e sua derivada, c-DTA/K (branco) do composto 1,4-difenilnaftaleno	<b>78</b>
Figura 4.2 - Termograma do composto 1,4-difenilnaftaleno á temperatura onset de 407.8 K	<b>70</b>
Figura 4.3 - Desenho esquemático de um equipamento de termogravimetria da Netzsch TG 209 F1 , utilizado neste trabalho	<b>80</b>
Figura 4.4 - Esquema de um sistema de DSC por compensação de potência.	<b>85</b>
Figura 4.5 - Exemplo esquemático por fluxo de calor	<b>86</b>

Figura 4.6 - Curvas genéricas da técnica DSC **86**

Figura 4.7- Representação gráfica das temperaturas da literatura (*p*-terphenilo, *p*-quarterfenilo, *p*-quinquefenilo, 9-fenilantraceno e 9,10-difenilantraceno) em função das temperaturas de fusão experimentais (para o *p*-quinquefenilo a temperatura indicada refere-se à temperatura de transição sólido – fase nemática). O valor indicado na literatura está erradamente identificado como temperatura de isotropização

**91**

Figura 4.8 - Correlação entre os resultados experimentais de temperatura de fusão,  $T_{fus}$ , obtidos em TG e em DSC dos compostos 1,4-difenilnaftaleno, 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, 1-bifenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1,8-difenilnaftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno, 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno, 9-fenilantraceno e 9,10-difenilantraceno

**99**

Figura 5.1- Ilustração esquemática da estratégia seguida para explorar o efeito de incremento de anéis e grupos fenilo **103**

Figura 5.2- Estrutura molecular(a) e supramolecular (b) do 9-bifenilantraceno **104**

Figura 5.3- Estrutura molecular(a) e supramolecular(b) do 2,6-di(bifen-4il)naftaleno **104**

Figura 5.4 - Espectro de absorção e de emissão do 1,8-difenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1-bifenilnaftaleno, 1,4-difenilnaftaleno **106**

Figura 5.5 - Espectro de absorção e de emissão do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, 2,6-di(bifen-4il)naftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno e 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno **106**

Figura 5.6 - Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de substituintes de fenilo, na série do benzeno **107**

Figura 5.7 - Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de substituintes de fenilo, na série do antraceno **108**

Figura 5.8- Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de 4 substituintes de fenilo, nas posições 1,4-; 1,2,3,4-; 1,8- e 2,6- dos isômeros do naftaleno **109**

Figura 5.9 - Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de 2 substituintes de fenilo, nas posições 1,4-; 1-; 1,8- e 2,6- dos isômeros do naftaleno **110**

Figura 5.10- Diagrama geral das temperaturas de fusão dos compostos estudados **112**

Figura 5.11 - Representação esquemática da  $\Delta^1_{Cr}H^0_m$  e  $\Delta^1_{Cr}S^0_m$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para a série dos naftalenos. 1,4-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 407.9$  K ); 1,4-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 501.4$  K ) **113**

Figura 5.12 - Representação esquemática da  $\Delta^1_{Cr}H^0_m$  e  $\Delta^1_{Cr}S^0_m$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para a série dos fenilantracenos. 9-fenilantraceno ( $T_{fus} = 426.2$  K ); 9,10-difenilantraceno ( $T_{fus} = 521.3$  K ); 9-bifenilantraceno ( $T_{fus} = 495.8$  K ) **114**

Figura 5.13- Representação esquemática da  $\Delta^1_{Cr}H^0_m$  e  $\Delta^1_{Cr}S^0_m$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para os derivados do naftaleno com dois substituintes de fenilo. 1-bifenilnaftaleno ( $T_{fus} = 422.3$  K ); 1,4-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 407.9$  K ); 1,8-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 423.2$  K ); 2,6-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 506.7$  K ) **115**

Figura 5.14- Representação esquemática da  $\Delta^1_{Cr}H^0_m$  e  $\Delta^1_{Cr}S^0_m$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para os derivados do naftaleno com quatro substituintes de fenilo. 2,6-di(bifen-2il)naftaleno ( $T_{fus} = 524.8$  K ); 1,4-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 501.4$  K ); 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno ( $T_{fus} = 479.3$  K ); 1,8-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 474.7$  K ) **115**

Figura 5.15 - Representação esquemática da  $\Delta^1_{Cr}H^0_m$  e  $\Delta^1_{Cr}S^0_m$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para o incremento dos poliacenos. 1,4-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 407.9$  K ); 9,10-difenilantraceno ( $T_{fus} = 521.3$  K ); *p*-terfenilo ( $T_{fus} = 485.1$  K ) **116**

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Resumo experimental	4
Tabela 2.1 - Condições da síntese para alguns dos compostos sintetizados em atmosfera de ar	20
Tabela 2.2 - Condições da síntese para os compostos 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	21
Tabela 2.3 - Condições da síntese para os compostos 2,6-di(bifen-4il)naftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno e 9,10-di(bifen-4il)antraceno	22
Tabela 2.4 - Condições da síntese para alguns dos compostos sintetizados em atmosfera de azoto	23
Tabela 3.1 - Resultados da espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis), dos compostos estudados	59
Tabela 3.2 - Resultados da espectroscopia de fluorescência, dos compostos estudados	70
Tabela 4.1 - Resultados obtidos das temperaturas de fusão experimental por TG, (c-DTA) e as temperaturas de fusão da literatura dos compostos estudados.	90
Tabela 4.2 - Resultados, obtidos por DSC, das temperaturas de fusão experimental e as temperaturas de fusão da literatura dos compostos estudados	92
Tabela 4.3- Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,4-difenilnaftaleno	93
Tabela 4.4 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno	93

Tabela 4.5 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1-bifenilnaftaleno	<b>94</b>
Tabela 4.6 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 2,6-difenilnaftaleno	<b>94</b>
Tabela 4.7- Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 2,6di(bifen- 2il)naftaleno	<b>94</b>
Tabela 4.8 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,8-difenilnaftaleno	<b>95</b>
Tabela 4.9 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,8-di(bifen- 4il)naftaleno	<b>95</b>
Tabela 4.10 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	<b>96</b>
Tabela 4.11- Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9-fenilantraceno	<b>96</b>
Tabela 4.12 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9-bifenilantraceno	<b>97</b>
Tabela 4.13 - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9,10- difenilantraceno	<b>97</b>
Tabela 4.14 - Temperaturas de fusão, $T_{fus}$ , entalpias, $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$ , e entropias, $\Delta_{Cr}^1 S_m^0$ , molares de fusão padrão dos compostos estudados	<b>98</b>
Tabela 4.15- Resultados de temperaturas, entalpia e entropia de fusão corrigidas para a temperatura média de 471 K	<b>101</b>

## 1. Introdução

## 1 Introdução

### 1.1 Âmbito do trabalho

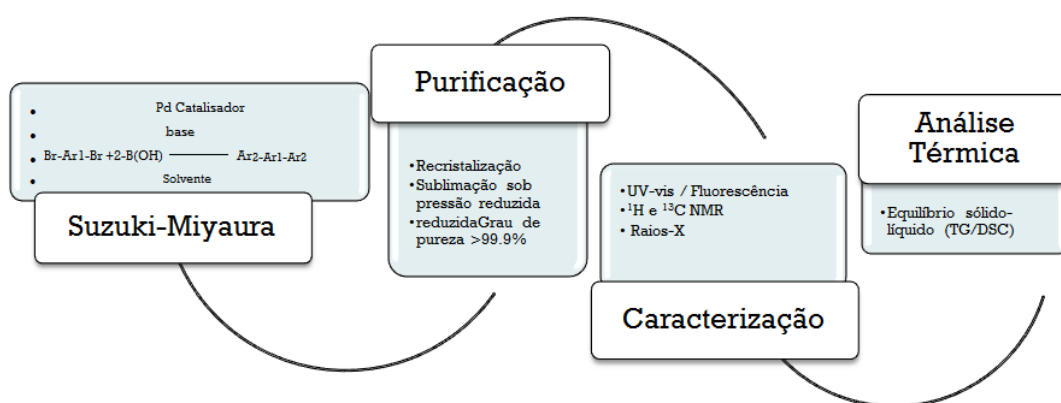
Considerando a atual conjuntura mundial, existe a necessidade de processos mais ecológicos de síntese. Neste aspecto, são as questões ambientais que têm direcionado a síntese orgânica para o desenvolvimento de novas reações e novos métodos mais eficientes. As inovações tecnológicas nesta área estão associadas à redução do número de etapas reacionais, utilização de reagentes mais baratos e menos tóxicos, separação das misturas de subprodutos da sua reação, etc.

Os novos processos químicos apresentam novas reações, condições reacionais mais simples, acoplamento de reações, processos multicomponentes, catalisadores mais eficientes, etc. Muitos tipos de polímeros, ligandos, produtos naturais e produtos farmacêuticos contêm biarilos não substituídos ou estruturas aromáticas substituídas. Recentemente, processos de catálise com Paládio, para a formação de ligações carbono-carbono que em particular a reação Suzuki-Miyaura<sup>1</sup> de acoplamento cruzado, aumentaram a sua popularidade. A reação Suzuki-Miyaura de acoplamento cruzado tem muitas vantagens sobre outros métodos para a construção destes produtos, incluindo condições suaves, boa tolerância em relação a grupos funcionais, a disponibilidade comercial, estabilidade dos seus reagentes, facilidade de manuseamento e separação das misturas de subprodutos da sua reação.

Os derivados de benzeno, naftaleno e antraceno desempenham um papel importante no desenvolvimento dos materiais na área da eletrónica molecular. O crescente interesse dado aos materiais  $\pi$ -conjugados<sup>2,3</sup>, na área da eletrónica molecular e semicondutores orgânicos, é devido às propriedades intrínsecas de luminescência (foto e eletroluminescência) e de transporte de cargas (semicondutores orgânicos) podendo ser utilizados em dispositivos eletro-ópticos tais como OLEDs<sup>5,6</sup> (diodos orgânicos emissores de luz), OPVs<sup>7</sup> (células solares orgânicas fotovoltaicas) e OFETs (transistores orgânicos) e fluidos térmicos<sup>8-13</sup>. Estes compostos possuem uma grande conjugação  $\pi$ , que é útil para formar o “excimer” (um dímero entre uma molécula excitada e uma normal ou também excitada) intermolecular no estado sólido, para exibirem propriedades luminescentes e semicondutoras.<sup>14,15</sup>

Os materiais orgânicos poliacenos<sup>16</sup> e seus derivados apresentam elevado potencial para aplicação em dispositivos electrónicos. Este trabalho visou a síntese de alguns novos compostos que não estavam comercialmente disponíveis. Aplicaram-se várias estratégias, para otimização das sínteses (rendimento, seletividade e pureza), variando-se essencialmente as condições experimentais (temperatura, catalisador, nº de equivalentes dos reagentes, solvente, base, tempo e atmosfera).

Os compostos foram sintetizados pela metodologia Suzuki-Miyaura di-acoplamento C-C. O di-acoplamento destes compostos envolve dois ciclos consecutivos para se obter o produto no final da reação. Os compostos estudados foram purificados por técnicas convencionais e posterior caracterização por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, cristalografia de raios-X e espectroscopia UV-Vis e fluorescência, DSC (calorimetria diferencial de varrimento) e TG (termogravimetria). Com base nos resultados obtidos foi explorada a influência de pequenas alterações estruturais ao nível molecular nas propriedades electrónicas; características estruturais e supramoleculares e no equilíbrio de fase sólido-líquido. Na figura 1.1 é apresentado um diagrama esquemático da estratégia deste trabalho.



**Figura 1.1** - Ilustração esquemática da estratégia de trabalho

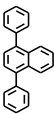
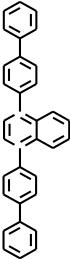
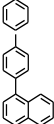
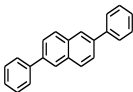
O grupo de investigação de Energética Molecular, Coloides e Bio-interfaces tem vindo a desenvolver e realizar sínteses de polifenilos e seu derivados. Foram também realizados estudos de estrutura/energética para a classe de polifenilos, nomeadamente os isómeros de terfenilos, isómeros de naftalenos<sup>17</sup>, a série oligomérica linear (quarter, quinque e sexifenilo) e outros polifenilos ramificados<sup>18-20</sup>. O objetivo principal deste

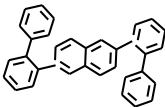

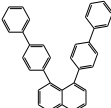
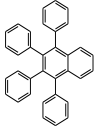
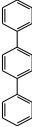
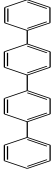
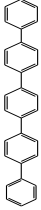

trabalho centrou-se na investigação do efeito de inserção de anéis fenilo e anéis fundidos e efeitos de isomerização em polifenilos e seus derivados.

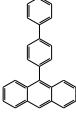
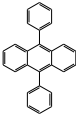
### 1.1.1. Resumo experimental

Nesta secção é apresentada alguma informação relacionada com os compostos que foram caracterizados experimentalmente neste trabalho. Esta informação encontra-se resumida na tabela 1.1, onde é apresentada uma lista dos mais relevantes compostos estudados.

**Tabela 1.1-** Resumo dos compostos estudados. Na coluna “Estudos realizados” é indicado o tipo de estudos que foram realizados com êxito para cada composto.

Composto	Fórmula da estrutura	Fórmula molecular	Estudos realizados
1,4-difenilnaftaleno <sup>(b)</sup>		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
1,4-di(bifen-4-il)naftaleno		C <sub>34</sub> H <sub>24</sub>	<b>Síntese</b> , <sup>1</sup> H NMR e <sup>13</sup> C NMR, UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
1-di(bifen-4-il)naftaleno <sup>(a)</sup>		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
2,6-difenilnaftaleno		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	<b>Síntese</b> , <sup>1</sup> H NMR e <sup>13</sup> C NMR, UV-vis, Fluorescência, TG e DSC

2,6-di(bifen-2il)naftaleno		$C_{34}H_{24}$	<b>Síntese,</b> $^1H$ NMR e $^{13}C$ NMR , Raio X, UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
1,8-difenilnaftaleno <sup>(a)</sup>		$C_{22}H_{16}$	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
1,8-di(bifen-4il)naftaleno <sup>(a)</sup>		$C_{34}H_{24}$	UV-vis, Fluorescência, DSC
1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno <sup>(a)</sup>		$C_{34}H_{24}$	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC
<i>p</i> -terfenilo <sup>(b)</sup>		$C_{18}H_{14}$	UV-vis, TG
<i>p</i> -quarterfenilo <sup>(b)</sup>		$C_{24}H_{18}$	UV-vis, TG
<i>p</i> -quinquefenilo <sup>(a)</sup>		$C_{30}H_{22}$	UV-vis, TG
9-fenilantraceno <sup>(b)</sup>		$C_{20}H_{14}$	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC

<b>9-Bifenilantraceno</b> <sup>(a)</sup>		$C_{26}H_{18}$	Raio X, UV-vis, Fluorescência, DSC
<b>9,10-difenilantraceno</b> <sup>(b)</sup>		$C_{26}H_{18}$	UV-vis, Fluorescência, TG e DSC

<sup>(b)</sup>-compostos obtidos comercialmente (Sigma-Aldrich).

<sup>(a)</sup>- compostos sintetizados em trabalhos análogos<sup>17,21</sup>

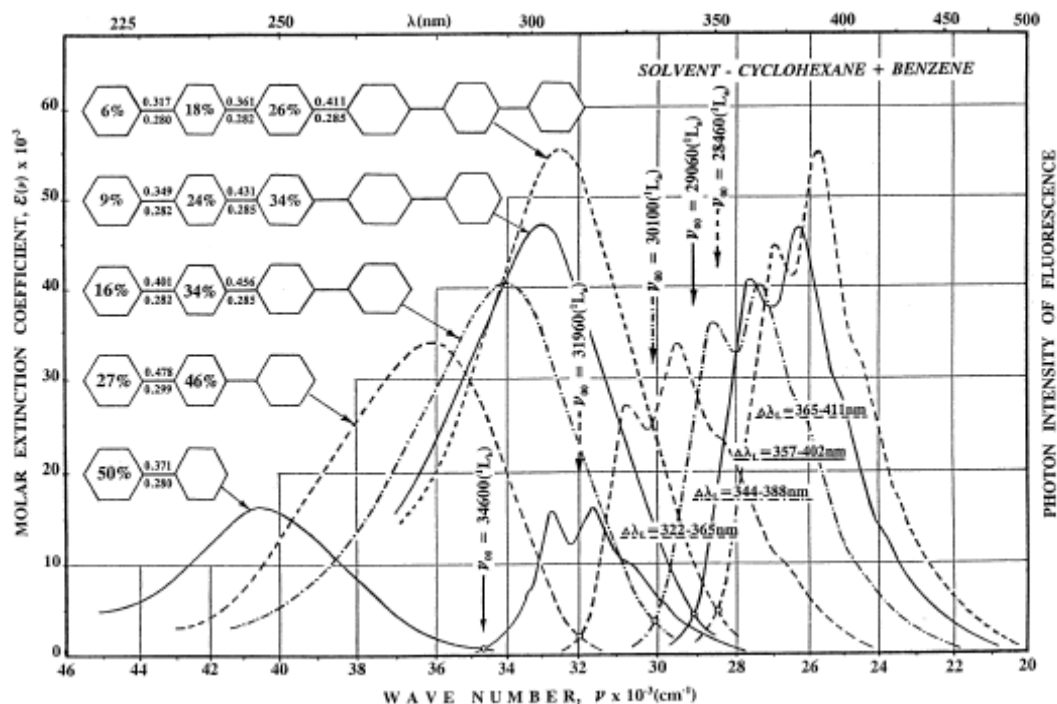
## 1.2 Propriedades e características dos compostos estudados

### 1.2.1 Séries do benzeno

De uma forma geral, os polifenilos e derivados do benzeno possuem elevada estabilidade térmica e química, propriedades condutoras e são foto e eletroluminescentes. O *p*-terfenilo é formado durante a pirólise do benzeno na produção de bipenilo. A molécula de *p*-terfenilo, no estado cristalino e à temperatura ambiente, é não planar.<sup>22,23</sup>

Os polifenilos lineares *p*-quarterfenilo e *p*-quinquefenilo, são precursores do polímero condutor poliparafenileno, que é constituído por sucessivas ligações fenilo-fenilo em posição *para* no benzeno.<sup>23,24</sup> A configuração das moléculas do *p*-quarterfenilo é semelhante à do *p*-terfenilo. A unidade da célula da fase cristalina resultante, contém 4 moléculas e não é simétrica.

Num estudo realizado no ano 2000<sup>25</sup>, obtiveram-se os espectros de absorção e emissão para a série linear dos benzenos apresentados na figura 1.2.



**Figura 1.2-** Espectros de absorção e de fluorescência de bifenil, *p*-terfenil, *p*-quarterfenil e *p*-quinquefenil e *p*-sexifenil. (figura adaptada da referencia 25)

O trabalho de determinação da estrutura do *p*-quinquefenilo por Baker et al.<sup>26</sup>, demonstrou que ao contrário dos polifenilos de cadeia curta (*p*-terfenilo, *p*-quarterfenilo), não existe evidência de um duplo poço de potencial resultante da actuação antagónica das forças inter e intramoleculares, sendo a molécula plana. As forças intermoleculares que tendem a tornar a molécula planar, sobrepõem-se às forças intramoleculares, que forçam a molécula à não planaridade, devido às repulsões electrostáticas entre os átomos de hidrogénio nas posições adjacentes à ligação dos anéis. Por possuírem propriedades óticas, semi-condutoras e estabilidade química e térmica, os polifenilos lineares têm variadas aplicações como componentes de OLED's, transístores de película fina (TFT), polímeros condutores fotoluminescentes e células fotovoltaicas.<sup>27-32</sup>

### 1.2.2. Derivados do antraceno.

Os derivados do antraceno emitem radiação de fluorescência no comprimento de onda correspondente à cor azul. possuem propriedades semi-condutoras e são foto e eletroluminescentes.<sup>33</sup> Têm sido aplicados em OLED's, células fotovoltaicas ou em

novos materiais como nanotubos funcionalizados. A estrutura supramolecular do 9,10-difenilantraceno, determinada por Admas e Ramdas<sup>34</sup>, evidencia que na célula unitária, os grupos fenilo não se encontram no mesmo plano que o grupo antraceno central, devido à rotação em torno da ligação simples C-C entre eles. Não existe ainda literatura publicada da estrutura cristalina do 9-fenilantraceno. No entanto, existem publicações da determinação do ângulo de rotação ( $\theta$ ) do grupo fenilo relativamente ao fragmento antraceno, indicando que as estruturas cristalinas do 9-fenilantraceno e 9,10-difenilantraceno são semelhantes e as interações intermoleculares equivalentes.

### 1.2.3 Isómeros de naftaleno.

Os compostos fenilnaftalenos ou derivados encontram um grande número de aplicações tais como, na nanotecnologia, na biologia molecular, na área de polímeros condutores, etc.<sup>35-37</sup>

A relativa simplicidade estrutural dos fenilnaftalenos ou derivados são conhecimentos fundamentais para caracterizar e quantificar adequadamente os aspectos relevantes químicos e físicos que conduzem à diferenciação de entálpica e entrópica entre estes compostos. Os resultados globais sugerem que a estabilidade entálpica nos fenilnaftalenos está fortemente relacionada com os ângulos diedros adoptadas pelos vários substituintes do fenilo. As diferenças na entropia de sublimação pode ser racionalizada em termos de simetria molecular<sup>17</sup>.

### 1.3. Revisão bibliográfica de reações acoplamento-cruzado C-C

As reações de Grignard descobertas em 1900 (por Barbier e Sabatier), representam o início das descobertas de formas eficientes de se unirem átomos de carbono. Nestas reações ocorre a adição nucleofílica de um carboanión  $sp^3$  (organomagnésio) ao carbono  $sp^2$  de um composto carbonílico (Figura 1.3, a). A reação de Wittig descoberta, em 1954, pode ser considerada, sob certos aspetos, como um complemento da reação de Grignard. Do ponto de vista mecanístico, a reação de Wittig inicia-se de forma semelhante: partindo da adição nucleofílica de um carboanión  $sp^3$  ligado a um átomo de fósforo e terminando com a formação de uma ligação dupla carbono-carbono (Figura 1.3, b). Essas reações “iónicas” aliam-se a reações envolvendo *radicais* (Figura 1.3, c), os quais podem levar a uma excessiva reatividade e conseqüente falta de seletividade.

As reações pericíclicas, em especial a reação de Diels-Alder (Figura 1.3, d), são conhecidas há mais de um século pela habilidade de promover ligações carbono-carbono.



**Figura 1.3** - Exemplos de reações que formam ligações carbono-carbono.

Antes da década de 1960, reações com acoplamentos-cruzados eram limitadas a processos envolvendo Mg e Li, usados principalmente com halogenetos de alquilo desimpedidos. Entretanto, estes processos apresentavam aplicações limitadas. Acoplamentos com  $R_1X$  e  $R_2X$ , possuindo carbonos insaturados ( $Csp^2X$  e  $CspX$ , onde  $X$ =halogênio), ainda não tinham sido descobertos. Além disso, usando halogenetos de alquilo, era comum a presença de reações paralelas importantes, diminuindo assim a seletividade química da reação. Frequentemente ocorriam, por exemplo, homoacoplamentos (formação de  $R_1-R_1$  e/ou  $R_2-R_2$ ), eliminação de  $\alpha$  e  $\beta$ , estereoisomerização, regioisomerização, etc.<sup>38</sup> As reações de acoplamento-cruzado catalisadas por metais de transição só alcançaram a sua forma moderna após a descoberta da eficácia de catalisadores à base de Ni em 1972 por Kumada, resultado do intenso trabalho anteriormente realizado por Yamamoto.<sup>39,40</sup> A partir de então foi possível realizar, de forma seletiva e com bom rendimento, acoplamentos-cruzados entre compostos insaturados (halogenetos de vinilo e arilo) e reagentes de Grignard, usando complexos contendo fosfinas como ligandos. Os processos desenvolveram-se rapidamente, surgindo as primeiras investigações quanto aos mecanismos reacionais, além da ampliação das espécies organometálicas presentes. Diferentes metais passaram então a fazer parte da composição dos complexos catalíticos mais comuns. Destaca-se a

participação do paládio que impulsionou o desenvolvimento das reações de acoplamento cruzado, tanto a nível académico, como à escala industrial.<sup>41,42</sup>

As primeiras reações de acoplamento-cruzado via paládio não continham grandes novidades quanto à natureza daqueles produtos, que já vinham sendo obtidos com a intervenção do Ni. Além disso, o uso de catalisadores à base de paládio encarecia o processo. No entanto, catalisadores à base de Ni apresentavam maior tendência à ocorrência de reações paralelas, diminuindo a seletividade e eficiência de determinados processos. A partir destas constatações, concentraram-se grandes esforços no desenvolvimento de catalisadores à base de paládio com testes para novos reagentes e ligandos, além de diferentes condições experimentais. A primeira geração de catalisadores de paládio contava com a participação de metais relativamente eletropositivos, com acoplamentos envolvendo Mg, Zn, Al e Zr. No final da década de 1970 surgiu a segunda geração, com a aplicação de elementos mais eletronegativos, destacando-se B, Sn e Si. De fato foram muitos os pesquisadores que se envolveram nas últimas décadas em estudos de natureza organometálica. Na literatura existe uma variedade de acoplamentos cruzados catalisados por Pd(0), sendo pioneira a reação de Heck. A reação de Heck surgiu em (1972)<sup>43</sup>, sendo um aprimoramento da reação de Mizoroki (1971)<sup>43</sup>, ficando então, conhecida como reação de Mizoroki-Heck. Outras reações surgiram inspiradas nessa, como por exemplo, a reação de Sonogashira (1975)<sup>44</sup>, a reação de Stille (1978)<sup>45</sup> e a reação de Suzuki (1981)<sup>46</sup>. Esta última, tem adquirido grande impacto na Catálise Química e Ciência de Materiais, bem como em Síntese Orgânica.

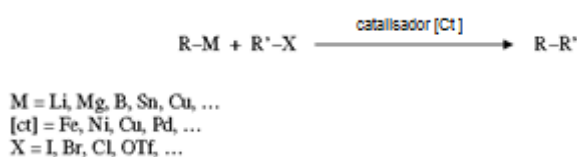
### 1.3.1 Reação de acoplamento – cruzado de Suzuki-Miyaura

#### 1.3.1.1 Reação de acoplamento – cruzado

As reações de acoplamento-cruzado consistem na formação de ligações C-C, envolvendo grupos alquilo, arilo, alquenilo e alquinilo propriamente funcionalizados, geralmente com a participação de um catalisador metálico. Estas reações podem ser divididas em duas categorias: homoacoplamento e heteroacoplamento. Na reação de homoacoplamento duas moléculas idênticas são acopladas, sendo designada de

acoplamento simétrico. Já na reação de heteroacoplamento, duas moléculas diferentes são unidas, podendo desta forma designar-se de acoplamento assimétrico. Os acoplamentos assimétricos são usualmente chamados de acoplamentos-cruzados. Nos acoplamentos assimétricos catalizados por espécies metálicas são formadas ligações C-C (normalmente  $Csp^2-Csp^2$ ,  $Csp^2-Csp$ ,  $Csp^2-Csp^3$ ) entre halogenetos (ou pseudo-halogenetos) orgânicos e reagentes organometálicos.

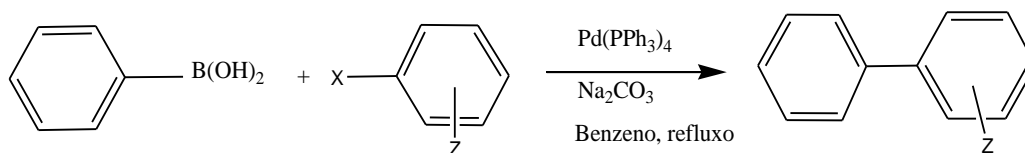
Nestas reações de acoplamento-cruzado, o reagente organometálico reage com um eletrófilo orgânico na presença de um catalisador metálico, formando novas ligações C-C, C-H, C-N, C-O, C-S, C-P, M-C onde M é um metal.



**Figura 1.4** - Esquema representativo de uma reação de acoplamento C-C

Este tipo de reação é normalmente representada como indicada, na figura 1.4 onde X é um halogéneo ou triflato (OTf) e R e R' correspondem a um grupo arilo, heteroarilo ou alquilo e M um metal.

Nos inícios dos anos 80, Akira Suzuki e N. Miyaura<sup>47</sup> iniciaram um aperfeiçoamento nas ligações C-C entre anéis aromáticos catalizados por paládio, usando ácidos borônicos como nucleófilos. Este foi o primeiro método de Suzuki-Miyaura para preparar compostos policíclicos aromáticos (Figura 1.5).



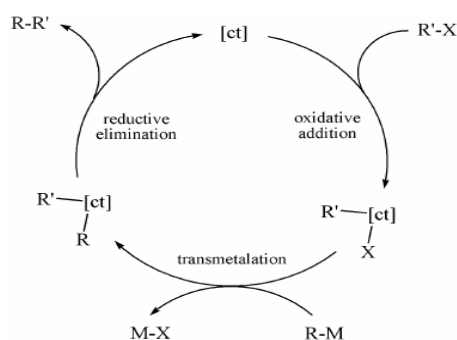
**Figura 1.5** - Esquema de preparação de compostos policíclicos aromáticos mono-acoplados através da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura.

Os compostos organoborados possuem diversas vantagens. Estes compostos além de terem uma maior disponibilidade comercial, são pouco tóxicos, proporcionando

segurança não só em termos ambientais, como na sua manipulação. Os produtos secundários formados também possuem baixa toxicidade, facilitando o seu manuseamento e remoção.

A junção de reagentes com baixa reactividade, como ácidos borónicos e seus derivados, com um sistema catalítico eficiente, como os catalisadores de paládio é considerado o maior progresso nesta área nas últimas duas décadas<sup>48</sup>.

O mecanismo reacional das reações de acoplamento-cruzado envolve três etapas fundamentais: adição oxidativa, transmetalation e a eliminação redutiva (Figura 1.6).



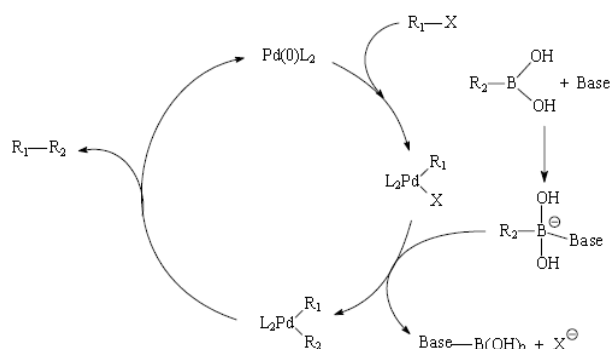
**Figura 1.6-** Mecanismo da reação de acoplamento-cruzado.

### 1.3.1.2 A reação de Suzuki-Miyaura.

A reação de Suzuki-Miyaura depende essencialmente da base, do catalisador e do solvente que se utiliza. Nesta reação podem utilizar-se bases como o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), fosfato de potássio ( $K_3PO_4$ ), hidrogenocarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) e carbonato de céσιο ( $Cs_2CO_3$ ). Os catalisadores comercialmente disponíveis e os mais utilizados nesta reação são: tetra(trifenilfosfina) de paládio  $[Pd(PPh_3)_4]$ ; bis(trifenilfosfina)diclouro de paládio(II)  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ; acetato de paládio(II)  $[Pd(OAc)_2]$  e o [1,2-bis(difenilfosfino)etano]dicloro de paládio(II)  $[Pd(dppe)Cl_2]$ . No caso dos solventes, pode-se utilizar dimetilformamida (DMF); tolueno, tetrahidrofurano (THF) entre outros. A reação funciona satisfatoriamente na maior parte dos casos, utilizando o  $Pd(PPh_3)_4$  ou o  $PdCl_2(PPh_3)_2$  como catalisador, o  $Na_2CO_3$  como base e DME como solvente. Noutro exemplo, onde utilizam como catalizador o  $Pd(OAc)_2$ , como base o  $Na_2CO_3$  e como solvente água e acetona ou água e DMF, verificando-se também que estas condições são satisfatórias. A reação com ácidos arilborónicos utilizando como catalizador o

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$  e como solvente água e DMF, ocorre sem problemas na ausência do ligando trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ )<sup>1</sup>. Os tipos de precursores catalíticos e ligandos utilizados no acoplamento C-C são fundamentais para a etapa de formação catalítica ativa e sua consequente estabilização. No acoplamento cruzado, podem ser utilizados ligandos com o fim de estabilizar o metal no estado de oxidação zero. Fosfinas mono ou polidentadas são ligandos utilizados na estabilização dos intermediários gerados no ciclo catalítico, sejam estes divalentes ou zerovalentes. Além disso, as fosfinas podem ser utilizadas na redução da espécie divalente para gerar a espécie cataliticamente ativa. O metal no estado de oxidação zero inicia o ciclo catalítico, o qual é composto por três etapas básicas: (1) adição oxidativa do haleto de arilo ao metal (0), formando o intermediário  $\text{L}_2\text{R}_1\text{Pd}(\text{II})\text{X}$ , (2) transmetalação, formando o intermediário  $\text{L}_2\text{R}_1\text{Pd}(\text{II})\text{R}_2$ , e (3) eliminação redutiva, levando à formação do correspondente biarilo e regenerando a espécie de paládio inicial.

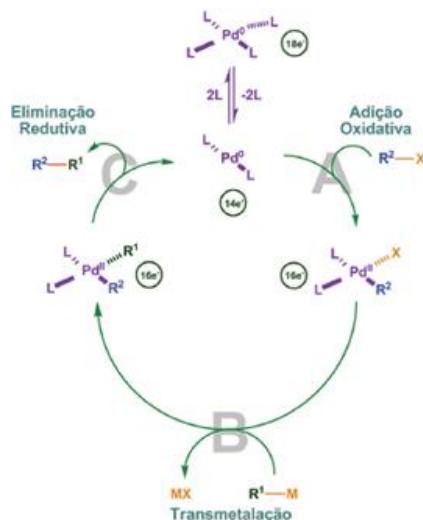
Uma análise mecanicista da reação de Suzuki é fundamental para esclarecer o papel do complexo de paládio, bem como para esclarecer o uso de uma base para o sucesso da reação. O mecanismo proposto para o acoplamento é representado na figura 1.7



**Figura 1.7** - Mecanismo de acoplamento-cruzado de Suzuki-Miyaura

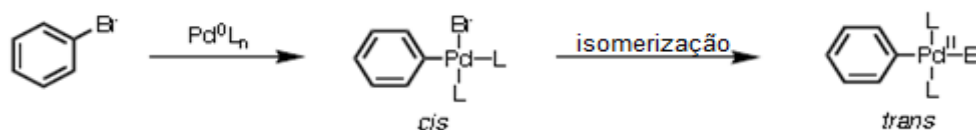
De acordo com a Figura 1.7, o complexo de paládio,  $\text{Pd}^0\text{L}_2$ , sofre uma adição oxidativa na presença de um haleto ou triflato orgânico ( $\text{R}_1\text{X}$ ), resultando no complexo intermediário de paládio,  $\text{L}_2\text{R}_1\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}$ . Numa fase seguinte, este perde o ião halogeneto ( $\text{X}^-$ ) por dissociação, e por coordenação com a porção orgânica  $\text{R}_2$ , proveniente de um complexo ( $[\text{R}_2\text{B}(\text{OH})_2\text{Base}]$ ) gerado a partir do composto de boro e uma base, formando um novo intermediário de paládio,  $\text{L}_2\text{R}_1\text{Pd}^{\text{II}}\text{R}_2$ . Este complexo intermediário, por reação de eliminação redutiva forma o produto de interesse ( $\text{R}_1\text{-R}_2$ ), regenerando a espécie de paládio,  $\text{Pd}^0$ , ativa no ciclo catalítico<sup>48,49</sup>. Nesta reação, torna-se fator limitante o uso de uma base, tendo em vista a necessidade da ativação do composto de boro (geralmente

ácido borónico), pouco nucleófilo, pela formação da espécie mais nucleofílica  $[R_2B(OH)_2Base]$ , capaz de transferir a sua porção  $R_2$  para o intermediário de paládio<sup>II</sup>,  $L_2R_1Pd^{II}X$ , formado no meio reacional. O ciclo catalítico da reação de Suzuki-Miyaura encontra-se também representado na figura 1.8.



**Figura 1.8** - Ciclo catalítico da reação Suzuki-Miyaura

Na figura 1.8, na primeira etapa do ciclo catalítico, o catalisador de paládio,  $Pd^0$ , é gerado *in situ*, formando um complexo metálico reativo de 14 elétrons de valência. Este interage com o substrato ( $R_2-X$ ) que possui um grupo de saída (etapa A), ocorrendo uma reação de *adição oxidativa*, obtendo-se um complexo com 16 elétrons de valência. Na formação do complexo, o número de coordenação do centro metálico aumenta, assim o estado de oxidação passa de  $Pd^0$  para  $Pd^{II}$ . O carácter eletrónico do grupo alquilo  $R_2$  assim como, a natureza do halogénio  $X$ , influenciam a velocidade da reação oxidativa. Os estudos de Akira Suzuki e Gregory Fu demonstraram que as velocidades relativas na adição oxidativa, variam relativamente à identidade do halogénio, de um modo geral, seguindo a ordem  $I > OTf > Br \gg Cl$  <sup>1,50</sup>.

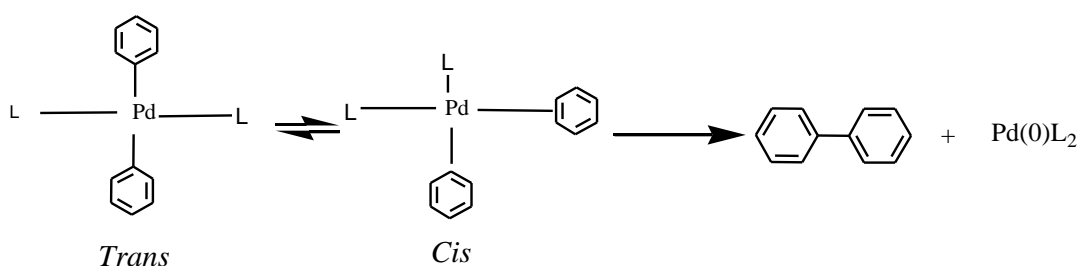


**Figura 1.9** - Isomerização do complexo *cis*  $L_2R_1PdX$ . Adição oxidativa do complexo  $Pd^0$ .

Adição oxidativa inicialmente dá um complexo *cis* que rapidamente isomeriza para o seu isômero *trans* (figura 1.9). Na etapa B, o segundo substrato  $R_1-M$  reage com o

complexo organometálico anterior por *transmetalização*, gerando um intermediário com os dois grupos orgânicos ligados por meio do átomo de paládio. Os primeiros trabalhos publicados por Suzuki *et al.*,<sup>1,46-48,52</sup> demonstraram a dependência entre a base e o solvente na conversão de diferentes derivados borônicos. Bases fortes como o NaOH, TiOH e NaOMe têm um bom desempenho em misturas de solventes THF/H<sub>2</sub>O, enquanto K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> são mais eficientes em DMF. Soderquist *et al.*,<sup>51</sup> provaram que a base está envolvida em vários passos do processo catalítico, tais como, a formação do complexo borônico, a aceleração da velocidade da reação e regeneração do catalisador.

Compostos organoborados reagem na presença de uma base realizando-se a transmetalização. O papel da base na transmetalização ainda não está apurado. São frequentemente envolvidos os complexos boronatos formados via quaternização do boro com a carga negativa da base, gera um intermediário com os dois grupos orgânicos ligados por meio do átomo de paládio, envolvendo um rearranjo conformacional dos ligandos. Por último, podendo envolver um rearranjo conformacional dos ligandos, ocorre a *eliminação redutiva*, (etapa C), com a formação do produto de acoplamento cruzado (R<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>) e a regeneração do catalisador (Pd<sup>II</sup> para Pd<sup>0</sup>), fechando assim o ciclo (figura 1.10). A isomerização *cis* dos complexos é requerida antes da redução eliminativa. A reactividade para este processo segue a ordem: (diaril- > (alquil)aril- > dipropil > dietil- > dimetil-) paládio<sup>II</sup>. Esta tendência é indicativa de que existe participação de orbitais  $\pi$  dos grupos fenilo na formação da ligação C-C<sup>1</sup>.

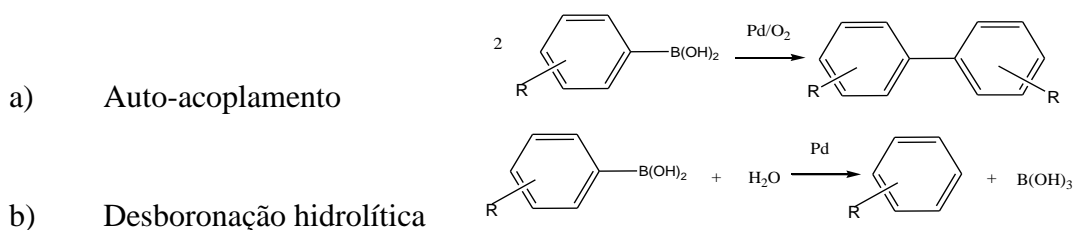


**Figura 1.10** - Isomerização do complexo *trans* L<sub>2</sub>R<sub>1</sub>Pd(II)R<sub>2</sub>. Eliminação redutiva do complexo Pd<sup>II</sup>.

Os grupos X e M são fatores determinantes no sucesso da reação. O grupo X parece-se muito com os tradicionais grupos de saída em reações de substituição nucleófila alifática (S<sub>N</sub>1 e S<sub>N</sub>2). De uma maneira geral, dentro da química de acoplamentos organometálicos, há uma procura acentuada por catalisadores que atuem com substratos

clorados, bromados e iodados, dependendo dos compostos que se pretende sintetizar. Os derivados ativados do grupo OH (ésteres de ácidos fortes) são alternativas importantes quando esse substrato possui um átomo de oxigênio. Derivados de aminas podem também contribuir para flexibilizar a escolha do substrato. Por outro lado, o grupo M traz algumas consequências sobre a sua utilização nos laboratórios de investigação ou nas aplicações industriais. Em trabalhos acadêmicos não há grandes problemas em se utilizar qualquer um dos elementos indicados, salvo pelos cuidados experimentais normalmente requeridos. Dos metais lítio, magnésio, alumínio, zinco e estanho há maiores ou menores preocupações com a toxicidade e a disposição dos resíduos gerados. A escolha específica do tipo de metal (M) a ser utilizado nessas reações depende da disponibilidade do substrato orgânico, do grupo existente antes de colocar o elemento M e dos reagentes necessários para a inclusão de M. A reação de Suzuki-Miyaura, com derivados de boro, (M = B) traz poucos problemas no que toca a resíduos químicos. A grande vantagem das reações de acoplamento organometálico cruzado é que há poucas restrições quanto ao tipo de substrato aromático ou alceno ou alcino terminal. Os substratos aromáticos podem ser policíclicos e/ou heterocíclicos, e em geral todos os substratos toleram a presença de grupos doadores e aceitadores de densidade eletrônica. Ao estudar algumas condições reacionais em termos dos ligandos do catalisador, do solvente e das demais variações, fica clara a grande versatilidade de produtos passíveis de ser sintetizados por intermédio desta reação.

Embora os rendimentos destas sínteses sejam bons para a maioria dos casos, existem sempre contaminações resultantes de reações laterais. As mais comuns são o auto-acoplamento do ácido borônico induzido por oxigênio<sup>53</sup> e a desboronação hidrolítica<sup>54-58</sup> exemplificado na figura 1.11.



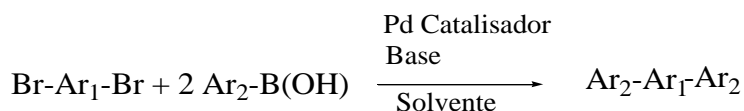
**Figura 1.11-** Reações laterais mais frequentes na síntese Suzuki-Miyaura de compostos orgânicos aromáticos.

2. Síntese dos poliacenos pela metodologia  
acoplamento-cruzado Suzuki-Miyaura.

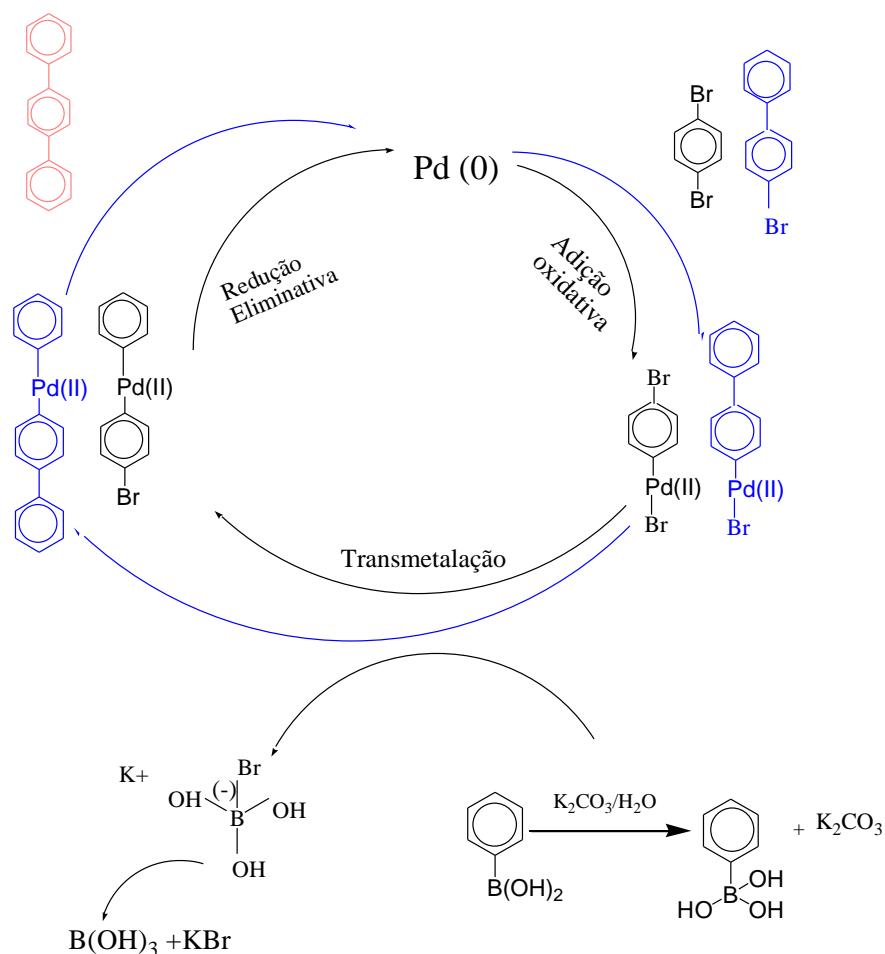
## 2. Síntese dos poliacenos pela metodologia acoplamento-cruzado Suzuki-Miyaura

### 2.1. Estratégias da reação de Suzuki-Miyaura

Um dos objectivos deste trabalho foi planejar várias estratégias de síntese de alguns novos compostos aromáticos lineares e seus derivados que não estavam comercialmente disponíveis, para estudar a influência de alterações estruturais ao nível molecular dos compostos, resultantes da introdução de substituintes fenil e bifenil, no benzeno, naftaleno e antraceno. Pretendeu-se a otimização do rendimento, seletividade e pureza das sínteses, por variação das condições experimentais (temperatura, catalisador, nº de equivalentes molares dos reagentes, solvente, base, tempo de reação e atmosfera reacional). Os compostos foram sintetizados pela metodologia Suzuki-Miyaura di-acoplamento C-C, ilustrado na figura 2.1. O di-acoplamento destes compostos envolve dois ciclos consecutivos para se obter o produto no final da reação, esquematizado na figura 2.2.



**Figura 2.1-** Metodologia Suzuki-Miyaura di-acoplamento C-C.



**Figura 2.2** - Ciclo catalítico dos compostos estudados pela metodologia Suzuki-Miyaura

### 2.1.1 Sínteses em atmosfera de ar e de azoto

Dissolveu-se num gobelé,  $x$  mol/eq da base selecionada em  $(y)$  ml de água numa solução no solvente 1. Para um balão de fundo redondo colocou-se  $x_1$  mol/eq de bromoaceno,  $x_2$  mol/eq ácido arilborónico e  $x_3$  mol/eq do catalisador selecionado. À mistura reacional em refluxo juntou-se a base, permanecendo em refluxo a uma temperatura de  $(\alpha)$  °C durante  $(\delta)$  horas, sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com solvente 2 (dependendo do solvente utilizado na síntese, o solvente 1 pode ser igual ao solvente 2). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente usado na extração, no evaporador rotativo, obtendo-se o

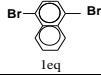
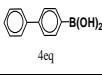
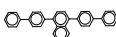
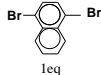
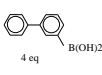

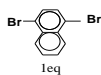
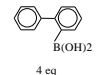

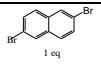
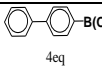
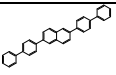
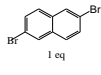
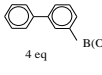

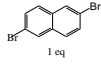
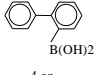

produto impuro. Posteriormente o produto final é recristalizado usando um solvente adequado. Nas sínteses onde se aplicou a atmosfera de azoto, as reações foram realizadas em tubos de vidro selados, sob atmosfera de azoto, em banho de óleo a 100 °C, sob agitação magnética. Os rendimentos obtidos nestas sínteses, não são corrigidos para a pureza da amostra.

### 2.1.1.1. Procedimento geral das sínteses em atmosfera de ar

#### 2.1.1.1.1. Síntese em condições experimentais fixas

Mantendo as condições experimentais fixas, pretendeu-se analisar o sucesso em termos de rendimento do produto e pureza. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.1. Como é evidenciado nos resultados apresentados verifica-se que a posição 1,4 é mais favorável, em relação à posição 2,6 para os substituintes bifenilo *para* e *meta*. Para o substituintes bifenilo *orto*, os resultados da sínteses foram melhores para a posição 2,6.



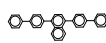


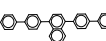


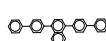


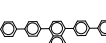


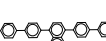
**Tabela 2.1-** Condições da síntese para alguns dos compostos sintetizados em atmosfera de ar

Exp	Ar1	Ar2	Catalisador	Base	Solvente	Ar1- Ar2- Ar1	T / °C	T /h	Rend./ %
1	 1eq	 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	29.1%
2	 1eq	 4 eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	32.2%
3	 1eq	 4 eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	-----
4	 1 eq	 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	-----
5	 1 eq	 4 eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	4.9%
6	 1 eq	 4 eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	12.5%

## 2.1.1.1.2. Síntese em condições experimentais variáveis.







Variando as condições experimentais (solvente, proporção molar entre reagentes, base e catalisador), pretendeu-se otimizar as propriedades desejadas (rendimento e pureza). Como é demonstrado na tabela 2.2, verificou-se um aumento do rendimento e da pureza na síntese de 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando um catalisador com um ligando mais volumoso e um solvente apolar.

**Tabela 2.2** - Condições reacionais para a síntese do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Exp	Ar1	Ar2	Catalisador	Base	Solvente	Ar1- Ar2- Ar1	T / °C	T / h	Rend./ %
7	 1eq	 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	Tolueno / H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	29.9%
8	 1.5eq	 3.8eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 4.5eq	Tolueno / H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	6.2%
9	 1eq	 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	NaOH / 5eq	Tolueno / H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	4.9%
10	 1eq	 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> / 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	THF / H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	14.8%
11	 1eq	 4eq	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> / 1mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	Tolueno / H <sub>2</sub> O (1:1)		100	8	34.7%

Na tabela 2.3, verificou-se uma diminuição de rendimento do composto 2,6-di(bifeni-2-il)naftaleno em relação à síntese nº 6 da tabela 2.1. A alteração de um solvente polar aprótico para um solvente apolar, parece relacionar-se com essa diminuição.

**Tabela 2.3** - Condições da síntese para os compostos 2,6-di(bifen-4-il)naftaleno, 2,6-di(bifeni-2-il)naftaleno e 9,10-di(bifeni-4-il)antraceno.



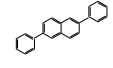


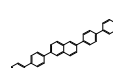


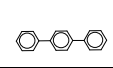


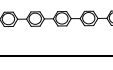


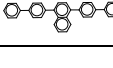


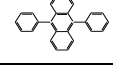


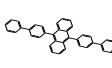
Exp	Ar1	Ar2	Catalisador	Base	Solvente	Ar1-Ar2- Ar1	T / °C	T /h	Rend./%
12	 1 eq	 B(OH) <sub>2</sub> 4 eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> 1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 6eq	Tolueno/ H <sub>2</sub> O(1:1)		100	8	7.7%
13	 1 eq	 B(OH) <sub>2</sub> 4eq	Pd(OAc) <sub>2</sub> 2 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 5eq	DMF /H <sub>2</sub> O(1:1 )		100	8	-----

### 2.1.1.2 Procedimento geral das sínteses em atmosfera de azoto

#### 2.1.1.2.1 Síntese em condições experimentais fixas

Mantendo as condições experimentais fixas para os vários compostos analisou-se o rendimento da reação com a introdução de substituintes fenil e bifenil no benzeno, no naftaleno e no antraceno. Na introdução de um substituinte de fenil no naftaleno e antraceno observou-se maior rendimento que na introdução de um substituinte de bifenilo nestes acenos.

**Tabela 2.4-** Condições da síntese para alguns dos compostos sintetizados em atmosfera de azoto

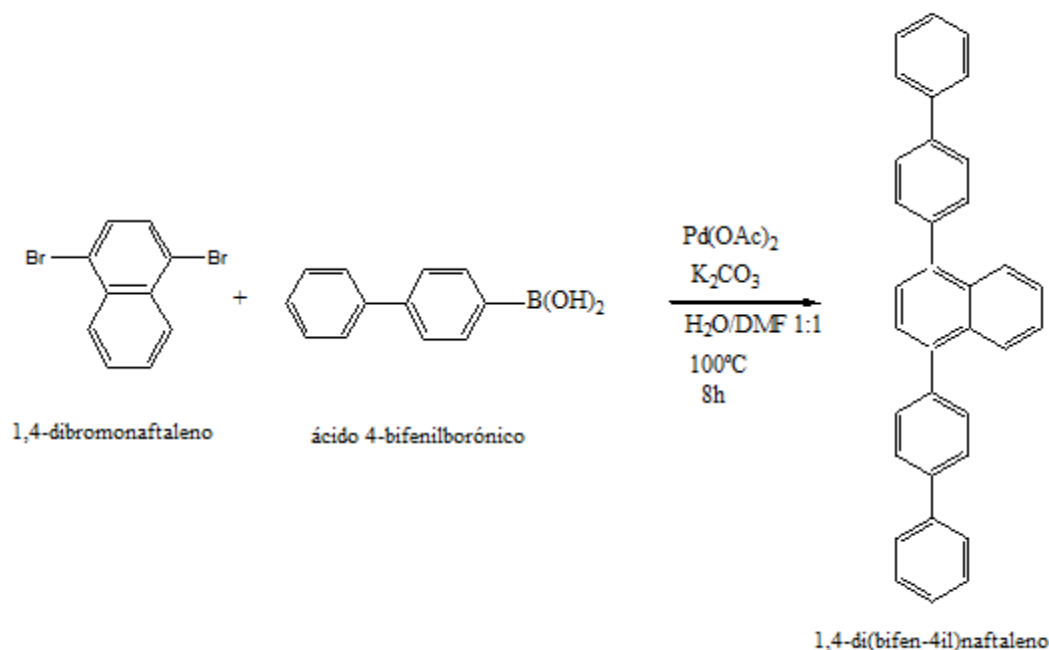
Exp	Ar1	Ar2	Catalisador	Base	Solvente	Ar1- Ar2- Ar1	T / °C	T / h	Rend./ %
14			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	29.4%
15			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	-----
16			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/ H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	2.2%
17			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/ H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	2.2%
18			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	58.5%
19			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	49.2%
20			Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 6mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /5eq	Tolueno/H <sub>2</sub> O (3:1)		70	4	-----

## 2.1.2 Procedimento detalhado das sínteses em atmosfera de ar

## 2.1.2.1 Síntese em condições experimentais fixas

## 2.1.2.1.1 Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Na figura 2.3 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.3** - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno.

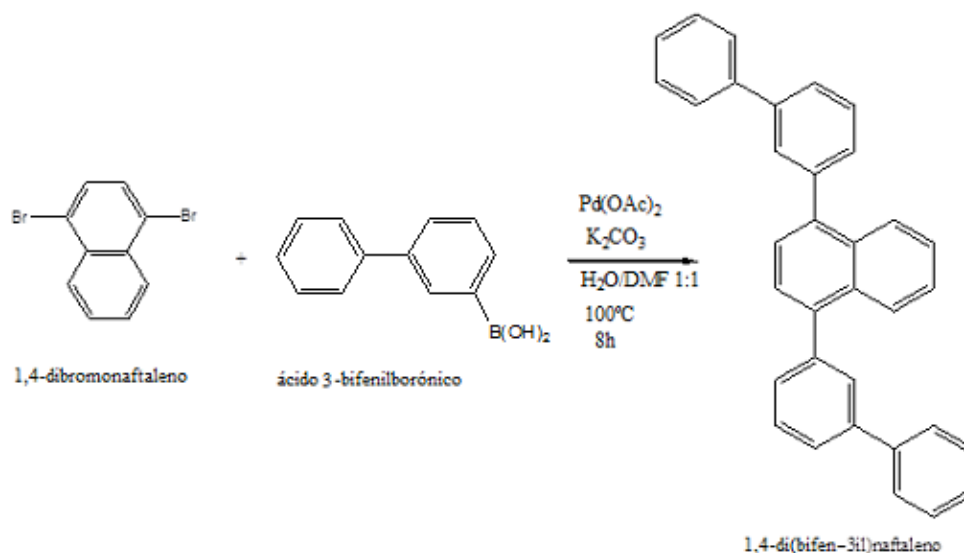
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 4-bifenilborónico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica foi submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se o produto impuro 1,4-di(bifen-4il)naftaleno. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol para facilitar a formação de cristais.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo cinza escuro que se manteve até ao final da síntese.
- 2- O rendimento obtido foi de 33.1%.
- 3- Após a 1ª sublimação o grau de pureza detectado em GC foi de 87.9%

#### 2.1.2.1.2 Incremento de bifenilos, na posição 1,4-di(bifen-3il)naftaleno

Na figura 2.4 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*meta* do naftaleno.



**Figura 2.4-** Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-3il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 3-bifenilborónico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no

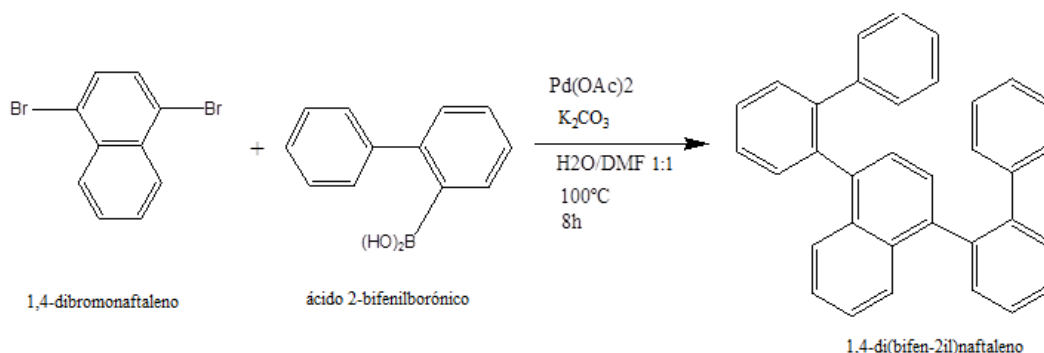
evaporador rotativo, obtendo-se o produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução de cor cinza escuro e pastosa, que se manteve até ao final da de síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 40.6%.
- 4- A pureza deste composto, detectado em GC, foi de 79.4%.

#### 2.1.2.1.3 Incremento de bifenilos na posição 1,4-di(bifen-2il)naftaleno

Na figura 2.5 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*orto* do naftaleno.



**Figura 2.5-** Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-2il)naftaleno

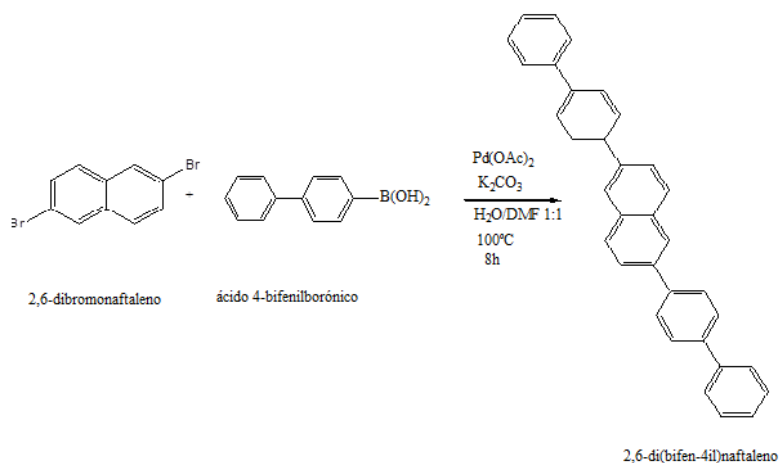
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 2-bifenilborónico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um óleo, a solução apresentava duas fases separadas.
- 2- O composto depois de extraído e evaporado apresentou-se como um óleo acastanhado.
- 3- Não se conseguiu obter o produto sólido e puro.

#### 2.1.2.1.4 Incremento de bifenilos na posição 2,6- di(bifen-4il)naftaleno

Na figura 2.6 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 2,6-*para* do naftaleno.



**Figura 2.6-** Síntese com di-acoplamento na posição 2,6- di(bifen-4il)naftaleno

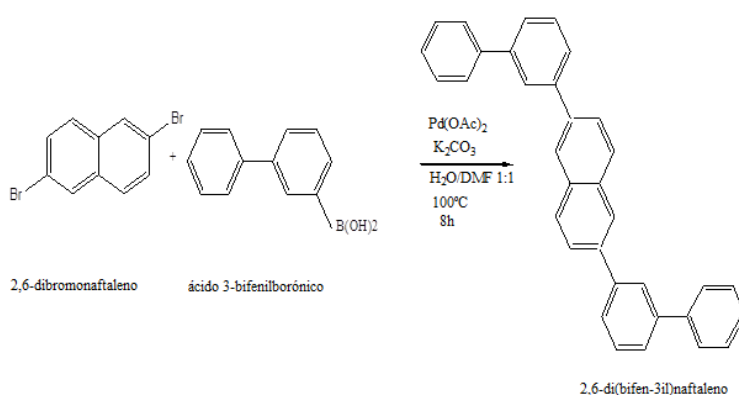
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 4-bifenilborônico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo preto pouco solúvel, onde foi necessário adicionar mais 10 ml de água e 10 ml de DMF para favorecer a dissolução do resíduo. Após 15 min de reação observou-se uma solução pastosa e cinzenta escura até ao fim da síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- Este composto após a síntese não foi detectado em GC .Não obtive o composto.

#### 2.1.2.1.5. Incremento de bifenilos, na posição 2,6-di(bifen-3il)naftaleno

Na figura 2.7 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 2,6-*meta* do naftaleno.



**Figura 2.7-** Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-3il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno (1,7mmol), ácido 3-bifenilborónico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O

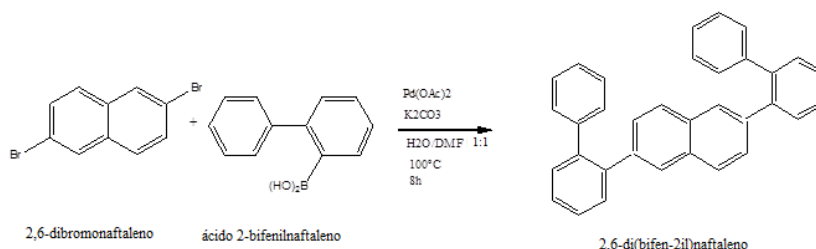
(destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo preto pouco solúvel durante o processo de síntese.
- 2- No processo de extração e purificação houve perdas de composto. O rendimento calculado é, desta forma, subestimado. O composto depois de extraído e evaporado apresentava-se com cor cinza.
- 3- O rendimento obtido foi de 7.6 %.
- 4- Este composto após a extração foi detectado em GC, com 64.8 % de pureza.

#### 2.1.2.1.6 Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno

Na figura 2.8 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 2,6-*orto* do naftaleno.



**Figura 2.8** - Síntese com di-acoplamento na posição 2,6- di(bifen-2il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 2-bifenilborónico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O

(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

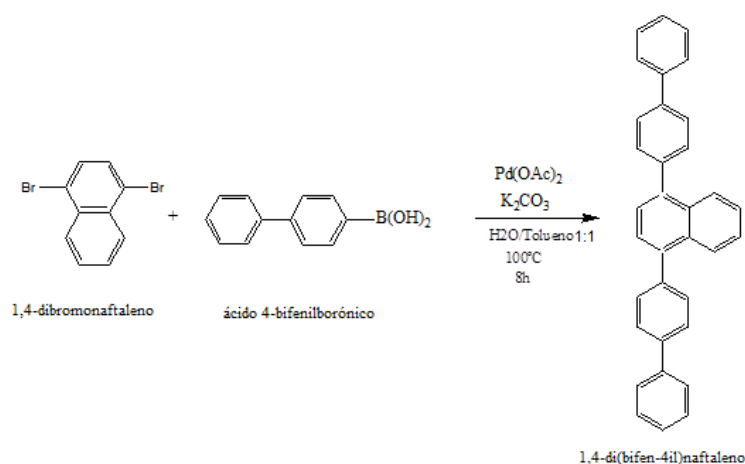
Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base, a solução passou de límpida para uma solução pastosa, após 20 minutos no decorrer da reação, a solução preta estava dissolvida homogeneamente.
- 2- O rendimento obtido foi de 13.2 %.
- 3- O composto depois de extraído e evaporado apresentava-se com cor cinza.
- 4- Este composto após a extração foi detectado em GC com 94.3 % de pureza.

2.1.2.2 Síntese em condições experimentais variáveis (solvente, nº de equivalentes, base e catalisador)

2.1.2.2.1 Incremento de bifenilos, posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno,utilizando tolueno como solvente

Na figura 2.9 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.9** - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 4-bifenilborônico (7 mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de tolueno. A mistura resultante foi aquecida a 100 ° C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi

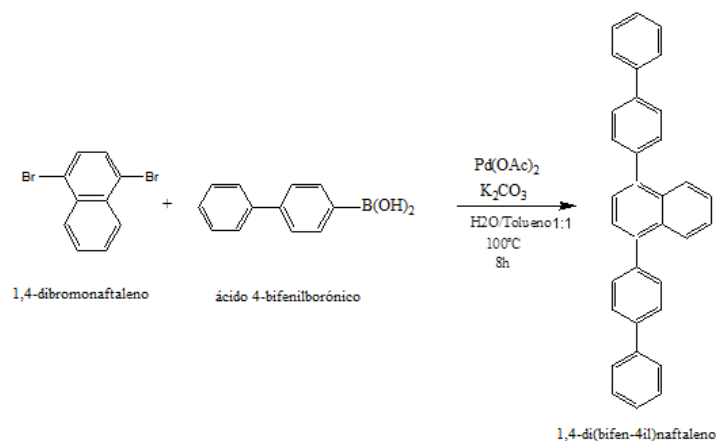
deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um roduto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo cinza escuro que se manteve até ao final da síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 60 %.
- 4- O grau de pureza obtido em GC foi de 50 %.

2.1.2.2.2 Incremento de bifenilos na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, alterando o nº de equivalentes.

Na figura 2.10 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.10** - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,75 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de (1,4)-dibromonafaleno (1,5 mmol), ácido 4-bifenilborónico (5,7mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de

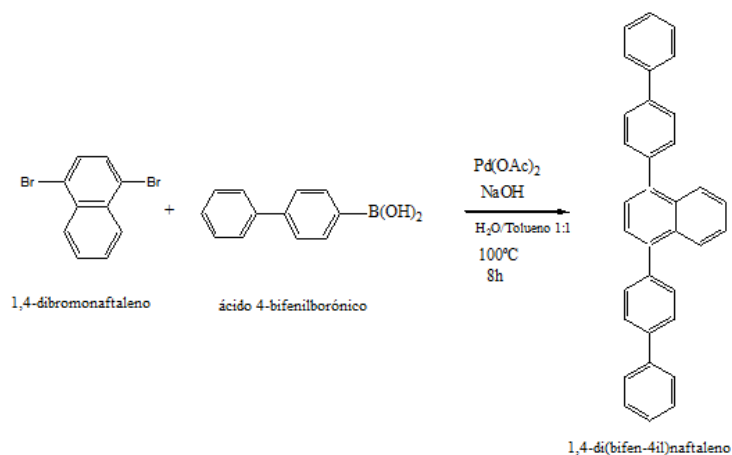
tolueno. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo cinza escuro, que se manteve até ao final da síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 49 %.
- 4- O grau de pureza obtido em GC foi de 13 %.

#### 2.1.2.2.3 Incremento de bifenilos na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, alterando a base

Na figura 2.11 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.11-** Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

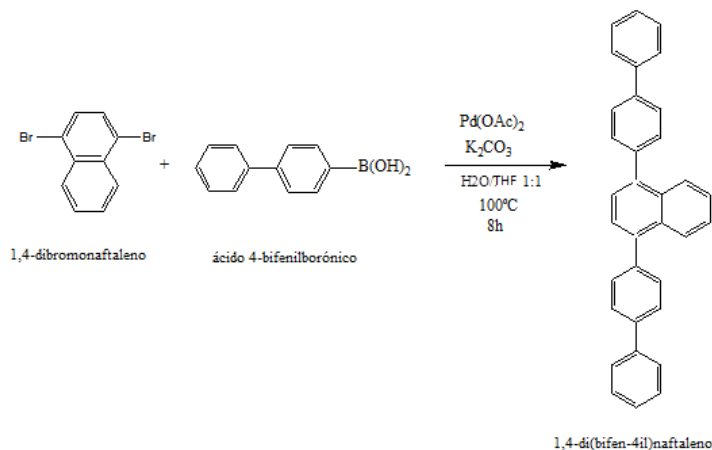
Uma solução de NaOH ( $4,2 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,79 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mol%) na mesma proporção de volume de tolueno. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo em suspensão na solução incolor, que se manteve até ao final da síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentou uma cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 10 %.
- 4- O grau de pureza foi de 49.3 %

## 2.1.2.2.4 Incremento de bifenilos, posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando THF como solvente

Na figura 2.12 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.12-** Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

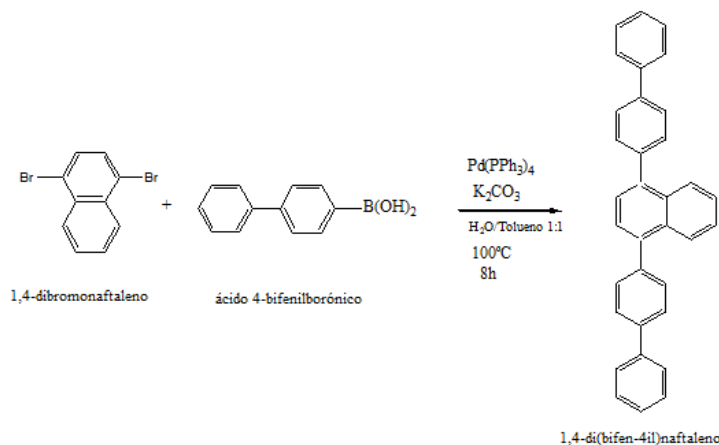
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $4,2 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,79 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mmol) na mesma proporção de volume de THF (menor constante dielétrica que o solvente DMF). A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada); este processo é realizado uma só vez. Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se que a solução era homogénea e de cor cinza escura, que se manteve até ao final do processo de síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 25 %.
- 4- O grau de pureza foi de 59.3 %

### 2.1.2.2.5 Incremento de bifenilos, posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, utilizando o catalisador Tetrakis(tetra(trifenilfosfina) de paládio)

Na figura 2.13 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



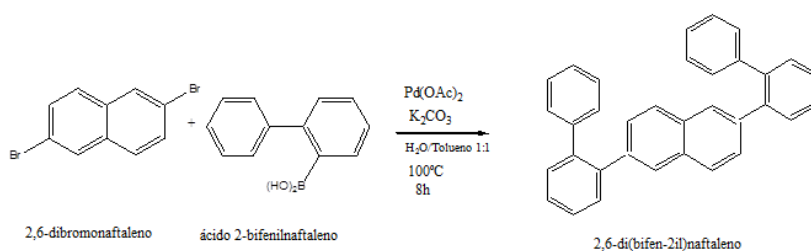
**Figura 2.13** - Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $4,2 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,79 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mmol) na mesma proporção de volume de tolueno. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada); este processo é realizado uma só vez. Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol. Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se que a solução era homogénea e de cor cinza escura, que se manteve até ao final do processo de síntese.
- 2- O composto depois de extraído apresentava-se com cor cinza clara.
- 3- O rendimento obtido foi de 35 %.
- 4- O grau de pureza foi de 99 %.

### 2.1.2.26 Incremento de bifenilos, posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno,utilizando tolueno como solvente

Na figura 2.14 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 2,6-*orto* do naftaleno.



**Figura 2.14-** Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-2il)naftaleno

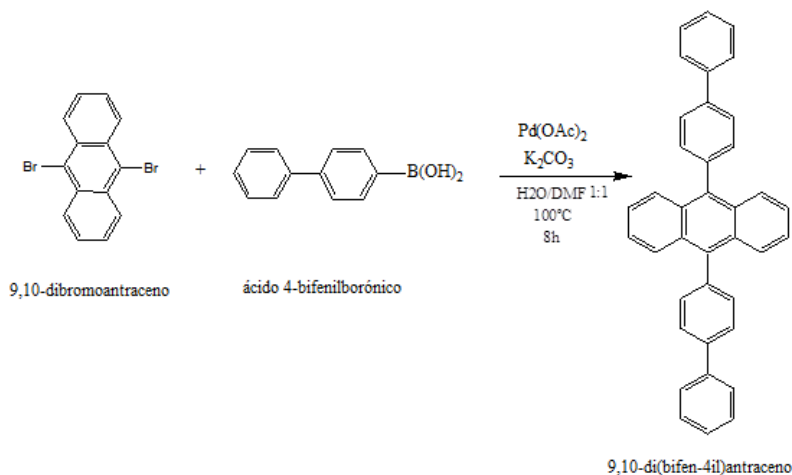
Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10,7 mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno (1,7 mmol), ácido 2-bifenilborônico (7 mmol) e  $\text{Pd(OAc)}_2$  (1 mmol) na mesma proporção de volume de tolueno. A mistura resultante foi aquecida a  $100^\circ\text{C}$  durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$ (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$ (destilada); 2x  $\text{KOH}$ (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$ (destilada); este processo é realizado uma só vez. Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base, após 20 minutos no decorrer da reação, a solução estava dissolvida homogeneamente, mantendo a cor preta.
- 2- O rendimento obtido foi de 29 %.
- 3- O composto depois de extraído e evaporado apresentava-se com cor cinza.
- 4- Este composto após a extração foi detectado em GC com 27 %

## 2.1.2.2.7 Incremento de bifenilos, posição 9,10-di(bifen-2il)antraceno

Na figura 2.15 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 9,10-*para* do antraceno.



**Figura 2.15-** Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-di(bifen-2il)antraceno.

Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 9,10-bromonaftaleno ( $5,95 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,38 \times 10^{-3}$  mmol) e  $\text{Pd(OAc)}_2$  (1 mol%) na mesma proporção de volume de DMF. A mistura resultante foi aquecida a 100 °C durante 8 horas sob agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com diclorometano. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 2x  $\text{KOH}$  (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada. Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro. O resíduo impuro foi lavado com umas gotas de etanol.

Observações durante o processo da síntese e extração:

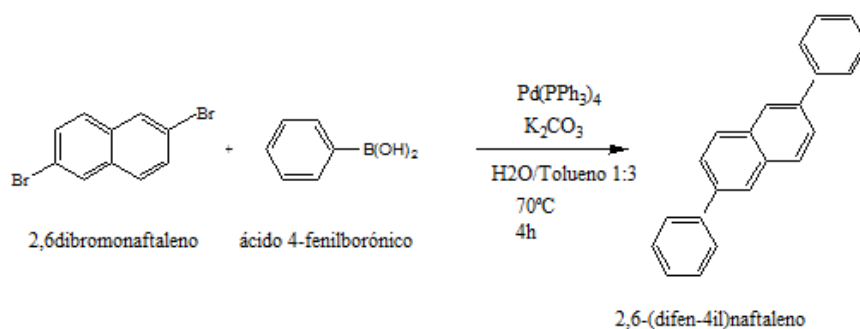
- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução pastosa e cinzenta.
- 2- O rendimento obtido foi de 59 %.
- 3- O composto depois de extraído e evaporado apresentava-se com cor cinza.
- 4- Este composto após a extração não foi detectado em GC.

## 2.1.4. Procedimento detalhado das sínteses em atmosfera de azoto

## 2.1.4.1. Síntese com condições experimentais fixas

## 2.1.4.2. Incremento de fenilos na posição 2,6-difenilnaftaleno

Na figura 2.16 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 2,6-*para* do naftaleno



**Figura 2.16-** Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-difenilnaftaleno

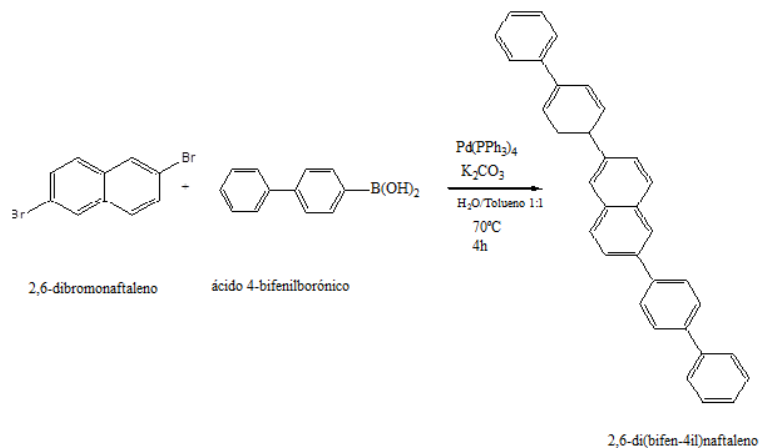
Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $2,80 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 2,6-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-fenilborónico ( $2,45 \times 10^{-3}$  mmol) e  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (6 mol%) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 2x  $\text{KOH}$  (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada). Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução homogénea de cor amarelada e turva.
- 2- O rendimento obtido foi de 20 %.
- 3- Este composto após a extração foi detectado em GC com 97 % de pureza.
- 4- O composto depois de extraído e evaporado manteve a cor esverdeada.

## 2.1.4.3 Incremento de bifenilos na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno

Na figura 2.17 é apresentado o esquema de síntese do di-acoplamento na posição 2,6-*para* do naftaleno



**Figura 2.17-** Síntese com di-acoplamento na posição 2,6-di(bifen-4il)naftaleno

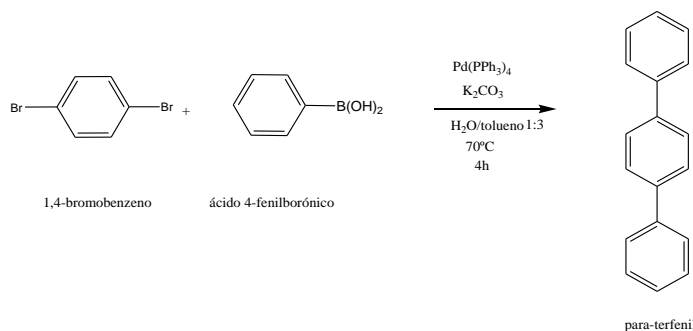
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $3,49 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,79 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6 mol%) na mesma proporção de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa.. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O(destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O(destilada); 2x KOH(1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O(destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de um resíduo amarelado sobre a solução incolor, após 2 horas, a solução adquiriu uma cor amarela torrada até ao final da síntese.
- 2- O rendimento obtido foi de 13 %.
- 3- Este composto após a extração foi detectado em GC, com 5.5 % de pureza.

2.1.4.4. Incremento de fenilos na posição *p*-terfenil

Na figura 2.18 é apresentado o esquema de síntese do di-acoplamento na posição 1,4-*para* do benzeno



**Figura 2.18-** Síntese do di-acoplamento na posição *p*-terfenil

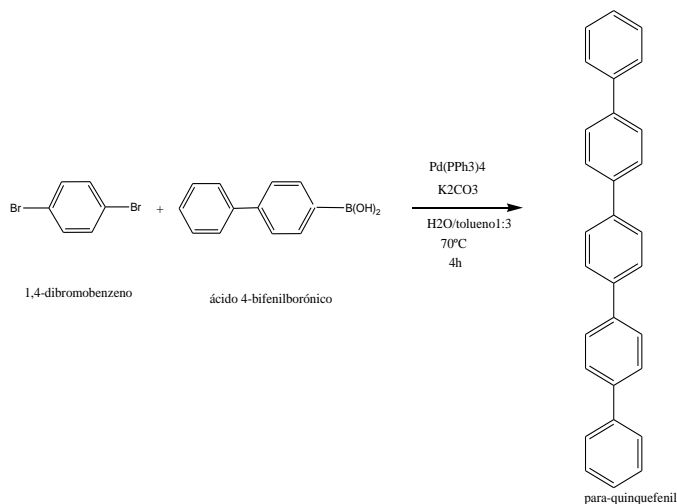
Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $4,02 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromobenzeno ( $8,04 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-fenilborónico ( $3,21 \times 10^{-3}$  mmol) e  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (6 mol%) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 2x  $\text{KOH}$  (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); este processo é realizado uma só vez. Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro *para*-terfenil.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução homogénea de cor esverdeada.
- 2- O rendimento obtido foi de 38 %.
- 3- Este composto após a extração foi detectado em GC com 5.9 % de pureza.
- 4- O composto depois de extraído e evaporado manteve a cor esverdeada.

## 2.1.4.5 Incremento de bifenilos na posição p-quinquefenil

Na figura 2.19 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do benzeno



**Figura 2.19-** Síntese com di-acoplamento na posição p-quinquefenil

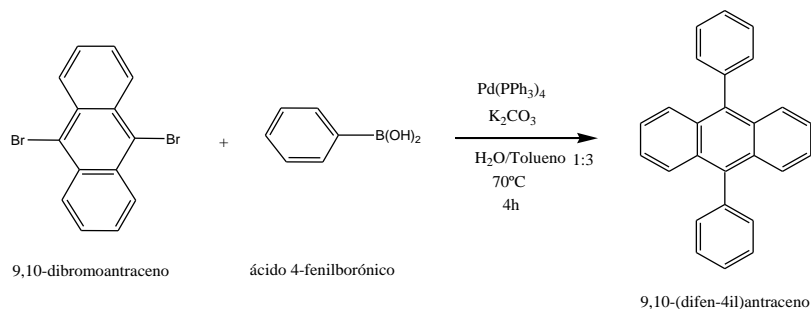
Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $4,24 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromobenzeno ( $8,48 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $3,39 \times 10^{-3}$  mmol) e  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (6 mol%) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 2x  $\text{KOH}$  (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada). Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro *para*-quinquefenil.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução homogénea de cor preta.
- 2- O rendimento obtido foi de 22%.
- 3- Este composto após a extração foi detectado em GC com 10% de pureza.

## 2.1.4.6 Incremento de fenilos na posição 9,10-difenilantraceno

Na figura 2.20 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 9,10-*para* do antraceno



**Figura 2.20** - Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-difenilantraceno.

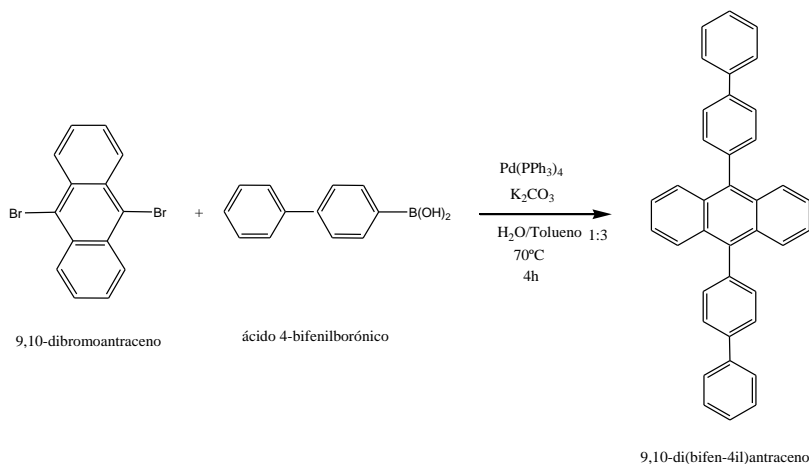
Uma solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 9,10-dibromoantraceno ( $5,95 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4fenilborónico ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) e  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (6 mmol) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 1x  $\text{HCl}$  (1M); 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada); 2x  $\text{KOH}$  (1M) e por fim 1x  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada). Secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução homogénea amarelada.
- 2- O rendimento obtido foi de 71.2%.
- 3- Este composto após a extração foi detectado em GC, com 69. % de pureza.

## 2.1.4.7. Incremento de bifenilos na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno

Na figura 2.21 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 9,10-*para* do antraceno



**Figura 2.21** - Síntese com di-acoplamento na posição 9,10-di(bifen-4il)antraceno.

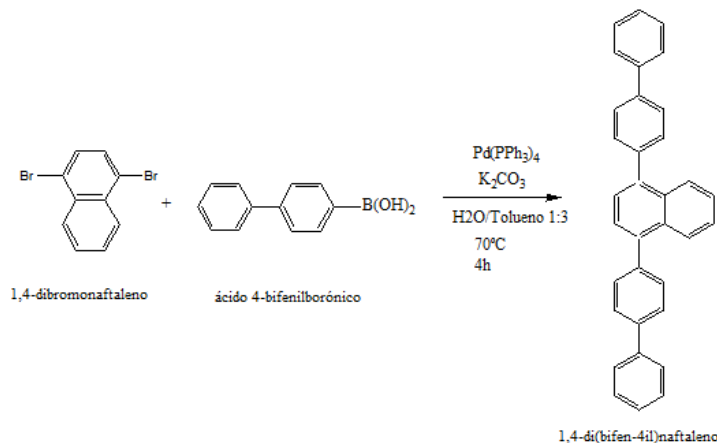
Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 9,10-dibromonaftaleno ( $5,95 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6 mol%) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- Com a adição da base observou-se a formação de uma solução pastosa e cinzenta.
- 2- O rendimento obtido foi de 59%.
- 3- O composto depois de extraído e evaporado apresentava-se com cor cinza.
- 4- Este composto após a extração não foi detectado em GC.

## 2.1.4.8 Incremento de bifenilos, posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Na figura 2.22 é apresentado o esquema de síntese com di-acoplamento na posição 1,4-*para* do naftaleno.



**Figura 2.22-** Síntese com di-acoplamento na posição 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $3,49 \times 10^{-3}$  mmol) em 15 ml de água por 1 mmol do reagente limitante, foi adicionado a uma solução de 1,4-dibromonaftaleno ( $6,99 \times 10^{-4}$  mmol), ácido 4-bifenilborónico ( $2,97 \times 10^{-3}$  mmol) e Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6 mol%) num terço de volume de tolueno. A mistura resultante no balão de fundo redondo foi aquecida a 70 °C durante 4 horas sob tubos de vidro selados e sob atmosfera de azoto em banho de óleo a 100 °C, com agitação vigorosa. A solução final foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente, e extraída com tolueno. A fase orgânica é submetida a uma purificação, através da extração líquido-líquido, num decantador, com as seguintes soluções: 2x H<sub>2</sub>O (destilada); 1x HCl (1M); 1x H<sub>2</sub>O (destilada); 2x KOH (1M) e por fim 1x H<sub>2</sub>O (destilada). Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evaporou-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se um produto impuro.

Observações durante o processo da síntese e extração:

- 1- O composto depois de extraído apresentou uma cor cinza escura.
- 2- O rendimento obtido foi de 63 %.
- 3- O grau de pureza foi de 92.9 %

## 2.2 Purificação e caracterização

### 2.2.1 Purificação

#### 2.2.1.1 Controlo do grau de pureza

O grau de pureza foi controlado por cromatografia em fase gasosa. Nos casos em que foram obtidos mono cristais com qualidade difratométrica, os compostos foram caracterizados estruturalmente em fase sólida por difração de raios-X.

Os rendimentos apresentados no resumo do procedimento geral das sínteses, estão corrigidos para a pureza detetada em cromatografia gasosa.

O cromatógrafo utilizado foi da marca Agilent, modelo 4890D, equipado com uma coluna HP-5, Usou-se em geral uma razão de “Split” de 1:100. A fase móvel consiste num gás auxiliar (ar) com caudal de  $235 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  e um gás de arrasto ( $\text{N}_2$ ) (caudal= $29 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). A deteção do sinal é efetuada por um detector de ionização de chama (FID) alimentado por um caudal de  $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ .

As análises cromatográficas foram realizadas da seguinte forma:

- Temperatura do injetor:  $290 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura do detetor:  $290 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura inicial do forno:  $100 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura final do forno:  $290 \text{ }^\circ\text{C}$
- Varrimento de temperatura:  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$
- Tempo inicial de estabilização: 1min

### 2.2.1.2 Sublimação sob pressão reduzida

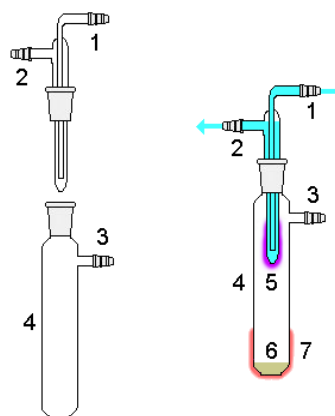
Todos os compostos estudados neste trabalho foram purificados antes de qualquer determinação experimental. Os compostos sintetizados, 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 2,6-di(bifen-2-il)naftaleno foram purificados por sucessivas recristalizações e sublimados a pressão reduzida, a pressão residual das linhas de vácuo utilizadas variava entre 0.05 e 10 Pa. Nos compostos comercialmente obtidos da Aldrich Chemical: *p*-terfenilo e *p*-quartefenilo, *p*-quinquefenilo, 9-fenilantraceno, 9,10-difenilantraceno, foram purificados por outro investigador<sup>18</sup>.

Em trabalho análogo<sup>17</sup>, a purificação do 1-bifenilnaftaleno, 1,8-difenilnaftaleno, 1,8-di(bifen-4-il)naftaleno, 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno, 9-bifenilantraceno foi efectuada previamente, por sublimação a pressão reduzida.

Para se efectuar a purificação por sublimação a pressão reduzida dos compostos sintetizados, cuja a massa total disponível não ultrapassasse os 500 mg (as massas disponíveis dos compostos sintetizados variavam entre 20 a 100mg), utilizou-se um sublimador de dimensões reduzidas, de forma a minimizar as perdas do composto.

Este “mini-sublimador” tem um forno incorporado, que está equipado com um controlador de temperatura PID (Proporcional, Integral e Diferencial), permitindo atingir temperaturas elevadas, sendo esta controlada com uma resolução de  $\pm 0.1\text{K}$ .

O tubo do dedo frio é introduzido no forno até aproximadamente um quarto do seu comprimento. As impurezas principais dos compostos sintetizados 1,4-di(bifen-4il)naftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno, resultaram possivelmente ao auto-acoplamento do ácido borónico. O uso deste “mini-sublimador permitiu purificar de forma gradual e bem controlada estes três compostos. O processo de sublimação/condensação baseia-se na fusão do composto à temperatura de sublimação, vaporiza-se e condensa na fase sólida no dedo frio, com é apresentado na figura 2.23.



**Figura 2.23** - Mini-sublimador. A água fria percorre um circuito no interior do aparelho. (1) Entrada da água de arrefecimento; (2) Saída da água de arrefecimento; (3) linha de vácuo; (4) Câmara de sublimação/vaporização; (5) Dedo frio onde o composto (6) é condensado na fase sólida; (7) Aquecimento ( Forno).

### 2.3 Caracterização estrutural e supramolecular

Existem muitas técnicas para estudar os diferentes aspectos da estrutura dos compostos orgânicos, mas duas técnicas que permitem uma resolução a nível da distinção de átomos individuais são : a cristalografia de raios-X e a técnica de ressonância magnética nuclear ou de RMN.

#### 2.3.1 Ressonância magnética nuclear (RMN)

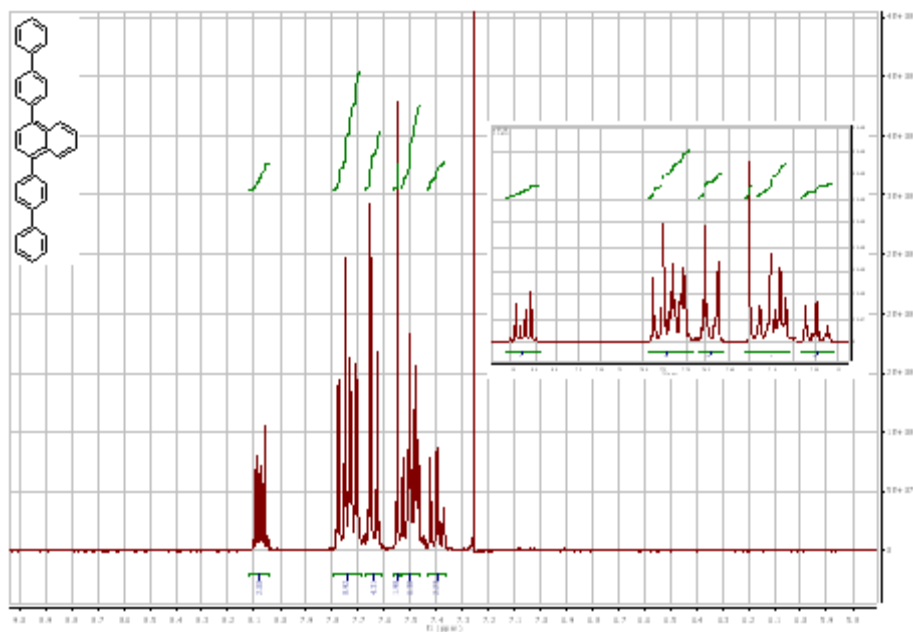
##### 2.3.1.1 Resultados experimentais

A análise estrutural dos compostos (1,4-di(bifen4-il)naftaleno, 2,6-difenilnaftaleno e o 2,6-di(bifen-2il)naftaleno) foi realizada por ressonância magnética nuclear,  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR. Os resultados da análise de RMN, permitiu verificar inequivocamente a estrutura molecular destes compostos com base na anisotropia magnética característica dos anéis aromáticos.

## 2.3.1.1.1 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Os resultados de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR do composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno são:

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300K, TMS)  $\delta$  8.07 (dd,  $J = 6.4, 3.3$ , 2 H), 7.79 – 7.69 (m, 8 H), 7.67 – 7.61 (dt, 4 H), 7.55 (s, 2 H), 7.53 – 7.46 (m, 6 H), 7.43 – 7.36 (tt,  $j=7.3$ , 6 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.82, 140.16, 139.77, 139.49, 131.95, 130.56, 128.85, 127.37, 127.14, 127.04, 126.52, 126.42, 125.96.



**Figura 2.24** - Espectro  $^1\text{H}$  NMR do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$

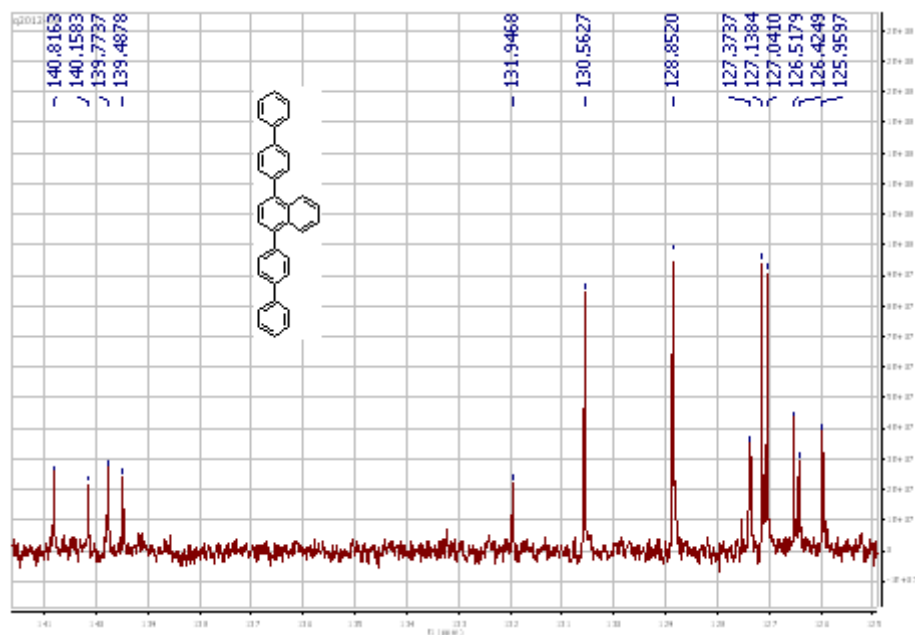


Figura 2.25 - Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR do 1,4-di(bifen-4il)naftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.3.1.1.2 2,6-difenilnaftaleno

Os resultados de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR do composto 2,6-difenilnaftaleno são:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.07 (d,  $J = 1.7$ , 2 H), 7.92(d, $J=8.4$ , 2H), 7.80-7.72 (m, 6 H), 7.73-7.47 (m, 4 H), 7.42-7.36 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.03, 138.61, 132.84, 128.87, 128.70, 127.37, 126.01, 125.51.

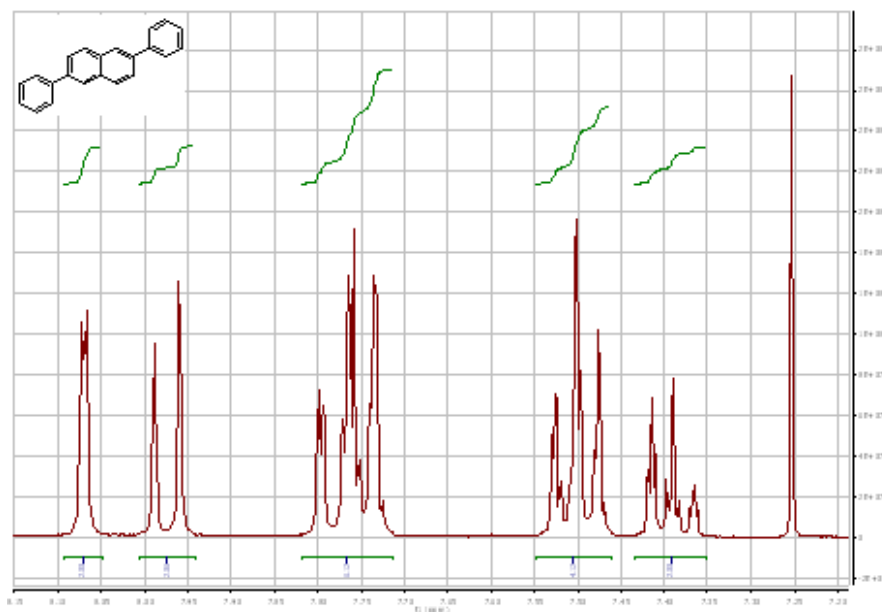
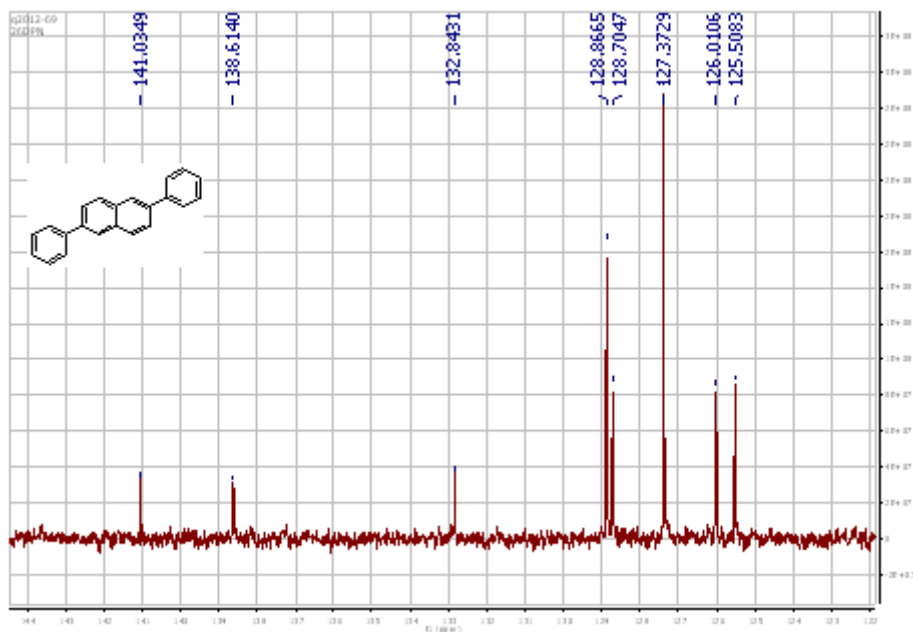


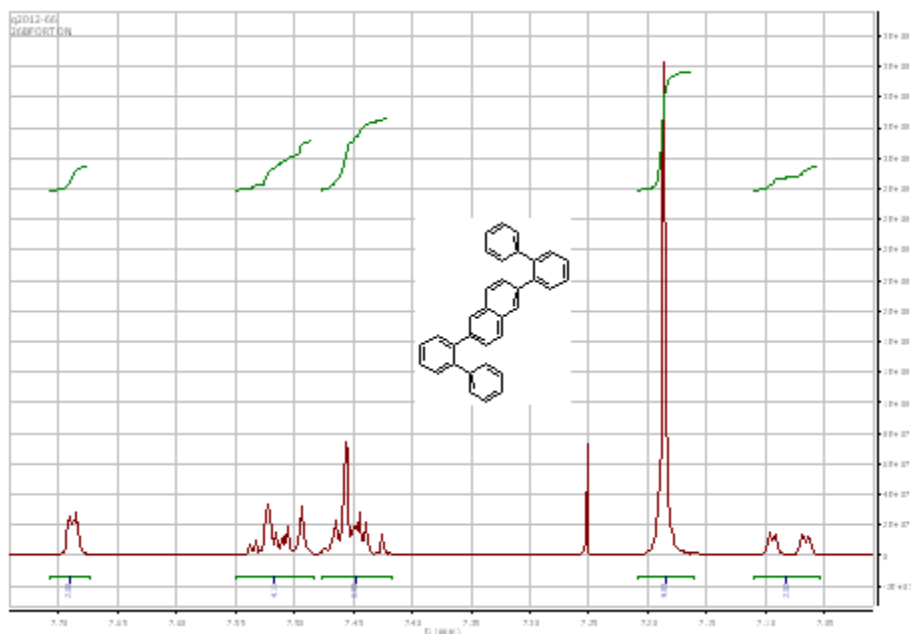
Figura 2.26 - Espectro  $^1\text{H}$  NMR do 2,6-difenilnaftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$



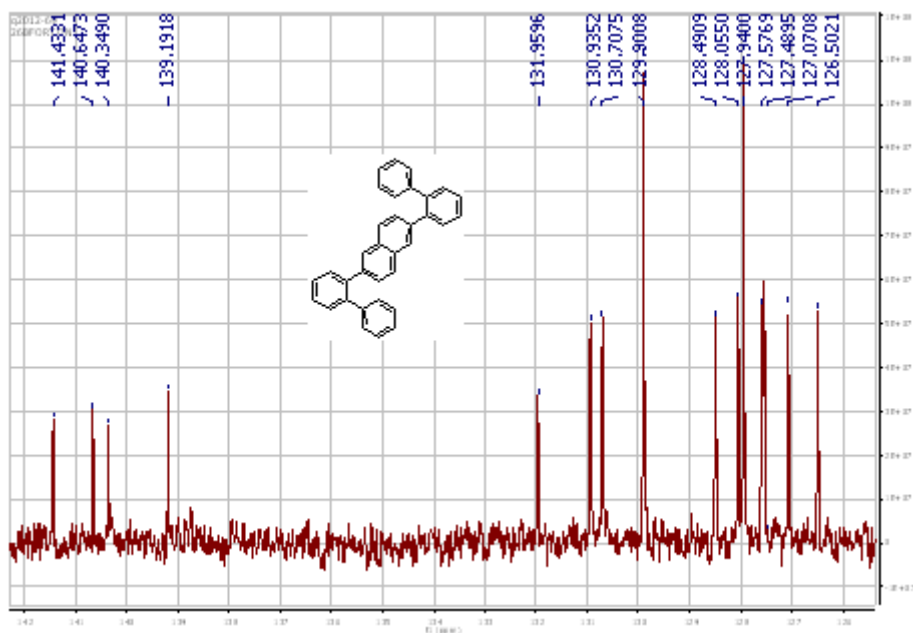
**Figura 2.27-** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR do 2,6-difenilnaftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.3.1.1.3 2,6-di(bifen-2il)naftaleno

Os resultados de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR do composto 2,6-di(bifen-2il)naftaleno são:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (d,  $J = 1.6$ , 2 H), 7.55 – 7.48 (m, 4 H), 7.48 – 7.42 (m, 6 H), 7.19 (s, 10 H), 7.08 (dd,  $J = 8.3, 1.7$ , 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.43, 140.65, 140.35, 139.19, 131.96, 130.94, 130.71, 129.90, 128.49, 128.05, 127.94, 127.58, 127.49, 127.07, 126.50.



**Figura 2.28 -** Espectro  $^1\text{H}$  NMR do 2,6-di(bifen-2il)naftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ .

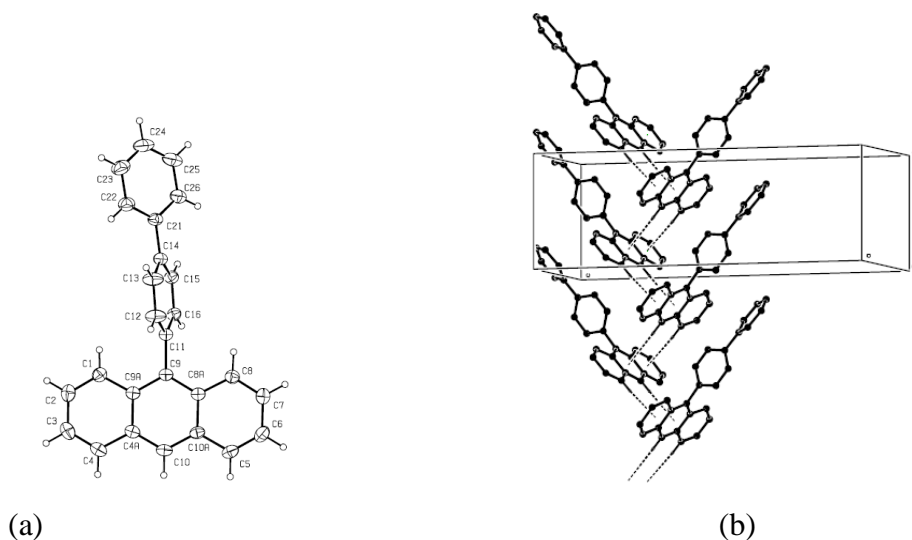


**Figura 2.29-** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR do 2,6-di(bifen-2il)naftaleno. Solvente:  $\text{CDCl}_3$

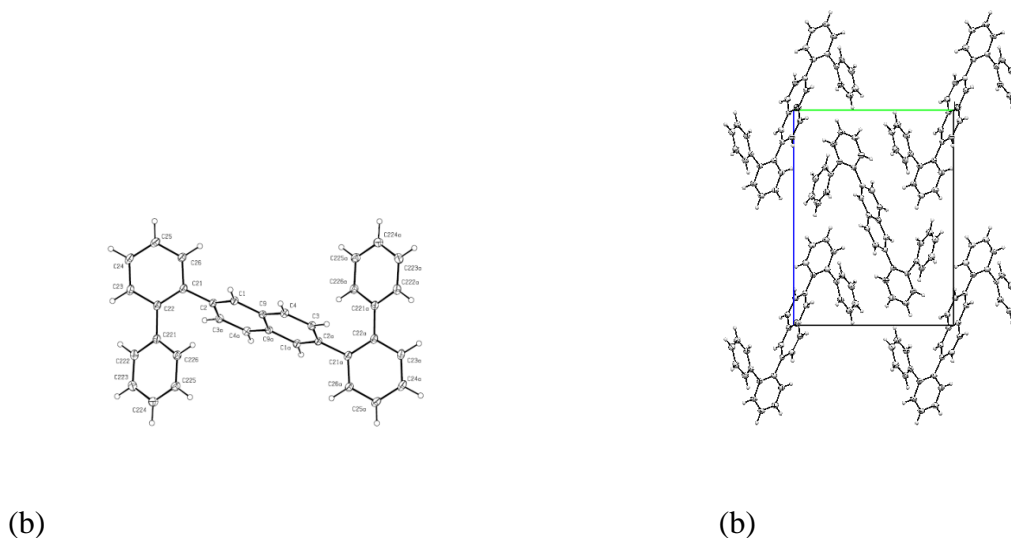
## 2.3.2 Cristalografia de raios X

### 2.3.2.1 Resultados experimentais

Os compostos foram caracterizados estruturalmente por cristalografia de raios X de mono cristal. Os monocristais dos compostos sintetizados 2,6-difenilnaftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno, 1,4-di(bifen-4il)naftaleno e o 9-bifenilantraceno, foram obtidos por evaporação lenta da mistura de solventes, diclorometano e etanol na proporção (3:1), à temperatura ambiente. Os compostos 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno e 2,6-difenilnaftaleno não difrataram. Os dados de difração de raios X, foram obtidos no laboratório de Cristalografia da Universidade de Aveiro, , num difratómetro Bruker SMART APEX CCD, sendo a aquisição de dados realizada à temperatura ambiente (298 K) de resolução 0.9 Å. A resolução e análise estrutural foi realizada por outro investigador (Lígia R. Gomes). A análise estrutural foi obtida pelo programa Mercury 2.3, através da informação estrutural contida nos respectivos ficheiros de informação cristalográfica (.cif), confirmando a obtenção dos compostos, esperados do 9-bifenilantraceno e do 2,6-di(Bifen-2il)naftaleno. As estruturas moleculares e supramoleculares são ilustradas nas figuras 2.30 e 2.31.



**Figura 2.30-** Estrutura molecular(a) e supramolecular (b) do 9-bifenilantraceno.



**Figura 2.31-** Estrutura molecular(a) e supramolecular(b) do 2,6-di(bien-2il)naftaleno.

Na estrutura supramolecular do composto 9-bifenilantraceno observou-se nitidamente a formação de 6 interações CH— $\pi$  intermoleculares, o que na estrutura do composto 2,6-di(bifen-2il)naftaleno não é tão óbvia. Na estrutura molecular desta molécula pode-se observar-se que existe a possibilidade de se formar interações aromáticas intramoleculares entre os anéis de fenilo e o naftaleno.

### 3. Caracterização espectroscópica

### 3. Caracterização espectroscópica

#### 3.1. Espectroscopia de Absorção

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 190 a 800 nm, causando a transição eletrônica do estado fundamental para estados excitados. Um retorno ao estado fundamental provoca a re-emissão da radiação ou libertação de calor, através de fenômenos denominados, fluorescência e fosforescência ou dissipação térmica. Em espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-vis) as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. O intervalo de energia entre os estados rotacionais-vibracionais mais baixos do estado eletrônico fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula simples é, tipicamente, de 3,5 eV (~80 kJ/mol). Consequentemente, para toda finalidade prática, na ausência de radiação que possa excitar uma transição, todas as moléculas numa solução estão no estado eletrônico fundamental. O intervalo de energia entre níveis vibracionais é da ordem de 0,4 eV (~10 kJ/mol). Esta energia também é superior à energia térmica. À temperatura ambiente podemos considerar que o nível vibracional mais baixo está apreciavelmente povoado. Entretanto, diferenças entre níveis rotacionais são somente de 0,04 eV (~4,19 kJ/mol) à temperatura ambiente ou menos e, conseqüentemente, muitos níveis rotacionais são preenchidos.

À temperatura ambiente a maior parte das moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado fundamental eletrônico. Deste modo, a absorção do fóton de radiação que irá excitar as moléculas para um estado eletrônico mais elevado e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção será portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição, e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso. Já que o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas.

A absorção de radiação próximo do visível ou ultravioleta (UV) corresponde à excitação dos elétrons mais externos. Existem dois tipos de transição que podem ser considerados:

a) Transições envolvendo elétrons  $n$ ,  $\sigma$  e  $\pi$

A absorção de radiação visível e ultravioleta em moléculas orgânicas é restrita a certos grupos funcionais da molécula que contêm elétrons de valência de baixa energia de excitação.

- Transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Um elétron numa orbital ligante  $\sigma$  é excitado à correspondente orbital antiligante  $\sigma^*$ .

A energia requerida é grande e o pico de absorção, não é visto no espectro típico do ultravioleta e visível (200-700 nm).

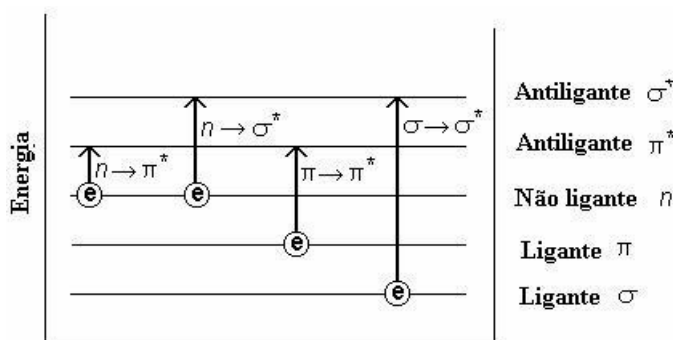
- Transições  $n \rightarrow \sigma^*$

Compostos saturados contendo átomos com pares não compartilhados são capazes de transições  $n \rightarrow \sigma^*$ . Estas transições usualmente necessitam de menos energia do que as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Podem ser iniciadas pela luz cujos comprimentos de ondas estão no intervalo 150-250 nm. O número de grupos funcionais orgânicos com picos  $n \rightarrow \sigma^*$  na região ultravioleta é relativamente pequeno.

- Transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$

A maioria da espectroscopia de absorção de compostos orgânicos é baseada em transições de elétrons  $n$  ou  $\pi$  para um estado excitado  $\pi^*$ . Isto deve-se aos picos de absorção para estas transições caírem numa região experimentalmente conveniente do espectro (200 – 700 nm). Estas transições necessitam de um grupo insaturado na molécula para fornecer os elétrons  $\pi$ . As absorções molares de transições  $n \rightarrow \pi^*$  são relativamente baixas e estão em intervalos de 10 a 100 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>. Transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  normalmente dão absorções molares entre 10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>.

Na figura 3.1 é apresentado um diagrama esquemático representativo das transições electrónicas típicas em compostos orgânicos.



**Figura 3.1-** Representação das energias correspondentes a transições eletrônicas.

O solvente no qual os cromóforos são dissolvidos tem também um efeito no espectro das espécies. Os picos resultantes das transições  $n \rightarrow \pi^*$  são deslocados para comprimentos de ondas mais curtos ("blue shift") com o aumento da polaridade do solvente. Isto é originado pela maior solvatação dos pares não compartilhados, que baixa a energia das orbitais  $n$ . Frequentemente, mas não sempre, o reverso ("red shift") é observado para transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Isto é causado por forças atrativas de polarização entre o solvente e o cromóforo, que baixam os níveis de energia dos estados excitados e fundamental. Este efeito é mais pronunciado no estado excitado, assim a diferença de energia entre o estado não fundamental e o excitado é fortemente reduzido, tendo por resultado um "red shift". Este efeito também influencia transições  $n \rightarrow \pi^*$  mas é superado pelo "blue shift" resultante da solvatação dos pares solitários.

b) Transições envolvendo elétrons por transferência de carga.

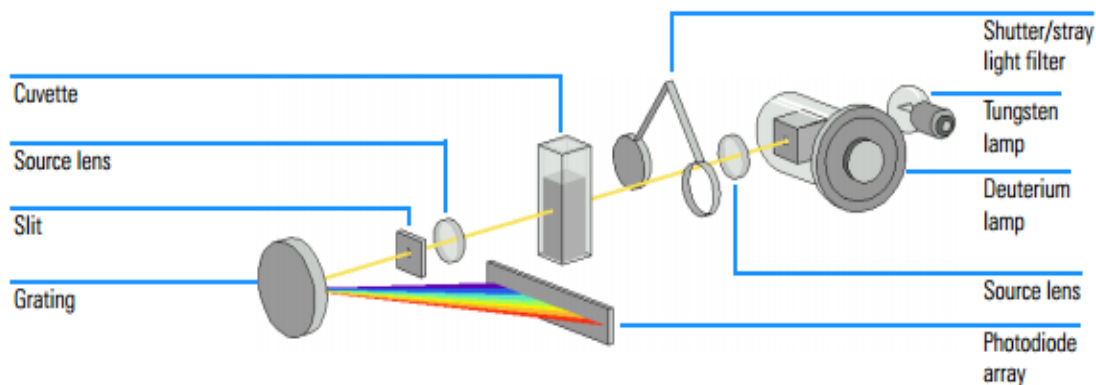
Algumas espécies orgânicas mostram absorção por transferência de carga e são chamados complexos de transferência de carga. Para um complexo demonstrar comportamento de transferência de carga, um de seus componentes deve ter propriedades de dador e o outro aceitador de elétrons. A absorção de radiação envolve a transferência de um elétron do dador para uma orbital associada a um aceitador. Absorções molares associadas a transferência de carga são grandes (maiores que  $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.1.1. Espectrómetro UV-vis

Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. A luz UV e/ou visível num certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) passa pela amostra. O espectrofotómetro mede a quantidade de luz que foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por  $I_0$ , e a intensidade da luz que depois de passar pela amostra é simbolizada por  $I$ . A transmitância da amostra é definida pela razão ( $I/I_0$ ), a qual normalmente é expressa em percentagem de transmitância (% T). A intensidade  $I_0$  passa através de uma substância de espessura  $b$  (em cm) e concentração molar  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), a intensidade  $I$  da luz transmitida obedece à lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon bc} \quad \text{ou} \quad \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad \text{e} \quad T = I/I_0 \cdot 100\% \quad 3.1$$

A Lei de Lambert-Beer estabelece uma relação matemática entre a transmitância (ou absorvância) medida, a espessura da amostra e a concentração das espécies absorventes. Na figura 3.2 está representada um sistema ótico típico.



**Figura 3.2** - Sistema óptico do espectrómetro modelo Agilent 8453

Na figura 3.2 encontra-se ilustrado o sistema óptico do espectrómetro modelo Agilent 8453, onde foi realizada a análise dos compostos em estudo. Os espectros de UV-vis foram registados num espectrómetro modelo Agilent 8453, com controlo de temperatura para  $T = (298,15 \pm 0,02)$  K. As amostras foram medidas em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com uma concentração  $\approx$  de  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> utilizando cuvetes de quartzo com um percurso óptico de 10,00 mm.

### 3.1.2. Resultados experimentais

Cada composto puro foi submetido a duas diluições com o solvente diclorometano. A primeira diluição foi em 25 ml e a segunda diluição em 5 ml, obtendo-se uma concentração molar final na ordem de  $10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>. As concentrações molares (mol.dm<sup>-3</sup>), os comprimentos de onda máximos  $\lambda$  (nm) e absortividade molar  $\epsilon$  (Absorvância / Concentração molar) expressa em mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>, para cada um dos compostos, estão apresentadas na tabela 3.1

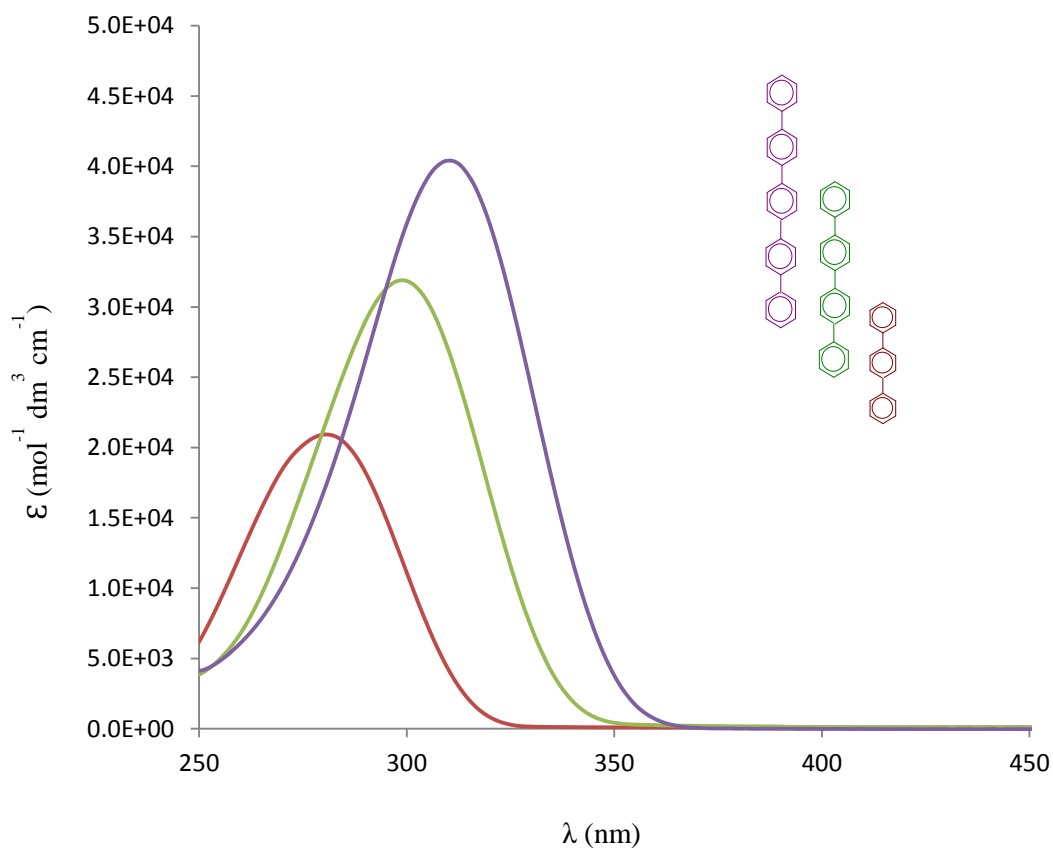
**Tabela 3.1-** Resultados da espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis), dos compostos estudados

Composto	C / mol.dm <sup>-3</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ / nm	$\epsilon$ / mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>
1,4-difenilnaftaleno	1.63x10 <sup>-5</sup>	234	4.37x10 <sup>+4</sup>
1,4-di(bifen-4il)naftaleno	1.03 x10 <sup>-5</sup>	307	5.68 x10 <sup>+4</sup>
1-bifenilnaftaleno	1.84 x10 <sup>-5</sup>	230	4.88 x10 <sup>+4</sup>
1,8-difenilnaftaleno	1.20 x10 <sup>-5</sup>	237	6.31 x10 <sup>+4</sup>
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	1.47 x10 <sup>-5</sup>	261	2.40 x10 <sup>+4</sup>
2,6-difenilnaftaleno	1.05 x10 <sup>-5</sup>	266	6.11 x10 <sup>+4</sup>
2,6-di(bifen-2il)naftaleno	1.05 x10 <sup>-5</sup>	245	7.23 x10 <sup>+4</sup>
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	1.12 x10 <sup>-5</sup>	243	4.69 x10 <sup>+4</sup>
<i>p</i> -terfenilo	1.63 x10 <sup>-5</sup>	281	2.09 x10 <sup>+4</sup>
<i>p</i> -quarterfenilo	1.96 x10 <sup>-5</sup>	299	6.23 x10 <sup>+4</sup>
<i>p</i> -quinquefenilo	2.27 x10 <sup>-5</sup>	305	4.44 x10 <sup>+4</sup>
9-fenilantraceno	1.25 x10 <sup>-5</sup>	259	4.37 x10 <sup>+4</sup>
9,10-difenilantraceno	1.24 x10 <sup>-5</sup>	263	8.95 x10 <sup>+4</sup>
9-bifenilantraceno	1.23 x10 <sup>-5</sup>	259	4.88 x10 <sup>+4</sup>

### 3.1.3 Resultados espectrais

O estudo espectroscópico explorou o efeito da introdução de substituintes de fenilo nas séries e isómeros do benzeno, naftaleno e antraceno, e no incremento de anéis fundidos. Os resultados são apresentados nas figuras 3.3; 3.4; 3.5; 3.6; 3.7; 3.8 e 3.9.

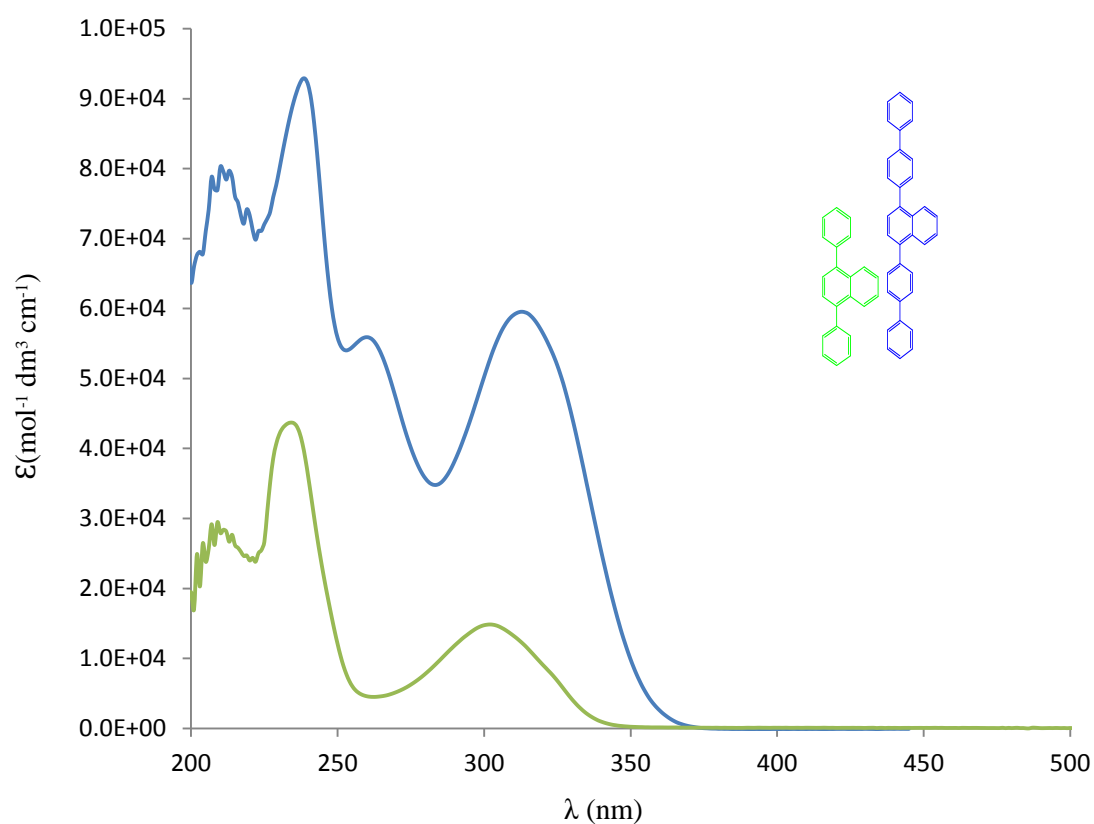
#### 3.1.3.1 Introdução de fenilos – Séries



**Figura 3.3** - Espectro de absorção do *p*-quinquefenilo, *p*-quartefenilo e *p*-terfenilo.

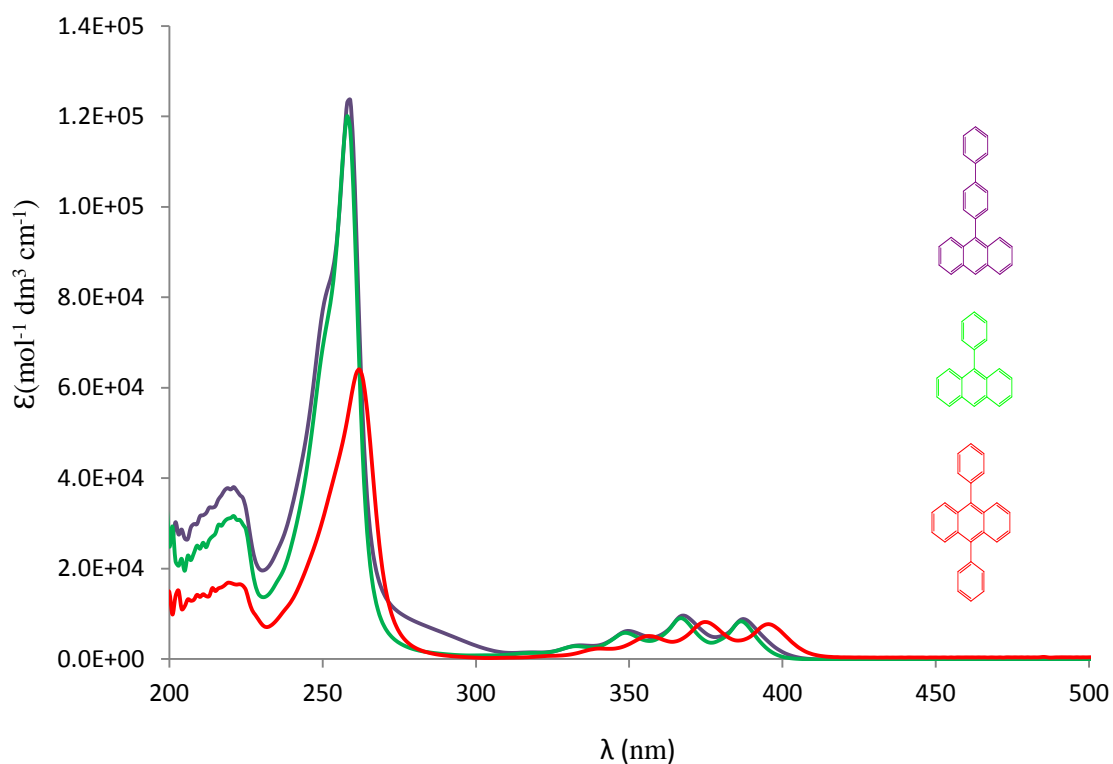
Na figura 3.3 é evidenciado que o efeito do aumento do número de anéis fenil provoca um desvio batocrômico pronunciado, assim como um aumento significativo da absorptividade molar proporcional ao número de anéis.

Na figura 3.4 é evidenciada a diferenciação espectral entre o 1,4-difenilnaftaleno e o 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno. Verifica-se uma maior absorptividade molar deste último, algo que se deve ao maior número de grupos cromóforos desta molécula. Pode observar-se também um ligeiro efeito batocrómico, não tão pronunciado como no caso anterior, mas visível nos dois máximos principais do espectro, embora seja mais significativo no máximo com comprimento de onda mais elevado.



**Figura 3.4-** Espectro de absorção do 1,4-difenilnaftaleno e 1,4-di(bifen-4-il)naftaleno.

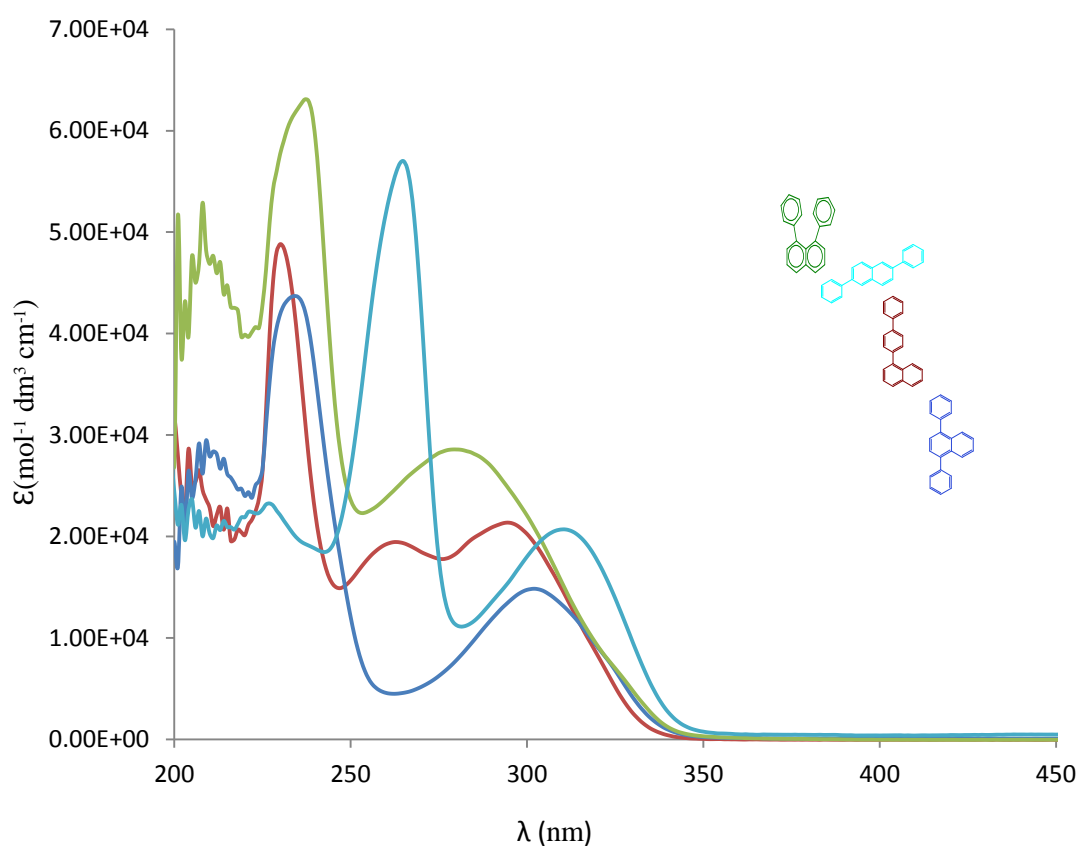
No caso dos derivados do antraceno (figura 3.5), o aumento da absorptividade molar não tem uma relação simples com o maior ou menor número de grupos cromóforos na molécula. Nota-se um pequeno desvio batocrómico para o 9,10-difenilantraceno, que pode relacionar-se com o maior número de substituintes aromáticos no anel de antraceno.



**Figura 3.5** - Espectro de absorção do 9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno e 9,10difenilantraceno.

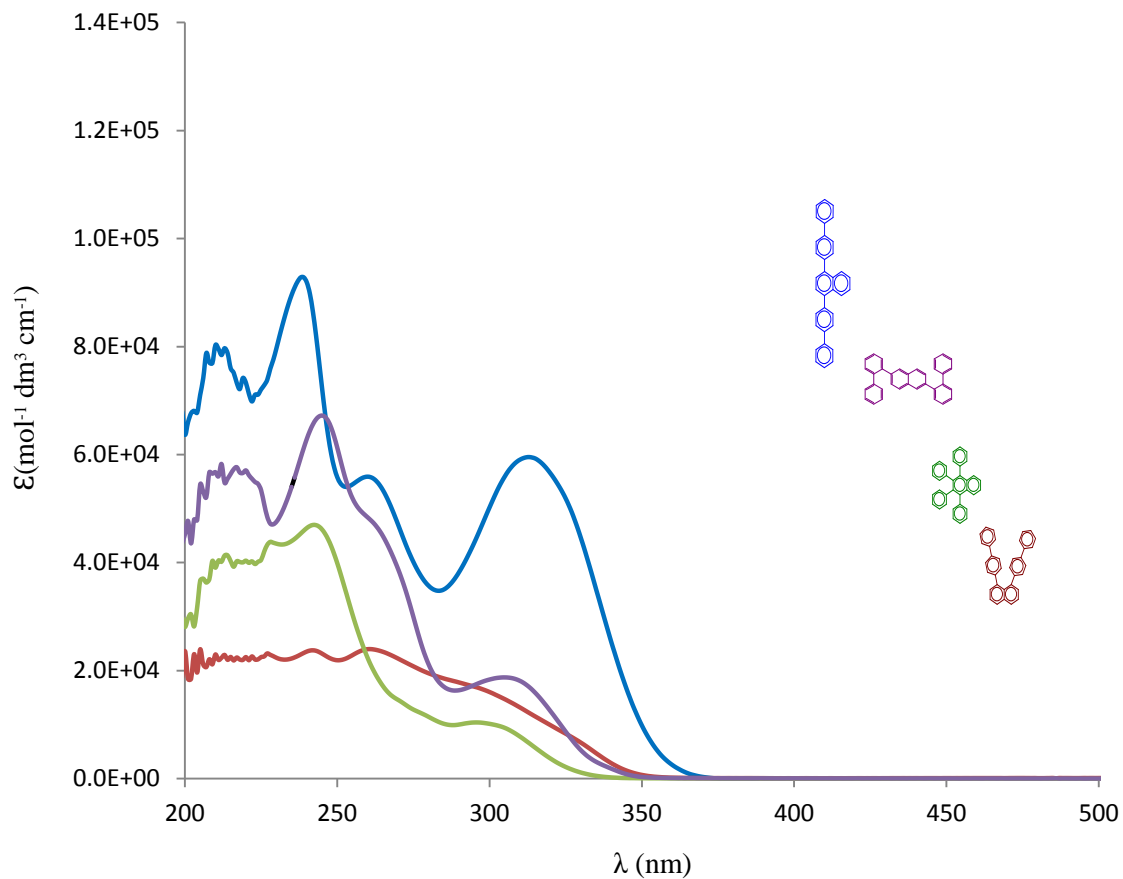
## 3.1.3.2 Introdução de fenilos – Isómeros

No caso da introdução de dois substituintes de fenilo nos isómeros  $C_{22}H_{16}$  do naftaleno, destaca-se um efeito hipercrômico no 1,8-difenilnaftaleno e um efeito batocrômico no 2,6-difenilnaftaleno, evidenciando neste caso o efeito da isomerização dos grupos fenilo nas posições  $\alpha$  e  $\beta$  do naftaleno, onde se verifica um acentuado efeito de aumento de deslocalização na posição  $\beta$  do naftaleno relativamente à posição  $\alpha$  (figura 3.6).



**Figura 3.6** - Espectro de absorção do 1,8-difenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1-bifenilnaftaleno e 1,4-difenilnaftaleno.

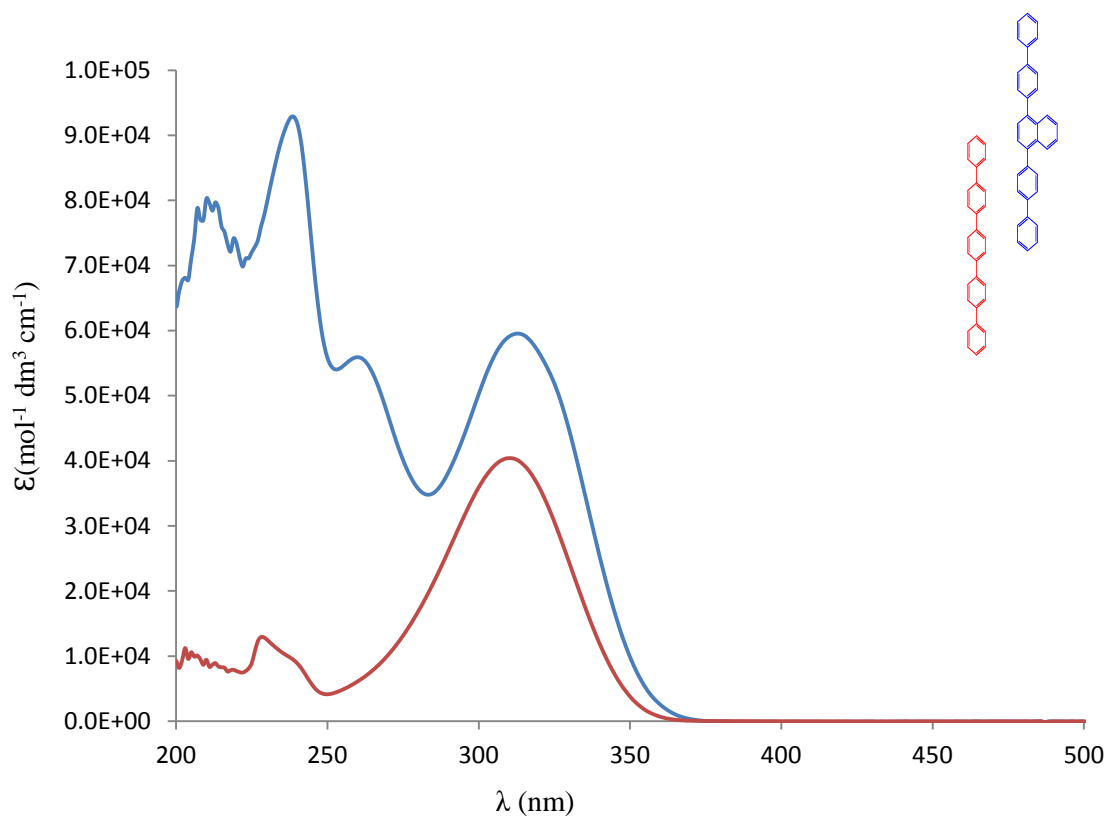
Após a introdução de quatro substituintes de fenilo nos isómeros de naftaleno, destaca-se um efeito hiperacrômico e batocrômico do composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno (figura 3.7).



**Figura 3.7** - Espectro de absorção do 1,4-di(bifen- 4il)naftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno, 1,8-di(bifen- 4il)naftaleno e 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno.

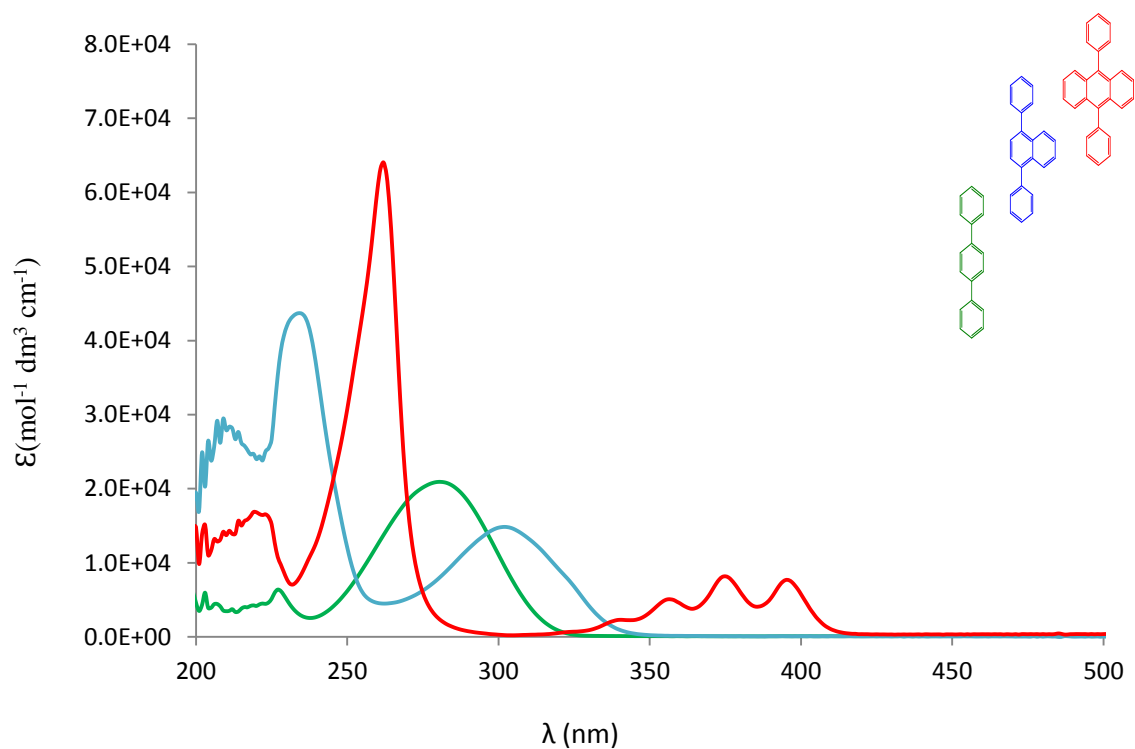
## 3.1.3.3. Incremento de anéis fundidos

Na figura 3.9, evidencia-se o efeito no espectro de absorção resultante do aumento do incremento de anéis fundidos (tipo, benzeno e naftaleno), onde se pode observar também a banda característica do naftaleno a cerca de 250nm.



**Figura 3.8** - Espectro de absorção do *p*-quinquefenilo e 1,4-di(bifen-4il)naftaleno.

Na figura 3.9, evidencia-se o efeito no espectro de absorção resultante do aumento do incremento de anéis fundidos (tipo, benzeno, naftaleno, antraceno). Observa-se um desvio batocrômico pronunciado, assim como um aumento significativo da absorptividade molar. Para o 9,10-difenilantraceno surge o desdobramento da banda na região dos 350 a 400 nm, característica do antraceno.

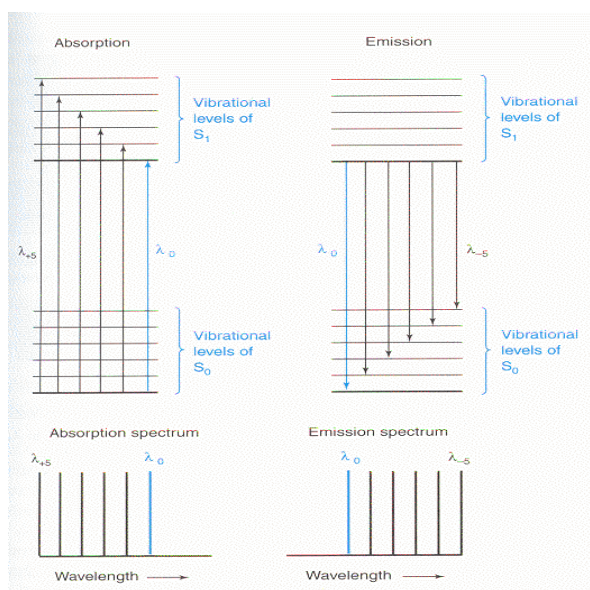


**Figura 3.9** - Espectro de absorção do *p*-terfenilo, 1,4-difenilnaftaleno e 9,10-difenilantraceno

### 3.2 Espectroscopia de Emissão (Fluorescência)

A fluorescência é um tipo de luminescência que consiste num processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (estados eletrônicos singleto). Uma vez que uma molécula é excitada a um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico fundamental. Os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spin são permitidos, mesmo aqueles que são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spin diferentes são sempre proibidos.

A diferença entre os espectros de absorção e emissão é que o espectro de absorção reflete os níveis vibracionais dos estados excitados ( $S_1$ ) eletronicamente e o espectro de emissão reflete os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ).

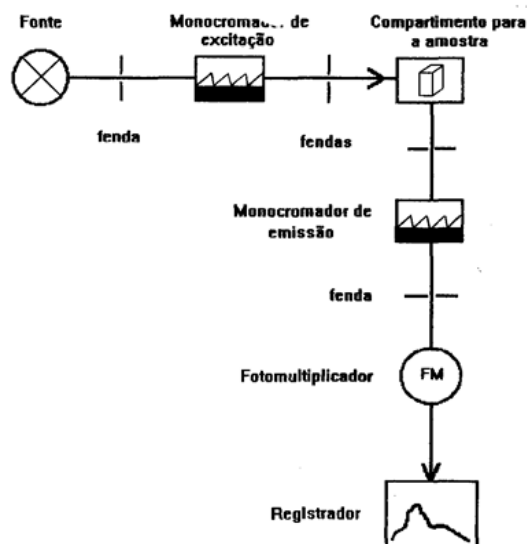


**Figura 3.10** - Diferença entre os espectros de absorção e emissão

Os componentes que fazem parte de um espectrofluorímetro são:

- Fonte de luz, para excitar a amostra
- Monocromador, para selecionar o comprimento de onda de excitação
- Compartimento para a amostra

- d) Monocromador de emissão, para isolar e analisar a emissão fluorescente proveniente da amostra
- e) Fotomultiplicador
- f) Registrador, para determinar a intensidade da emissão de fluorescência.



**Figura 3.11** - Componentes de um espectrofluorímetro

A intensidade da luz é uma medida da energia ( $E$ ) por unidade de área e por unidade de tempo. Devido à resposta dos detectores de luz (tubos fotomultiplicadores) serem dependentes do comprimento de onda e sendo  $E = hc/\lambda$ , a razão das correntes elétricas produzidas pelo fotomultiplicador quando dois comprimentos de onda diferentes chegam a até ele, não são as mesmas que a razão das intensidades. No entanto, na maioria das análises experimentais, uma simples medida da saída do fotomultiplicador é suficiente, porque só as intensidades relativas para cada comprimento de onda estão a ser medidas. Entretanto, em algumas análises, é necessário medir o rendimento quântico ( $Q$ ) ou determinar a distribuição da energia absoluta de um espectro de fluorescência, ambos requerem medidas de intensidade absolutas. Para medir  $Q$  devemos fazer a contagem dos fótons, pois:  $Q = \text{fótons emitidos} / \text{fótons absorvidos}$ .  $Q$  é uma quantidade adimensional. Como a energia ( $E$ ) de um fóton é relacionada com a frequência ( $\nu$ ) da luz pela relação  $E = h\nu$ , uma medida do número de fótons requer a medida da energia da radiação e a correção pela frequência. Medir o rendimento quântico absoluto é um

processo difícil e raramente realizado. Muito frequentemente, os espectros são apresentados como intensidade de fluorescência (em unidades arbitrárias) versus  $\lambda$ .

Para registar um espectro de emissão de um composto irradia-se a amostra com um comprimento de onda de excitação fixo e mede-se a intensidade da luz reemitida, numa faixa espectral definida. O comprimento de onda de excitação ideal para registar o espectro de emissão de um composto fluorescente é, em geral, escolhido em função do seu espectro de absorção. Na maior parte dos casos este comprimento de onda corresponde ao máximo de absorção ( $\lambda_{MAX}$ ).

### 3.2.1. Resultados experimentais

Cada composto puro foi submetido a duas diluições com o solvente diclorometano. A primeira diluição foi em 25 ml e a segunda diluição em 5 ml, obtendo-se uma concentração molar final na ordem de  $10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>. O comprimento de onda de excitação usado para o registo dos espectros de emissão dos compostos foi escolhido em função dos espectros de absorção dos mesmos, mantendo-se todas as outras condições constantes. A parte experimental foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro no. Os espectros de fluorescência foram obtidos no espectrofluorímetro comercial da marca Horiba Jobin-Yvon, modelo Fluoromax 3, utilizando células fluorescência de quartzo com um percurso ótico de 10 mm.

Para obter os respectivos espectros de fluorescência as amostras foram excitadas no comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da amostra e a emissão de fluorescência foi registada entre 275 e 500 nm a 20 °C em solvente diclorometano.

Estão apresentados na tabela 3.2 os valores de concentração (mol.dm<sup>-3</sup>), o comprimento de onda máximo de emissão  $\lambda_{emissão}$  e a intensidade de luz reemitida  $\epsilon$  (v) .

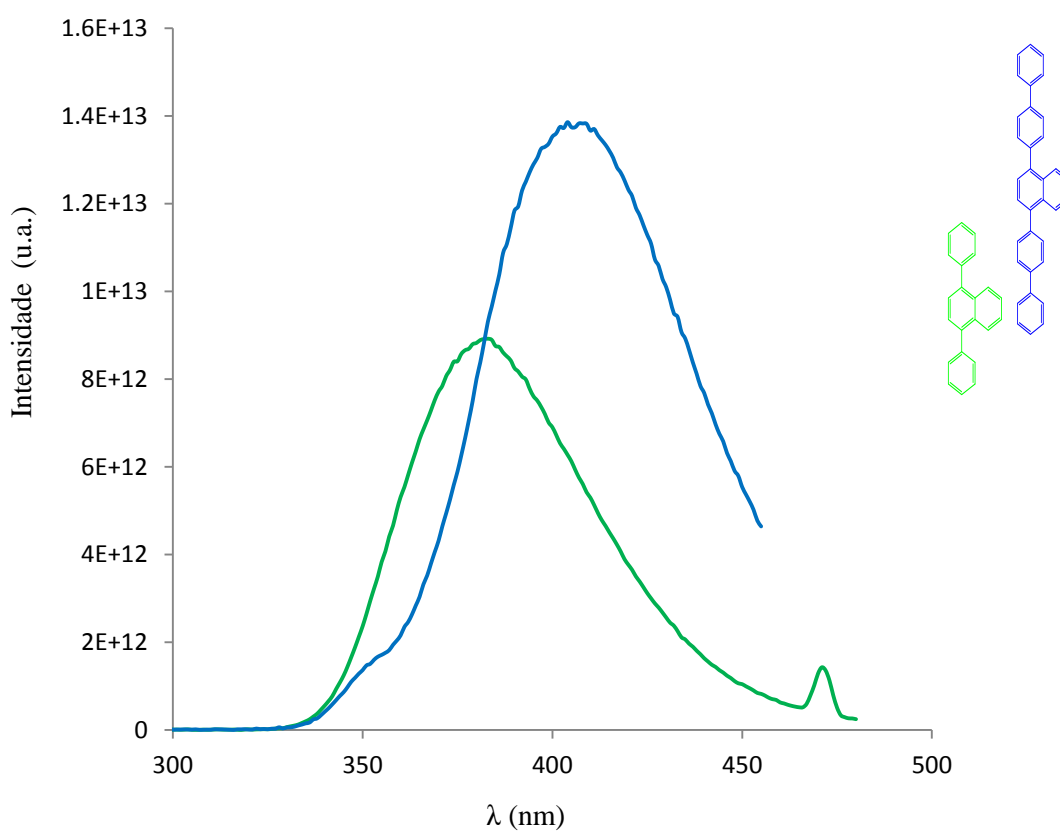
**Tabela 3.2** - Resultados da espectroscopia de fluorescência dos compostos estudados. Espectro de emissão realizados com comprimento de onda de excitação correspondente a  $\lambda_{\text{máx}}$ .

Composto	$c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\lambda_{\text{emissão}} / \text{nm}$	$\epsilon (\nu) / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$
1,4-difenilnaftaleno	$1.63 \times 10^{-5}$	382	$8.84 \times 10^{+12}$
1,4-di(bifen- 4il)naftaleno	$1.03 \times 10^{-5}$	406	$1.38 \times 10^{+13}$
1-bifenilnaftaleno	$1.84 \times 10^{-5}$	376	$1.16 \times 10^{+13}$
1,8-difenilnaftaleno	$1.20 \times 10^{-5}$	374	$6.06 \times 10^{+11}$
1,8-di(bifen- 4il)naftaleno	$1.47 \times 10^{-5}$	390	$8.30 \times 10^{+12}$
2,6-difenilnaftaleno	$1.05 \times 10^{-5}$	357; 373	$1.06 \times 10^{+13}$
2,6-di(bifen- 2il)naftaleno	$1.05 \times 10^{-5}$	363	$1.49 \times 10^{+12}$
1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno	$1.12 \times 10^{-5}$	364	$1.94 \times 10^{+12}$
9-fenilantraceno	$1.25 \times 10^{-5}$	408; 428	$5.62 \times 10^{+13}$
9,10-difenilantraceno	$1.24 \times 10^{-5}$	407; 427	$5.36 \times 10^{+13}$
9-bifenilantraceno	$1.23 \times 10^{-5}$	408; 425	$5.18 \times 10^{+13}$

### 3.2.2. Resultados espectrais

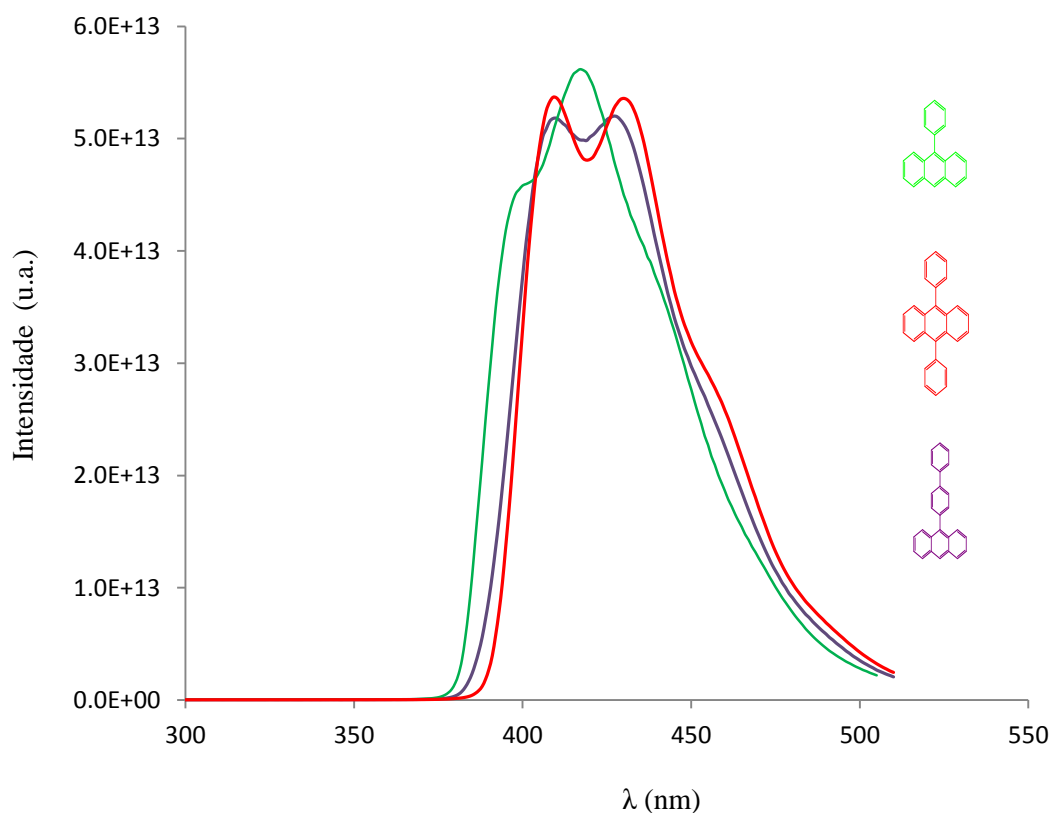
#### 3.2.2.1. Introdução de fenilos – Séries

A introdução de dois a quatro substituintes de fenilo nas séries do naftaleno (figura 3.12), observa-se um aumento de intensidade de fluorescência e um desvio para maiores comprimentos de onda do composto 1,4-di(fen-4il)naftaleno. Parece relacionar-se com o aumento da introdução de número de fenilos.



**Figura 3.12-** Espectro de emissão do 1,4-difenilnaftaleno e 1,4-di(fen-4il)naftaleno.

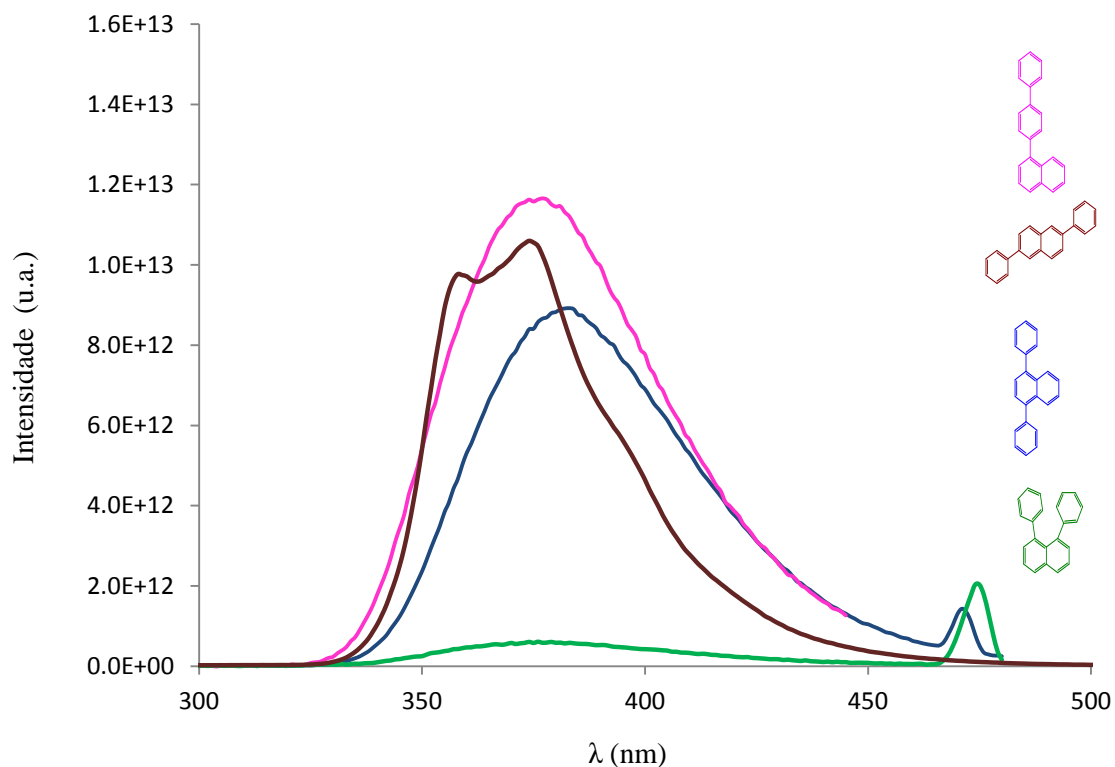
No caso dos derivados do antraceno (figura 3.13) pode-se avaliar o efeito do incremento do fenilo no anel antraceno assim como o efeito de isomerização relativo ao posicionamento do anel fenilo. Verifica-se essencialmente a mesma intensidade de fluorescência nas três moléculas o que indica que a substituição de grupos fenilo no antraceno afecta pouco a fluorescência do centro cromóforo antraceno.



**Figura 3.13** - Espectro de emissão do 9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno e 9,10-difenilantraceno

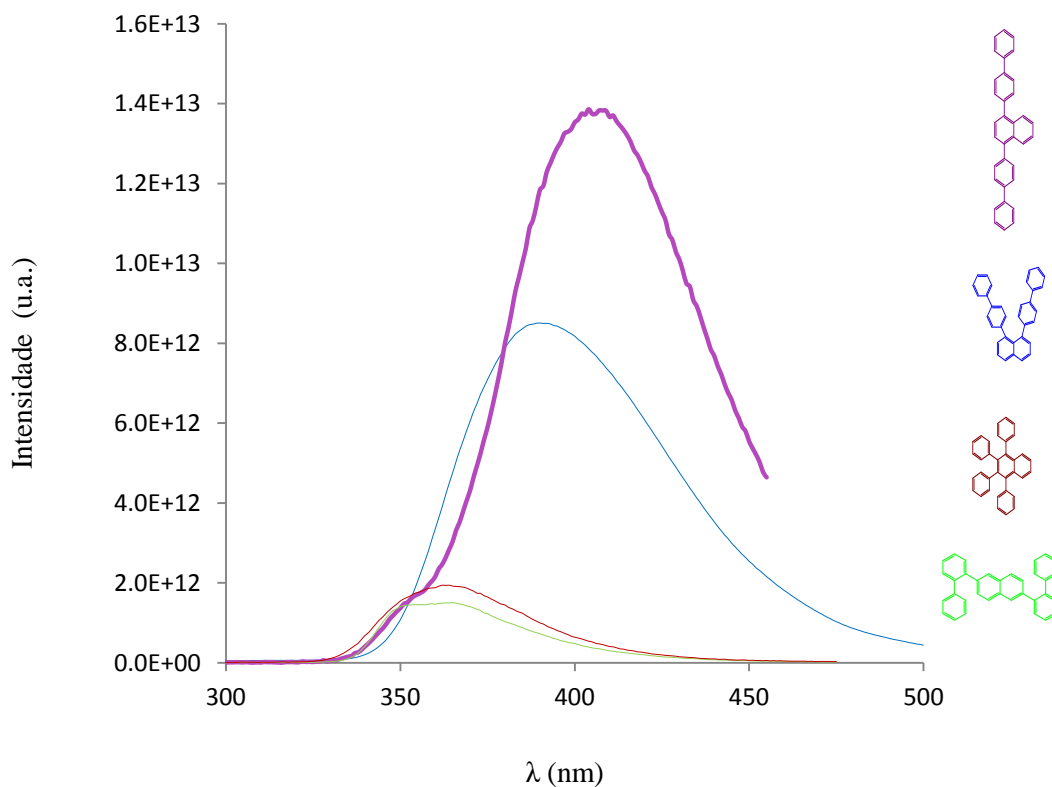
## 3.2.2.2 Introdução de fenilos – Isómeros

Na introdução de dois substituintes de fenilo nos isómeros  $C_{22}H_{16}$ , observa-se que a molécula excitada 1,8-difenilnaftaleno apresenta uma baixa emissão de radiação. Destaca-se um efeito hipercrômico do composto 1-bifenilnaftaleno (figura 3.14).



**Figura 3.14-** Espectro de emissão do 1-bifenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1,4-difenilnaftaleno e 1,8-difenilnaftaleno.

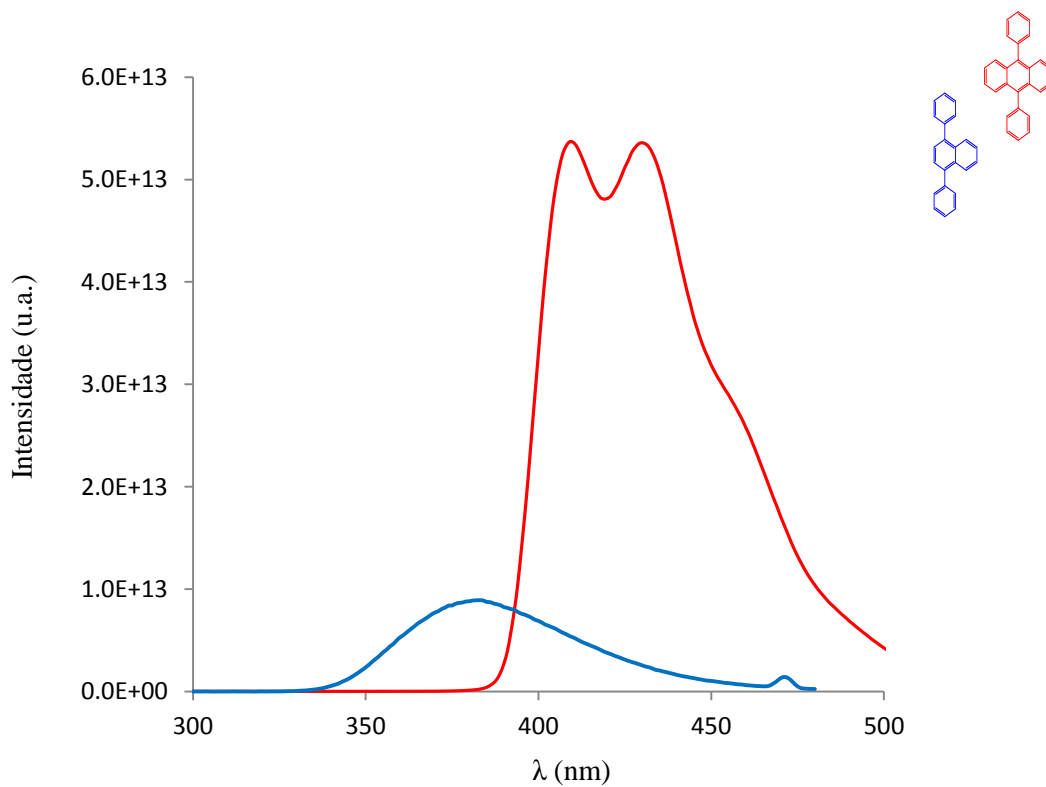
A introdução de quatro substituintes de fenilo nos isômeros de naftaleno, pode observar-se um efeito hiperacrômico e batocrômico do composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno (figura 3.15). As moléculas 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno e 2,6-di(bifen-2il)naftaleno apresentam um menor intensidade de fluorescência.



**Figura 3.15-** Espectro de emissão do 1,4-di(bifen- 4il)naftaleno, 1,8-di(bifen- 4il)naftaleno, 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno e 2,6-di(bifen-2il)naftaleno.

## 3.2.2.3- Incremento de anéis fundidos

Na figura 3.16, o desvio para comprimentos de onda maiores e aumento intensidade de fluorescência, relaciona-se com o aumento do número de anéis fundidos na molécula.



**Figura 3.16** - Espectro de emissão do 1,4-difenilnaftaleno e 9,10-difenilantraceno.

## 4.Caracterização Térmica

## 4- Caracterização Térmica

### 4.1 Considerações gerais

A Análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física e/ou química de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. As técnicas mais largamente empregues são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise termomecânica (TM) e análise dinâmico-mecânica (DMA)<sup>59</sup>. Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram uma importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Em diferentes áreas da ciência aplicada, investigadores e técnicos especializados, de diferentes áreas, têm-se recorrido aos métodos termoanalíticos para desenvolver estudos relacionados com:

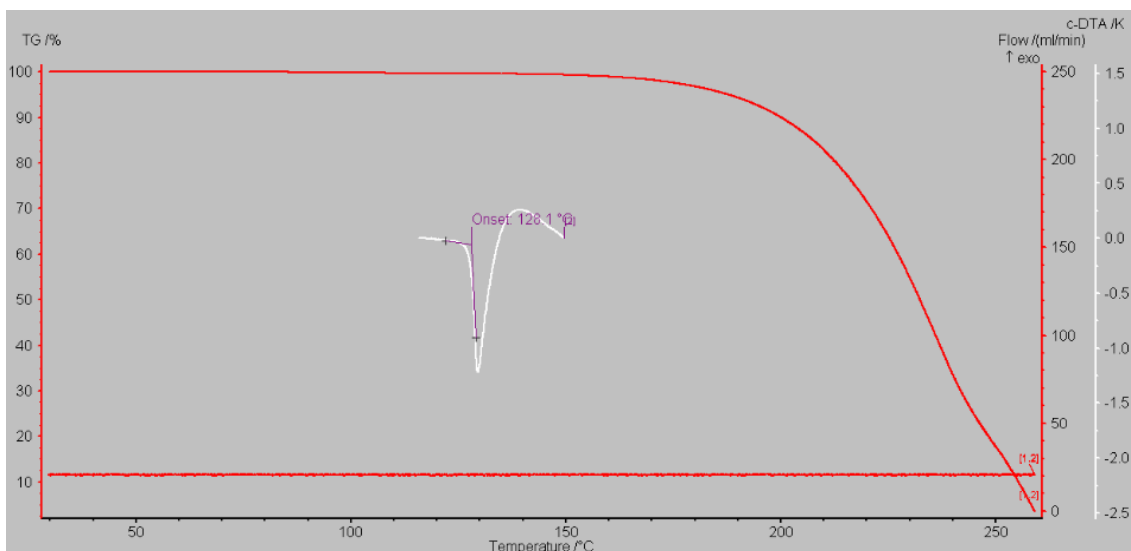
- i) estabilidade térmica de materiais;
- ii) caracterização de materiais;
- iii) mecanismos e cinética de decomposição térmica, visando definir a vida útil de produtos;
- iv) otimização das condições de síntese de novos materiais;
- v) determinação do grau de pureza ou composição de algumas misturas;
- vi) desenvolvimento de métodos termoanalíticos de análise, etc.

Neste trabalho, recorreu-se às técnicas de análise de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC), para avaliar a estabilidade térmica, transições entre diferentes fases condensadas e determinação das entalpias e entropias de fusão dos compostos estudados.

## 4.2 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

As curvas típicas TG e sua derivada (c-DTA/K) são apresentadas na Figura 4.1.



**Figura 4.1-** Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, c-DTA/K (branco) do composto 1,4-difenilnaftaleno.

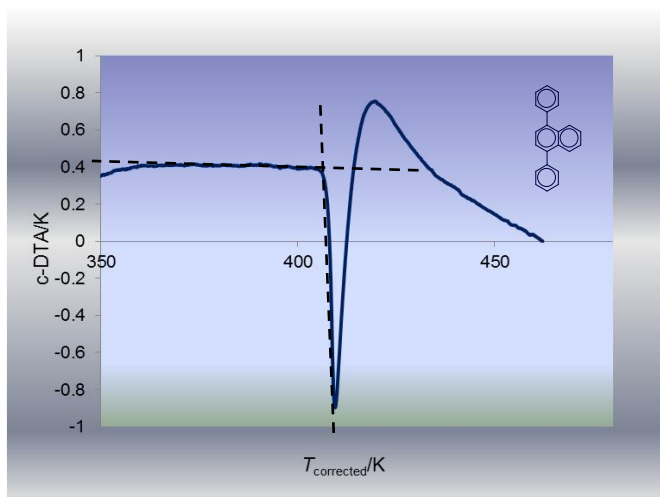
A ordenada é apresentada normalmente em percentual de massa (TG%), invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas numa base normalizada. Ocasionalmente a massa ou perda de massa e a temperatura são exibidos em função do tempo. Para além da perda de massa sofrida pelas amostras ao longo do tempo a TG pode ser usada para avaliar efeitos entálpicos com base na derivada c-DTA/K (cálculo diferencial termo-análise sobre a temperatura), que dá uma informação qualitativa do efeito energético de uma determinada transição de fase e da temperatura de transição de fase com base na derivada, da temperatura ou da perda de massa, pode-se ainda visualizar melhor o início e término de um processo de termodecomposição. A derivada é efectuada pelo seguinte calculo:

$$c\text{-DTA} = T_{start} - T_0 + \frac{T_{end} - T_{start}}{t_{end} - t_{start}} * t_0 - t_{start} \quad 4.1$$

onde  $T_{end}$ ,  $T_{start}$  e  $T_0$  são as temperaturas finais, iniciais e de referência, respectivamente.

E  $t_{\text{end}}$  e  $t_{\text{start}}$  são os tempos finais e iniciais, respectivamente.

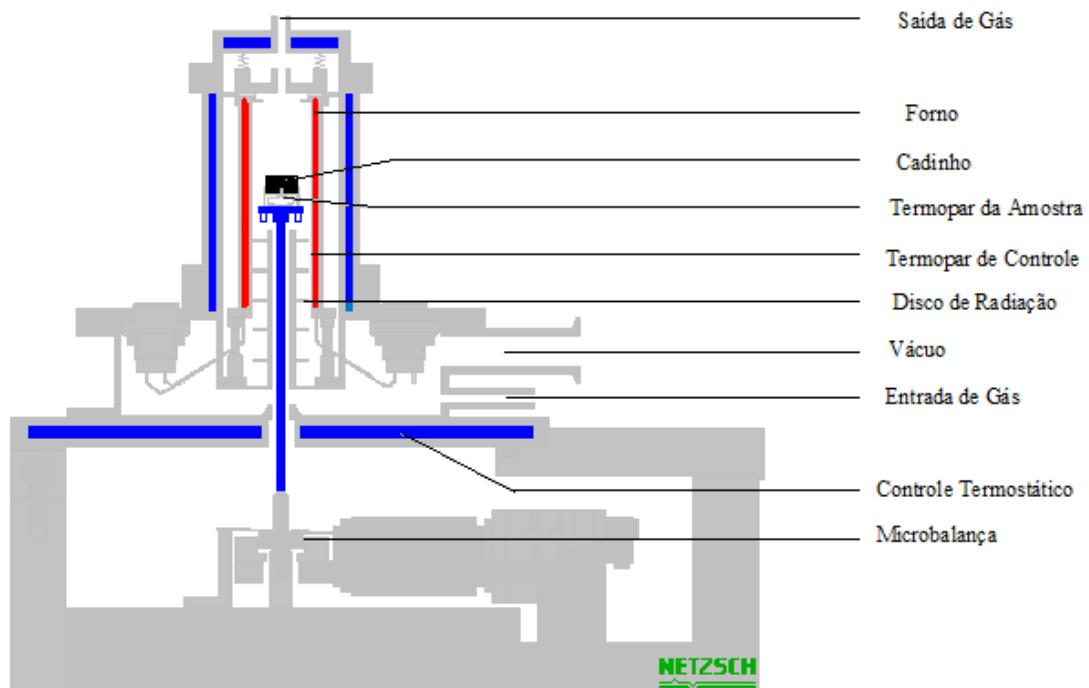
Na figura 4.2 mostra o termograma de fusão do composto 1,4-difenilnaftaleno, obtido por c-DTA.



**Figura 4.2** - Termograma do composto 1,4-difenilnaftaleno com temperatura onset de  $T_{\text{onset}} = 407.8\text{K}$ .

#### 4.2.1- Analisador Termogravimétrico

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica, é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 4.3, apresenta um desenho detalhado deste instrumento.



**Figura 4.3-** Desenho esquemático de um equipamento de termogravimetria da Netzsch TG 209 F1<sup>60</sup>, utilizado neste trabalho.

### *Forno*

Uma ampla variedade de fornos é disponibilizada pelos fabricantes, cada forno opera numa faixa específica de temperatura que compreende -170 a 2800 °C. A determinação da faixa em que o forno pode atuar é feita pelos materiais constituintes do aquecimento e dos demais componentes. Nicromo e Kanthal são ligas normalmente usadas em fornos que alcançam 1000-1200 °C, sendo então mais utilizadas no estudo de polímeros. Molybdenum disilicida (Super Kanthal) ou Carbetos de Silício (Globar) são usados em fornos que operam até 1700 °C. Apenas poucos fabricantes, como Linseis, NETZSCH e SETARAM fabricam instrumentos para uso acima de 1700 °C.

### *Programador de Temperatura*

A taxa de aquecimento do forno está, em geral, na faixa de 1 a 50 °C/min. Esta velocidade de variação é controlada pelo programador de temperatura do forno. Este deve ser capaz de uma programação de temperatura linear, isto é, a temperatura do

forno deve ser diretamente proporcional ao tempo para várias faixas de temperaturas diferentes.

### *Termopar*

O termopar é um dispositivo constituído por dois condutores elétricos tendo duas junções, uma num ponto cuja temperatura deve ser medida, e outra a uma temperatura conhecida. A diferença de temperatura entre as duas junções é determinada pelas características do material e o potencial elétrico estabelecido. No procedimento analítico os posicionamentos a que o termopar pode ser submetido são: no forno, próximo a amostra e na amostra. Apesar do local mais indicado para controlar a temperatura da amostra ser na própria amostra, o local mais utilizado é o compartimento do forno, por não proporcionar interferências no mecanismo da balança.

### *Balança*

A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam. O termo “termobalança” é usado para definir um sistema capaz de medir a massa de uma amostra num intervalo de temperatura. As balanças eletromagnéticas modernas sofrem pequena influência da vibração, têm alta sensibilidade, e pequena flutuação térmica.

### *Cadinhos*

O tipo de cadinho utilizado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e reatividade. Em função das características da análise e da amostra a analisar, o material utilizado para produzir o cadinho pode ser de platina, alumina, quartzo ou vidro. Os cadinhos para amostra em pó são achatados, mas, para evitar projeções, é mais indicado o uso de cadinhos com paredes mais altas.

#### 4.2.2. Aplicações da Termogravimetria

Entre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da humidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura de Curie e suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que libertam produtos voláteis.

#### 4.2.3. Calibração térmica do sistema de termo análise

A estabilidade térmica dos compostos estudados foi avaliado numa termobalança da marca NETZSCH, modelo TG 209 F1, com a medição de temperatura directamente no cadinho da amostra. A escala de temperatura do instrumento foi calibrada usando os compostos *orto*-terfenilo, ácido benzóico, ácido 4-metoxibenzóico, Pb e Sn. Todas as experiências foram realizadas nas seguintes condições: fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml / min e a velocidade de aquecimento de 5 K / min.

A calibração da escala de temperatura foi feita com base nas temperaturas de fusão obtidas experimentalmente e as temperaturas de fusão da literatura<sup>61</sup>, sendo calculado o valor da correção de temperatura ( $\Delta T_{\text{corrigido}}$ ), de acordo com a expressão 4.2; 4.3 e 4.4.

$$\Delta T_{\text{corrigido}} = T_{\text{fus}}(\text{exp.}) - T_{\text{fus}}(\text{lit.}) \quad 4.2$$

Para um determinado composto em estudo, o valor da correção de temperatura,  $\Delta T_{\text{corrigido}}$ , considerando a calibração de temperatura efetuada é calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta T_{\text{corrigido}} / \text{K} = a \times [T_{\text{fus}}(\text{exp.})]^2 + b \times T_{\text{fus}}(\text{exp.}) + c \quad 4.3$$

Em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros obtidos por regressão quadrática ( $a = 0.0001 \text{ K}^{-1}$ ;  $b = 0.0811$  e  $c = -2.3076 \text{ K}$ ).

As temperaturas de fusão experimental corrigidas são calculadas pela seguinte expressão:

$$T_{\text{fuscorr}}(\text{exp.}) / \text{K} = T_{\text{fus}}(\text{exp.}) / \text{K} - \Delta T_{\text{corrigido}} / \text{K} \quad 4.4$$

### 4.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo:

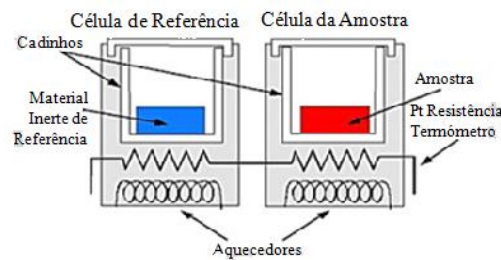
- Temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea);
- Grau de cristalinidade de um polímero;
- Diagrama de fases;
- Entalpias de transição de fase e de reacção;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Grau de pureza;
- Cinética de reacções;
- Polimorfismo.

#### 4.3.1 Analisadores de DSC

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varrimento, o primeiro é denominado de DSC de compensação de potência e o segundo de DSC de fluxo de calor. Neste trabalho utilizou-se um Calorimetria Diferencial de Varrimento de compensação de potência, modelo SETARAM DSC 141<sup>62</sup>.

**DSC de Compensação de Potência:** arranjo no qual a referência e amostra são mantidas à mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. O diferencial do fluxo de calor é derivado com base no diferencial de potência eléctrica usado no processo de compensação térmica do sistema

de referência e da amostra. Quando ocorrem processos na amostra que envolvam liberação/absorção de energia, existe uma compensação de potência térmica ( $dH / dT$ ), realizada pelas resistências de aquecimento, de modo a manter um diferencial térmico constante das células. A energia térmica necessária para garantir esse equilíbrio fornece uma medida calorimétrica direta da energia envolvida no processo químico - físico. A figura 4.4 ilustra um sistema de DSC por compensação de potência.

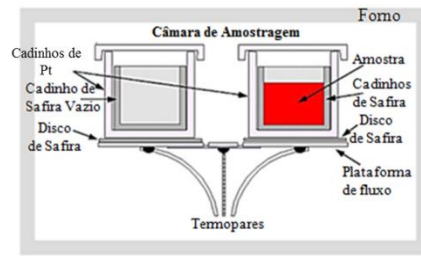


**Figura 4.4** - Esquema de um sistema de DSC por compensação de potência.

**DSC de Fluxo de Calor:** o arranjo mais simples é aquele, no qual a amostra e a referência, colocadas nos seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido  $\Delta T$  (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor  $\Delta\phi$ , entre a amostra  $\phi_A$  e a referência,  $\phi_R$  e é representada pela equação:

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k \Delta T \quad 4.5$$

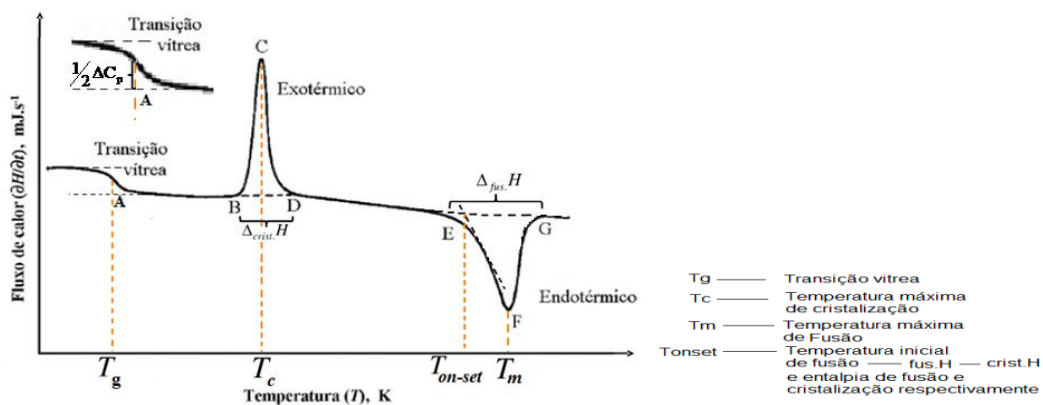
Um processo endotérmico na amostra, cria um  $\Delta T < 0$  e  $\Delta\phi > 0$ , ou seja flui calor do disco para a amostra. A situação recíproca ocorre para um processo exotérmico. A constante  $k$  deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, por exemplo entalpia de fusão. A figura 4.5 ilustra um sistema de DSC por fluxo de calor.



**Figura 4.5** - Exemplo esquemático por fluxo de calor

#### 4.3.2 Registro gráfico em DSC

O registro do gráfico em DSC, e em ambas as técnicas de fluxo de calor e de compensação de potência, são expressas em temperatura ou tempo ( $^{\circ}\text{C}$ , min) no eixo X e em fluxo de calor ( $\text{mW}/\text{mg}$ ) no eixo Y. Note que o fluxo de calor é dividido pela massa. Desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor libertada / absorvida na reação.



**Figura 4.6-** Curvas genéricas da técnica DSC

Às transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) está associado um calor latente ao processo, assim como, uma mudança na capacidade calorífica refletindo-se em picos bem definidos.

Transições de segunda ordem, como a transição vítrea ( $T_g$ ), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas na variação da capacidade calorífica.

A integração das áreas dos picos foi efectuada neste trabalho utilizando um software SETSOFT 1.54 que permitiu determinar a energia envolvida no processo e a temperatura a que este ocorre (temperatura onset).  $T_{\text{onset}}$  corresponde á temperatura da intersecção entre a linha de base e a tangente ao pico no seu ponto de inflexão.

#### 4.3.3 Calibração da escala de potência e temperatura do DSC

Os parâmetros de calibração utilizados neste trabalho foram previamente realizados por outros investigadores, na altura em que foram feitas as medições. A escala de temperatura do instrumento foi calibrado usando como calibrantes *orto*-terfenilo, ácido benzóico, índio, trifenileno, perileno, chumbo e zinco. Estes compostos foram adquiridos comercialmente à Aldrich Chemical Co.. Todas as experiências foram realizadas em  $N_2$  fluxo de 50 ml / min, utilizando cadinhos de alumínio de 30 mm<sup>3</sup> e submetidas a um programa de temperatura desde 333.15 K até cerca de 20 a 30 K acima do seu ponto de fusão a uma taxa de temperatura de varrimento de 2 K / min.

**A calibração da escala de temperatura** foi realizada de acordo com as temperaturas de fusão obtidas experimentalmente e as temperaturas de fusão da literatura<sup>61</sup>, sendo calculada a correção de temperatura ( $\Delta T_{\text{corrigido}}$ ), de acordo com a expressão:

$$\Delta T_{\text{corrigido}} = T_{\text{fusão}} (\text{exp.}) - T_{\text{fusão}} (\text{lit.}) \quad 4.5$$

Assim, para um determinado composto em estudo, a correção de temperatura,  $\Delta t_{\text{corrigido}}$ , considerando a calibração de temperatura efetuada é calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta T_{\text{corrigido}} / K = a \cdot [T_{\text{fusão}} (\text{exp.})]^2 + b \cdot T_{\text{fusão}} (\text{exp.}) + c \quad 4.6$$

Em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros obtidos por regressão quadrática. As temperaturas de fusão experimental corrigidas são calculadas pela seguinte expressão:

$$T_{\text{fusão corr}} (\text{exp.})/K = T_{\text{fusão}} (\text{exp.})/K - \Delta T_{\text{corrigido}} /K \quad 4.7$$

**A calibração da escada de potência** corrige/calibra a compensação térmica realizada por estes calorímetros que não é totalmente eficiente, pois existe sempre resistência térmica e fugas de calor, isto é, a energia aplicada para manter o diferencial térmico das duas células constante tem de ser necessariamente calibrada e essa calibração é em geral feita com base nos processos de fusão de amostras conhecidas. Essa deve de ser feita nas mesmas condições em que são realizadas as experiências com as novas amostras.

O sinal calorimétrico determinado pelo aparelho,  $(dH / dT)$ , é calibrado com a determinação de uma constante de calibração  $K$ . Esta constante é função da temperatura, da atmosfera em torno das células e de quaisquer resistências que conduzam a perdas de energia calorífica. As temperaturas de fusão dos calibrantes foram utilizados para calibrar a temperatura indicada pelo equipamento, enquanto a entalpia de fusão dos calibrantes foi utilizada na calibração do sinal calorimétrico.

O coeficiente de calibração é calculado com base no valor da entalpia de fusão padrão da literatura,  $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$  (expressa em  $\text{kJmol}^{-1}$ ) dos compostos de referência, da massa,  $m$  (expressa em miligramas) de cada calibrante e o valor da área do pico,  $A$  (expresso em  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ), correspondente à fusão e a massa molar,  $M$  (expresso em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Que nos é dado pela seguinte expressão:

$$K = A \cdot M / m \cdot \Delta_{Cr}^1 H_m^0 (\text{lit}) \quad 4.8$$

Para cada calibrante realizaram-se uma série de ensaios apresentando o resultado médio da constante  $K(\mu\text{V}\cdot\text{S}\cdot\text{mJ}^{-1})$ . Para um determinado composto em estudo, o coeficiente de calibração,  $K$ , considerando a calibração da potência efectuada, para cada experiência, é calculado de acordo com a expressão:

$$K = a \cdot [T_{\text{fusão}} (\text{corr})]^2 + b T_{\text{fusão}} (\text{corr}) + c \quad 4.9$$

Em que  $T_{\text{fusão}} (\text{corr})$  é a temperatura de fusão experimental corrigida de acordo com a calibração da temperatura (equação 4.7) e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros obtidos por regressão quadrática.

A entalpia de fusão experimental (expressa em  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), à temperatura de fusão é calculada da seguinte forma:

$$\Delta_{Cr}^1 H_m^0 = \frac{A \times M}{m \times K} \quad 4.10$$

Em que A ( expresso em  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  ) é a área do pico, M (expresso em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a massa molar do composto, m (expresso em mg ) é a massa do composto e K (expresso em  $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{mJ}^{-1}$ ) é o coeficiente de calibração.

A entropia de fusão experimental à temperatura de fusão (expressa em  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é calculada da seguinte forma:

$$\Delta_{\text{Cr}}^1 S_{\text{m}}^0 (T_{\text{fusão}}) = \Delta_{\text{Cr}}^1 H_{\text{m}}^0 (T_{\text{fusão}}) / T_{\text{fusão}} \quad 4.11$$

#### 4.4 Resultados experimentais

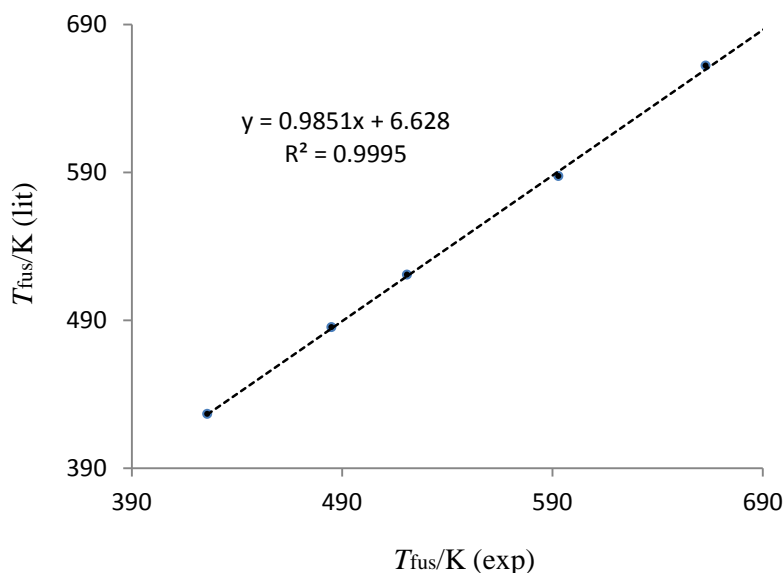
Na tabela 4.1 são apresentados os resultados experimentais obtidos por TG para a série de compostos estudados. Na Figura 4.7 é feita a comparação entre os resultados experimentais e os resultados existentes na literatura.

**Tabela 4.1** - Resultados obtidos das temperaturas de fusão experimental por TG, (c-DTA) e as temperaturas de fusão da literatura dos compostos estudados.

Compostos	$T_{\text{fus}} \text{ (exp.) / K}$	$T_{\text{fus}} \text{ (lit.) / K}$
1,4-difenilnaftaleno	$401.3 \pm 0.5$	-
1,4-di(bifen-4il)naftaleno	$545.7 \pm 0.5$	-
1-bifenilnaftaleno	$415.6 \pm 0.5$	-
2,6-difenilnaftaleno	$498.8 \pm 0.5$	-
1,8-difenilnaftaleno	$416.4 \pm 0.5$	-
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	$465.5 \pm 0.5$	-
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	$469.8 \pm 0.5$	-
<i>p</i> -terfenilo	$485.1 \pm 0.5$	<sup>63</sup> 485-486
<i>p</i> -quarterfenilo	$587.3 \pm 0.5$	<sup>64</sup> $593 \pm 2$
<i>p</i> -quinquefenilo	$661.8 \pm 0.5$	<sup>65</sup> 658-663
9-fenilantraceno	$426.4 \pm 0.5$	<sup>63</sup> 426-428
9,10-difenilantraceno	$520.6 \pm 0.5$	<sup>63</sup> 518-521

Na comparação dos resultados obtidos das temperaturas de fusão corrigidas experimentais com as temperaturas de fusão da literatura dos compostos estudados, podemos concluir que existe uma boa concordância (figura 4.7) atendendo às incertezas experimentais, entre as temperaturas de fusão experimentais e as temperaturas de fusão da literatura.

A figura 4.7 mostra a boa correlação linear (atendendo às incertezas experimentais), entre as os valores experimentais e os valores reportados na literatura.



**Figura 4.7-** Representação gráfica das temperaturas da literatura (*p*-terphenilo, *p*-quarterfenilo, *p*-quinquefenilo, 9-fenilantraceno e 9,10-difenilantraceno) em função temperaturas de fusão experimentais (para o *p*-quinquefenilo a temperatura indicada refere-se à temperatura de transição solido – fase nemática). O valor indicado na literatura está erradamente identificado como temperatura de isotropização<sup>66</sup>.

Na tabela 4.2 são apresentados os resultados experimentais obtidos por DSC para a série de compostos estudados.

**Tabela 4.2.** Resultados obtidos por DSC, para as temperaturas de fusão e as temperaturas de fusão da literatura dos compostos estudados.

Composto	$T_{\text{fusão}} \text{ (exp.) / K}$	$T_{\text{fusão}} \text{ (lit.) / K}$
1,4-difenilnaftaleno	$407.9 \pm 0.1$	-
1,4-di(bifen-4il)naftaleno	$524.8 \pm 0.1$	-
1-bifenilnaftaleno	$422.3 \pm 0.1$	-
2,6-difenilnaftaleno	$506.7 \pm 0.3$	-
2,6-di(bifen-2il)naftaleno	$501.4 \pm 0.1$	-
1,8-difenilnaftaleno	$423.2 \pm 0.2$	-
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	$474.7 \pm 0.3$	-
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	$479.3 \pm 0.2$	-
9-fenilantraceno	$426.2 \pm 0.1$	$426-428$ <sup>63</sup>
9-Bifenilantraceno	$495.8 \pm 0.1$	-
9,10-difenilantraceno	$521.3 \pm 0.1$	$518-521$ <sup>63</sup>

Os resultados de todos os compostos aqui analisados, foram obtidos por, pelo menos quatro ensaios concordantes sendo o valor da temperatura de fusão e a entalpia de fusão padrão derivados com base no valor médio dos ensaios efectuados. Os resultados experimentais dos compostos 1,4-difenilnaftaleno, 1,4-di(bifen4il)naftaleno, 1-bifenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 2,6di(bifen-2il)naftaleno, 1,8-difenilnaftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno, 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno, 9-fenilantraceno, 9-bifenilantraceno, 9,10-fenilantraceno estão apresentados nas tabelas 4.3 a 4.13.

**Tabela 4.3** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,4-difenilnaftaleno

Composto	massa/ mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta^1_{\text{Cr}}H_m^0$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,4-difenilnaftaleno	5.3310	5112.44	280.36	406.34	407.78	29.4
	5.5681	5691.52	280.36	406.35	407.79	31.3
	9.0136	8511.41	280.36	406.56	408.00	28.9
	4.6508	4456.56	280.36	406.43	407.87	29.3

**Tabela 4.4** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta^1_{\text{Cr}}H_m^0$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,4-di(bifen-4il)naftaleno	4.2934	3946.08	432.55	523.78	524.88	43.4
	4.2373	4046.01	432.55	523.67	524.77	45.1
	4.5287	4294.95	432.55	523.75	524.85	44.8
	6.8706	6514.86	432.55	523.87	524.97	44.8

**Tabela 4.5** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1-bifenilnaftaleno

Composto	massa/ mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{H}}H_{\text{m}}^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1-bifenilnaftaleno	5.6000	5637.69	280.36	523.78	422.24	30.8
	10.624	10509.18	280.36	523.67	422.47	30.3
	9.6464	9569.05	280.36	523.75	422.32	30.4
	9.6464	9584.84	280.36	523.87	422.32	30.4

**Tabela 4.6** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 2,6-difenilnaftaleno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{H}}H_{\text{m}}^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2,6-difenilnaftaleno	1.8846	1759.04	280.36	505.92	507.07	28.6
	2.2381	2200.17	280.36	505.3	506.46	30.1
	4.886	4954.73	280.36	505.25	506.41	31.0
	2.3169	2299.62	280.36	505.75	506.91	30.4

**Tabela 4.7** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 2,6di(bifen-2il)naftaleno

Composto	Massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{H}}H_{\text{m}}^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2,6di(bifen-2il)naftaleno	3.8180	4225.57	432.55	500.15	501.32	52.3
	6.9777	7998.21	432.55	500.28	501.45	54.1

No caso da experiência 2,6di(bifen-2il)naftaleno (tabela 4.7), só se realizaram duas análises, por limitações de disponibilidade de amostra.

**Tabela 4.8** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,8-difenilnaftaleno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{L}}H_{\text{m}}^{\text{0}} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,8-difenilnaftaleno	4.5265	4372.52	280.36	421.61	423.01	29.6
	9.2682	8525.98	280.36	421.79	423.18	28.2
	13.3179	12536.35	280.36	422.13	423.52	28.8
	5.0160	4929.16	280.36	421.79	423.18	30.1

**Tabela 4.9** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,8-di(bifen-4il)naftaleno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{L}}H_{\text{m}}^{\text{0}} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	4.1039	3448.00	432.55	473.16	474.41	39.7
	6.3252	5301.82	432.55	473.13	475.10	39.6
	6.7702	5535.48	432.55	473.85	475.10	38.6
	6.7435	5609.59	432.55	473.85	474.90	39.3

**Tabela 4.10** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_m^0$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	5.3841	3176.29	432.55	473.65	474.90	27.9
	12.094	6894.42	432.55	477.86	479.09	26.9
	18.847	10545.3	432.55	478.31	479.54	26.4
	5.6042	2989.61	432.55	477.89	479.12	25.2

**Tabela 4.11**- Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9-fenilantraceno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_m^0$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9-fenilantraceno	14.537	14237.72	254.33	424.93	426.32	27.2
	11.408	10730.95	254.33	424.76	426.15	26.1
	10.544	10028.80	254.33	424.74	426.13	26.4
	7.9579	7762.56	254.33	424.72	426.11	27.1

**Tabela 4.12** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9-bifenilantraceno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{C}}^{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9-bifenilantraceno	7.2770	7254.86	330.42	494.73	495.92	36.0
	7.7925	7898.045	330.42	494.69	495.88	36.6
	5.5852	5486.86	330.42	494.56	495.75	35.4
	7.5004	7399.25	330.42	494.62	495.81	35.6

**Tabela 4.13** - Resultados obtidos por DSC para a fusão do composto 9,10-difenilantraceno

Composto	massa / mg	A / $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	M/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{onset}}$ / K	$T_{\text{fus}}(\text{corr})$ / K	$\Delta_{\text{C}}^{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\circ}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9,10- difenilantraceno	9.5120	8665.65	330.42	520.25	521.36	32.9
	12.257	10370.1	330.42	520.14	521.25	30.5
	9.6665	7916.61	330.42	520.14	521.25	29.5
	11.867	9789.80	330.42	520.26	521.37	29.8

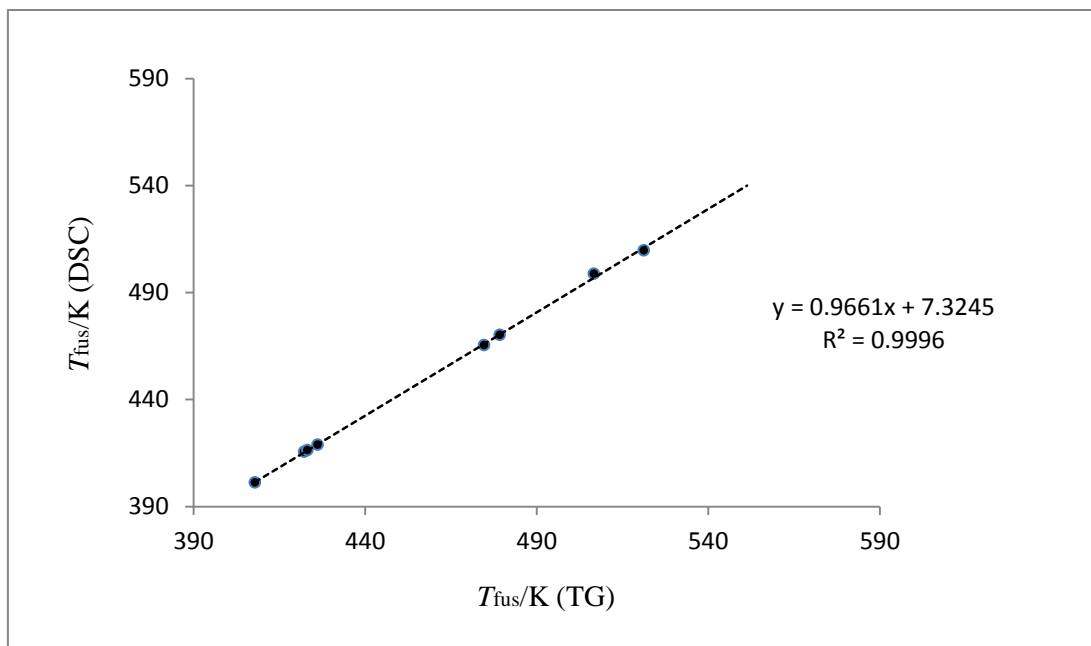
A seguir na tabela 4.14 apresentam-se, os resultados finais para as temperaturas de fusão, as entalpias e entropias molares de fusão padrão, para os compostos estudados, assim como, as respectivas temperaturas de fusão da literatura. As incertezas associadas aos parâmetros representados, incluem as incertezas associadas às calibrações de temperatura de potência.

**Tabela 4.14-** Temperaturas de fusão,  $T_{\text{fus}}$ , entalpias,  $\Delta_{\text{Cr}}^1 H_m^0$ , e entropias,  $\Delta_{\text{Cr}}^1 S_m^0$ , molares de fusão padrão dos compostos estudados.

Composto	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{Cr}}^1 H_m^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{Cr}}^1 S_m^0 / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{fus}}(\text{lit}) / \text{K}$
1,4-difenilnaftaleno	407.9 ± 0.1	32.3 ± 0.9	80.7 ± 2.4	-
1,4-di(bifen-4il)naftaleno	524.8 ± 0.1	41.6 ± 1.2	78.9 ± 2.4	-
1-bifenilnaftaleno	422.3 ± 0.1	33.1 ± 0.3	78.9 ± 0.6	-
2,6-difenilnaftaleno	506.7 ± 0.3	27.3 ± 0.9	53.7 ± 1.9	-
2,6-di(bifen-2il)naftaleno	501.4 ± 0.1	51.6 ± 1.2	102.7 ± 2.4	-
1,8-difenilnaftaleno	423.2 ± 0.2	31.7 ± 0.8	74.7 ± 1.8	-
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	474.7 ± 0.3	39.1 ± 0.5	82.3 ± 1.0	-
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	479.3 ± 0.2	25.8 ± 0.8	53.7 ± 1.7	-
p-terfenil	-	35.30 <sup>67</sup>	73.18	485-486 <sup>63</sup>
p-quarterfenil	-	57.60 <sup>67</sup>	98.18	593 ± 2 <sup>64</sup>
p-quinquefenil	-	42.30 <sup>67</sup>	64.13	658-663 <sup>65</sup>
9-fenilantraceno	426.2 ± 0.1	29.2 ± 0.5	68.1 ± 1.1	426-428 <sup>63</sup>
9-bifenilantraceno	495.8 ± 0.1	36.4 ± 0.5	69.6 ± 1.0	-
9,10-difenilantraceno	521.3 ± 0.1	28.0 ± 1.4	53.3 ± 2.6	518-521 <sup>63</sup>

#### 4.4.1. Comparação dos resultados experimentais da $T_{\text{fusão}}$ de TG com a $T_{\text{fusão}}$ de DSC.

Na figura 4.8 os resultados obtidos na comparação entre os resultados experimentais de TG e DSC são concordantes, a termogravimetria é adequada para este tipo de medições, embora haja desvios significativos. O TG permitiu ainda verificar que em todos os casos não se observou qualquer sinal de decomposição nesta família de compostos.



**Figura 4.8** - Correlação entre os resultados experimentais de temperatura de fusão,  $T_{fus}$ , obtidos em DSC e em TG dos compostos 1,4-difenilnaftaleno, 1-bifenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1,8-difenilnaftaleno, 1,8-di(bifen-4il)naftaleno, 1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno, 9-fenilantraceno e 9,10-difenilantraceno.

#### 4.4.2 Correção dos parâmetros termodinâmicos para mesma temperatura de referência (média das temperaturas de fusão)

Para que os parâmetros termodinâmicos obtidos (entalpias e entropias molares de fusão) possam ser relacionadas, devem ser convertidos para a mesma temperatura. Neste trabalho optou-se por usar a temperatura média ( $\langle T \rangle = 471$  K) das determinações como temperatura de referência de forma a minimizar o erro resultante da incerteza associada à variação entre a capacidade calorífica do líquido e do sólido.

A correção de temperatura para as as entalpias e entropias molares de fusão foi feita com base nas seguintes expressões :

$$\Delta_{Cr}^1 H_m^0(<T> = 471 \text{ K}) = \Delta_{Cr}^1 H_m^0(T_{fus}) + \Delta_{Cr}^1 C_{p,m}^o \cdot \ln(471 / T_{fus}) \quad 4.12$$

$$\Delta_{Cr}^1 S_m^0(<T> = 471 \text{ K}) = \Delta_{Cr}^1 S_m^0(T_{fus}) + \Delta_{Cr}^1 C_{p,m}^o \cdot \ln(471 / T_{fus}) \quad 4.13$$

A correção dos valores para a temperatura de referência adoptada ( $<T> = 471 \text{ K}$ ), foram realizadas, usando o valor de  $\Delta_{Cr}^1 C_{p,m}^o = 54.4 \pm 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , seguindo a sugestão de Chicos e Demalski<sup>68,69</sup>, embora seja reconhecido que o erro associado a esta correção, possa estar subestimado. A temperatura de fusão utilizada foi a média das temperaturas de fusão dos compostos estudados. Para o cálculo do erro total foi considerada a expressão de propagação de erros.

Na tabela 4.15 são apresentados os resultados temperaturas, entalpias e entropias de fusão corrigidas para a temperatura média de 471 K que serão usadas para efectuar a análise comparativa entre os diferentes compostos nas séries.

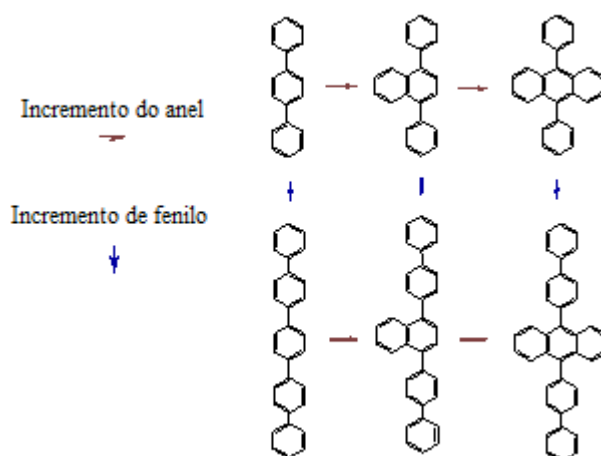
**Tabela 4.15** - Resultados de temperaturas de fusão, entalpias e entropias molares de fusão padrão corrigidas para a temperatura média de 471 K

Composto	$T_{fus} /$ (K)	$\Delta^1_{Cr}H^0_m (<T>= 471 \text{ K}) /$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta^1_{Cr}S^0_m (<T>= 471 \text{ K}) /$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
1,4-difenilnaftaleno	407.9 ± 0.1	33.2 ± 1.6	80.7 ± 3.7
1,4-di(bifen- 4il)naftaleno	524.8 ± 0.1	41.6 ± 1.6	78.9 ± 3.2
1-bifenilnaftaleno	422.3 ± 0.1	33.1 ± 1.0	78.9 ± 2.3
2,6-difenilnaftaleno	506.7 ± 0.3	27.3 ± 0.8	53.7 ± 1.7
2,6-di(bifen- 2il)naftaleno	501.4 ± 0.1	51.6 ± 1.3	102.7 ± 2.7
1,8-difenilnaftaleno	423.2 ± 0.2	31.7 ± 1.3	74.7 ± 2.8
1,8-di(bifen-4il)naftaleno	474.7 ± 0.3	39.1 ± 0.5	82.3 ± 1.0
1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno	479.3 ± 0.2	25.8 ± 0.8	53.7 ± 1.7
9-fenilantraceno	426.2 ± 0.1	29.2 ± 1.0	68.1 ± 2.3
9-bifenilantraceno	495.8 ± 0.1	34.6 ± 0.7	69.6 ± 1.4
9,10-difenilantraceno	521.3 ± 0.1	28.0 ± 1.7	53.3 ± 3.3

## 5. Discussão

## 5. Discussão

Neste estudo pretendeu-se analisar a influência de pequenas alterações estruturais ao nível molecular nas propriedades electrónicas, nas características estruturais e supramoleculares e na estabilidade sólido-líquido dos poliacenos lineares e seus derivados. Explorou-se assim o efeito do incremento do número de anéis fundidos e incremento do grupos fenilo tal como esquematizado na figura 5.1.



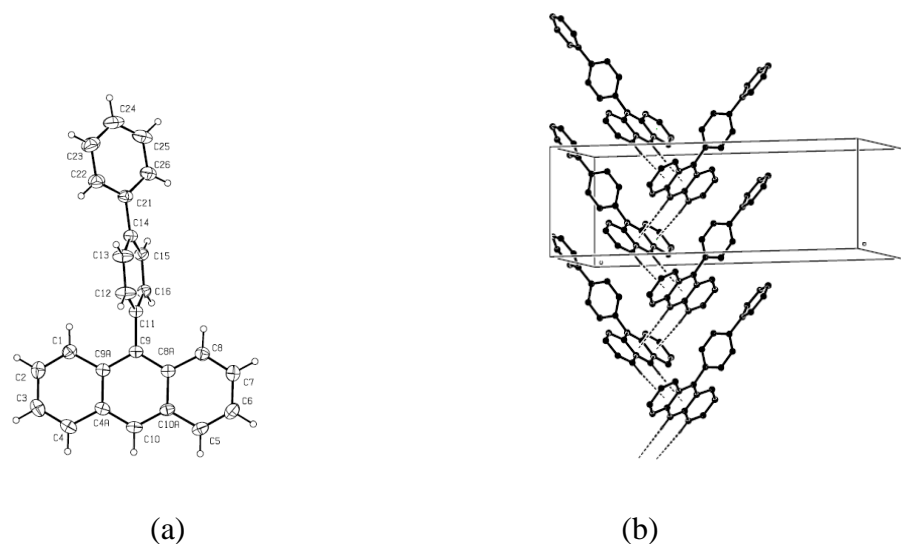
**Figura 5.1-** Ilustração esquemática da estratégia seguida para explorar o efeito de incremento de anéis e grupos fenilo.

### 5.1 Estrutura molecular e supramolecular

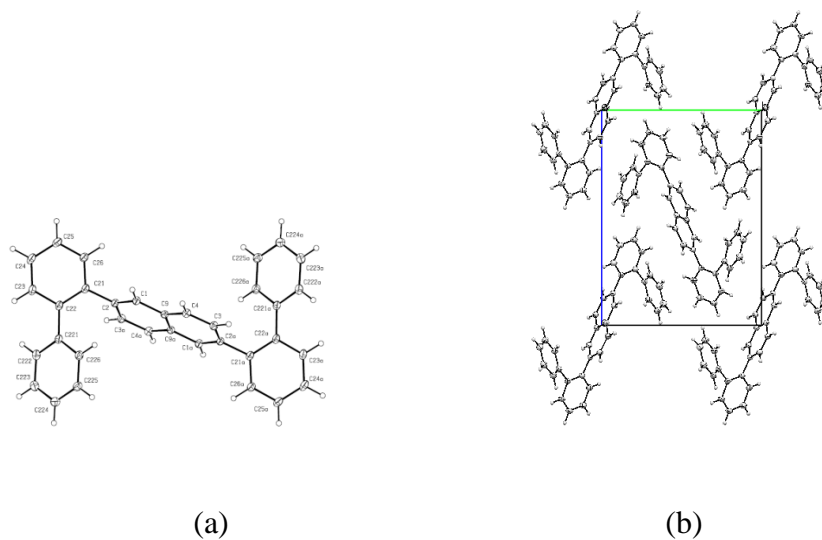
Neste trabalho pretendeu-se demonstrar, não só a versatilidade dos compostos orgânicos aromáticos no que se refere à construção de arquiteturas orgânicas sustentadas por ligações covalentes, como também a sua capacidade em proporcionar vários tipos de interações intermoleculares, como por exemplo, interações C-H- $\pi$  e empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . As interações C-H- $\pi$  e empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , são importantes estruturas supramoleculares na união dos blocos de montagens dentro do cristal. Identificar e compreender detalhadamente o empacotamento molecular do cristal é de importância vital, para posterior utilização e aplicação.

Confirmou-se a estrutura molecular de dois compostos, observando-se na estrutura supramolecular do composto 9-bifenilantraceno a formação de 6 ligações intermolecular (por unidade de célula) CH- $\pi$ , com conformação-T. Na estrutura supramolecular do

composto 2,6-di(bifen-2il)naftaleno as interações intermoleculares CH-- $\pi$  não são tão nítidas. Na estrutura molecular do composto 2,6-di(bifen-2il)naftaleno pode observar-se que a molécula adquire uma conformação simétrica na fase cristalina e existe a possibilidade da molécula estabelecer interações  $\pi$ -- $\pi$  intramoleculares envolvendo o naftaleno e os grupos fenilo mais exteriores. As estruturas moleculares e supramoleculares estão ilustradas nas figuras 5.2 e 5.3.



**Figura 5.2-** Estrutura molecular (a) e supramolecular (b) do 9-bifenilantraceno.



**Figura 5.3 -** Estrutura molecular (a) e supramolecular (b) do 2,6-di(bifen- 2il)naftaleno.

## 5.2. Propriedades eletrônicas (UV-vis / Fluorescência)

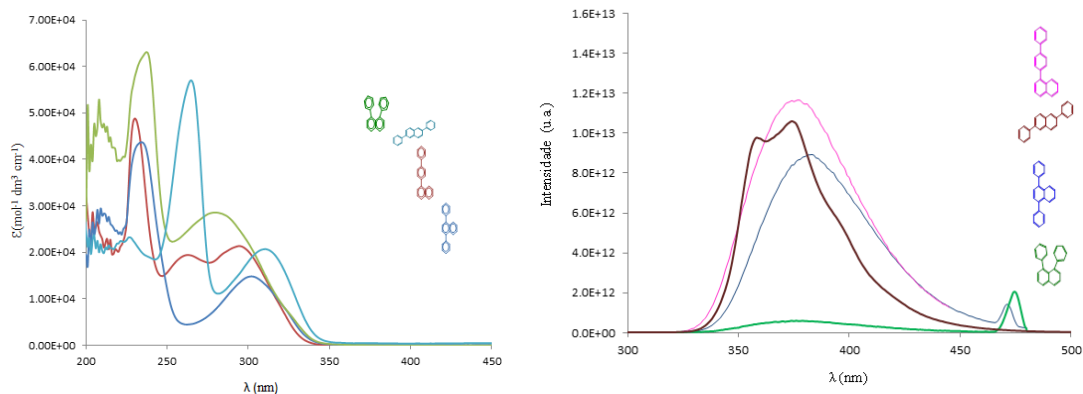
No capítulo da caracterização das propriedades eletrônicas, concluiu-se que na série do benzeno o aumento do número de anéis fenilo lineares tem como consequência espectroscópica um desvio batocrômico pronunciado, assim como um aumento significativo da absorptividade molar. Estas observações podem ser explicadas admitindo que o maior número de anéis leva a uma deslocalização eletrônica mais acentuada ao longo de um sistema  $\pi$  conjugado mais extenso, provocando uma diminuição do intervalo energético HOMO-LUMO e consequente desvio para comprimentos de onda maiores. O aumento da absorptividade relaciona-se facilmente com o aumento do número de grupos cromóforos na molécula. Na fluorescência o padrão é semelhante.

Nas séries do naftaleno, tal como na do benzeno, o aumento do número de anéis fenilo tem como consequência espectroscópica um desvio batocrômico pronunciado, assim como, um aumento significativo da absorptividade molar. Relaciona-se também com o aumento do número de grupos cromóforos na molécula. Em fluorescência o comportamento é semelhante.

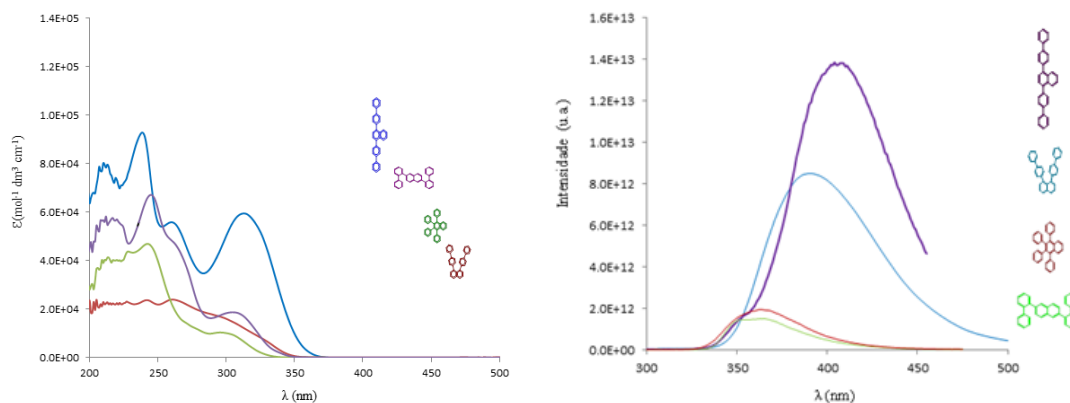
O antraceno é uma molécula apolar que apresenta um alto rendimento quântico de emissão de fluorescência na região do azul. Na fluorescência todos os seus derivados apresentam espectros com similar intensidade de emissão de radiação.

Em ambos os tipos de espectroscopia (UV-vis / Fluorescência) evidencia-se claramente que o aumento do número de anéis, tem geralmente como consequência espectroscópica um desvio batocrômico pronunciado, assim como um aumento hiperacrômico significativo.

O aumento do efeito hiperacrômico e batocrômico na introdução de substituintes de fenilo nos isómeros dos naftalenos (figuras 5.4 e 5.5), relaciona-se também com o local de substituição (posições  $\alpha$  e  $\beta$  dos naftalenos). Uma estrutura molecular planar intensifica o desvio batocrômico, pois aumenta a conjugação entre o sistema de elétrons  $\pi$ .



**Figura 5.4** - Espectro de absorção e de emissão do 1,8-difenilnaftaleno, 2,6-difenilnaftaleno, 1-bifenilnaftaleno e 1,4-difenilnaftaleno.



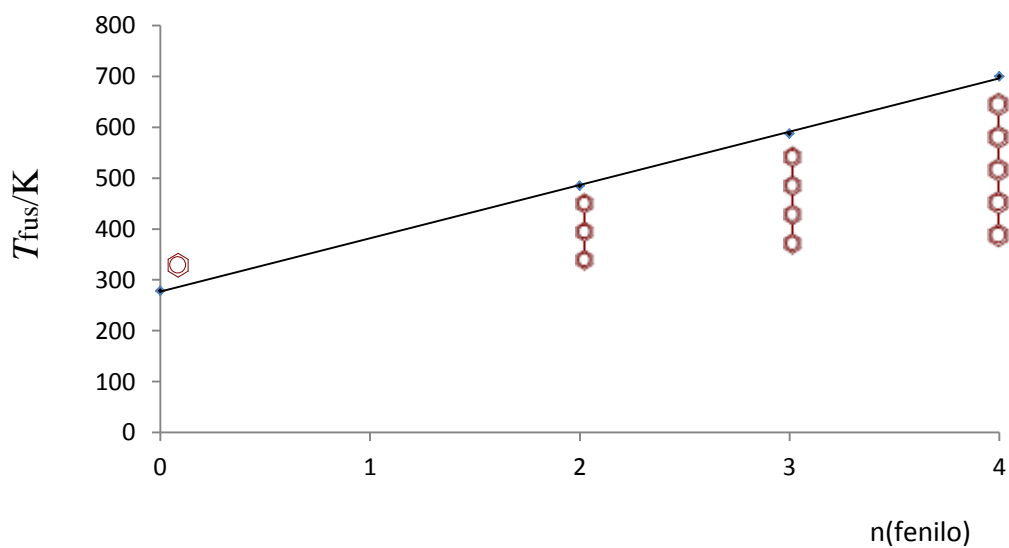
**Figura 5.5** -Espectro de absorção e de emissão do 1,4-di(bifen- 4il)naftaleno, 2,6-di(bifen-2il)naftaleno, 1,8-di(bifen- 4il)naftaleno e 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno.

Nas figuras 5.3 e 5.4, podemos ainda observar que a existência de anéis adjacentes no anel de naftaleno, parece contribuir para a diminuição da intensidade de fluorescência.

### 5.3 Propriedades térmicas

#### 5.3.1 Relação entre a temperatura de fusão com a introdução de substituintes nas séries.

Na figura 5.6 apresenta a relação entre as temperaturas de fusão e o número de anéis na série do *p*-polifenileno. Verifica-se um aumento linear da temperatura de fusão com a adição de substituintes de fenilo.

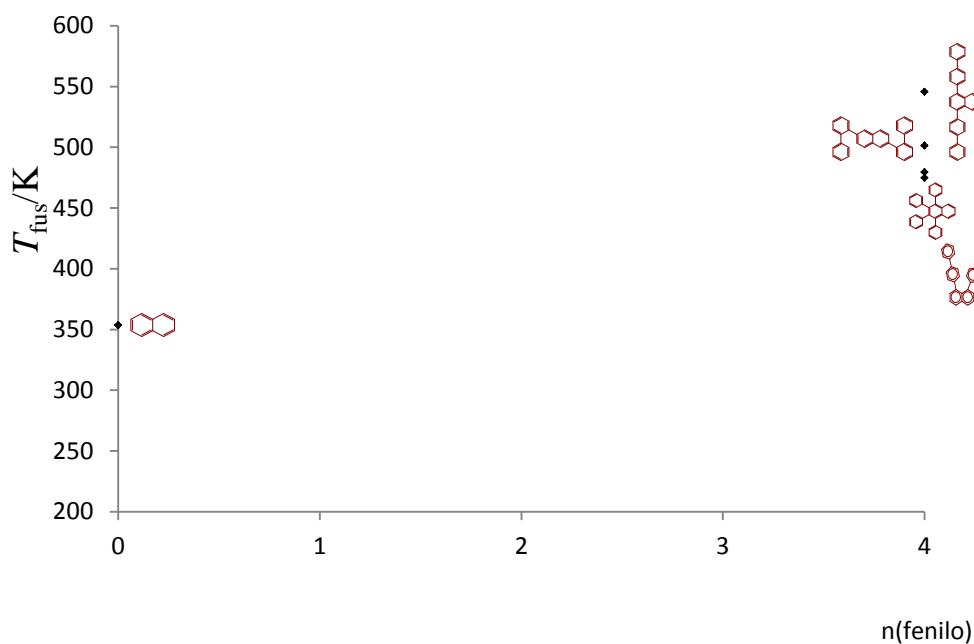


**Figura 5.6** - Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de substituintes de fenilo, na série do benzeno.



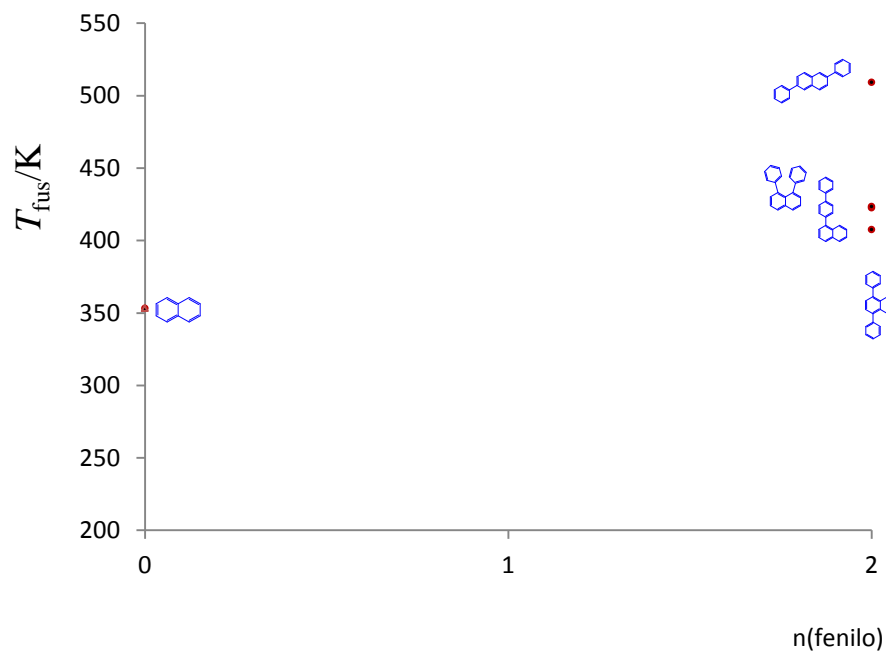
5.3.2 Relação entre a temperatura de fusão com a introdução de substituintes, nos isômeros do naftaleno.

A figura 5.8 evidencia o efeito da isomerização na temperatura de fusão para a série com quatro substituintes de fenilo no naftaleno. Verifica-se que os isômeros (1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno e 1,8-di(bifen-4il)naftaleno, apresentam temperaturas de fusão muito próximas. Por outro lado verifica-se que no isômero 1,4-di(bifen-4il)naftaleno um aumento significativo da temperatura de fusão,  $T_{\text{fusão}}$ , relativamente aos restantes isômeros.



**Figura 5.8-** Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de 4 substituintes de fenilo, nas posições 1,4-; 1,2,3,4-; 1,8- e 2,6- dos isômeros do naftaleno.

Na introdução de dois substituintes de fenilo no naftaleno, as temperaturas de fusão dos compostos 1,8-difenilnaftaleno e 1-bifenilnaftaleno são muito próximas, excepto na posição 2,6 onde existe um aumento significativo da temperatura de fusão, (figura 5.9).



**Figura 5.9** - Relaciona a temperatura de fusão com a introdução de 2 substituintes de fenilo, nas posições 1,4-; 1-; 1,8- e 2,6- dos isômeros do naftaleno.

### 5.3.3 Visão global das temperaturas de fusão

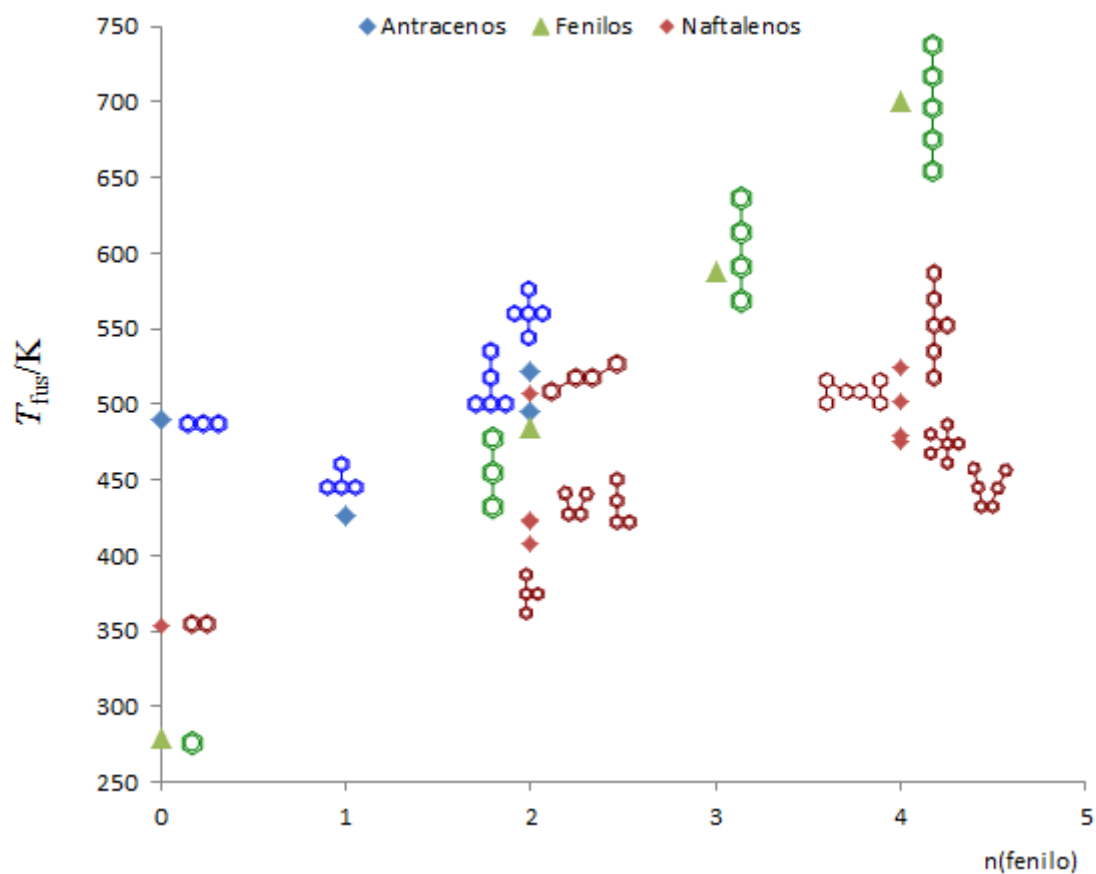
Na figura 5.10 é feita a representação das temperaturas de fusão dos derivados do antraceno, da série *p*-polifenileno e dos derivados do naftaleno em função do número de anéis.

Nas séries *para* observa-se uma diminuição significativa do ponto de fusão para os composto em que se verifica uma diminuição da simetria molecular.

Nos isómeros de naftaleno, o ponto de fusão aumenta, na introdução de dois substituintes de fenilo na posição  $\beta$  do naftaleno. na introdução de quatro substituintes de fenilo na posição  $\alpha$  do naftaleno.

Nos derivados antraceno, verifica-se o aumento do ponto de fusão, com a introdução fenilo-fenilo e com o aumento do número de ligações anel do antraceno-fenilo.

No incremento do anel, a introdução de dois a quatro substituintes de fenilo no anel do benzeno é mais elevada a temperatura de fusão, que no anel do naftaleno. A introdução de dois substituintes de fenilo no anel do antraceno, verifica-se que é mais elevada a temperatura de fusão em relação aos outros anéis aromáticos.



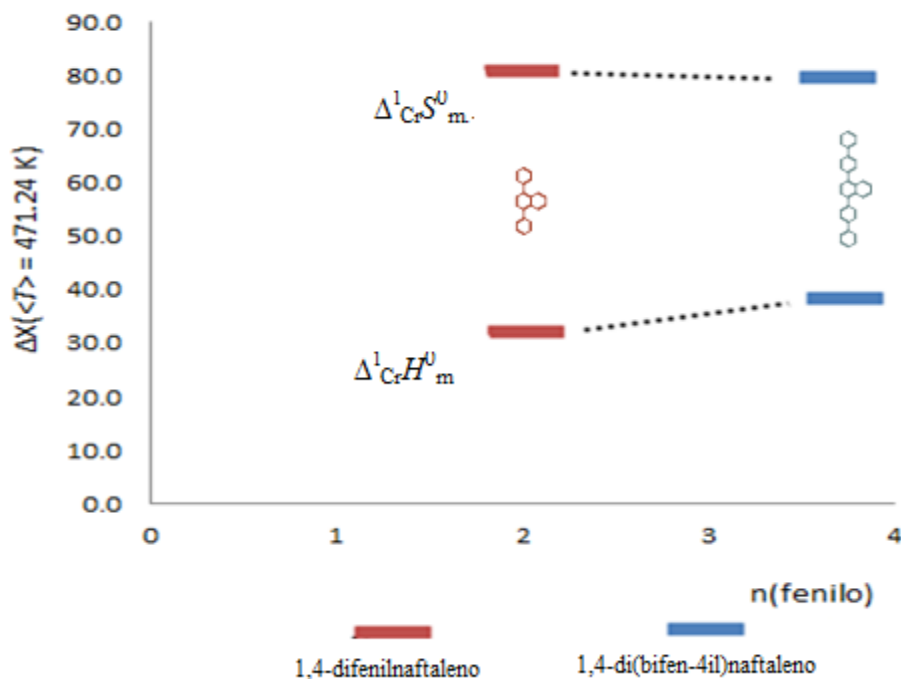
**Figura 5.10-** Diagrama geral das temperaturas de fusão dos compostos estudados.

A diferenciação e interpretação dos pontos de fusão entre isômeros, é normalmente feita com base em maiores ou menores forças coesivas líquido relativamente ao sólido e ainda com base, na análise da simetria molecular e estruturação supramolecular que resulta numa variação entrópica durante a transição de fase sólido-líquido.

### 5.3.4 Entalpia e entropia de fusão.

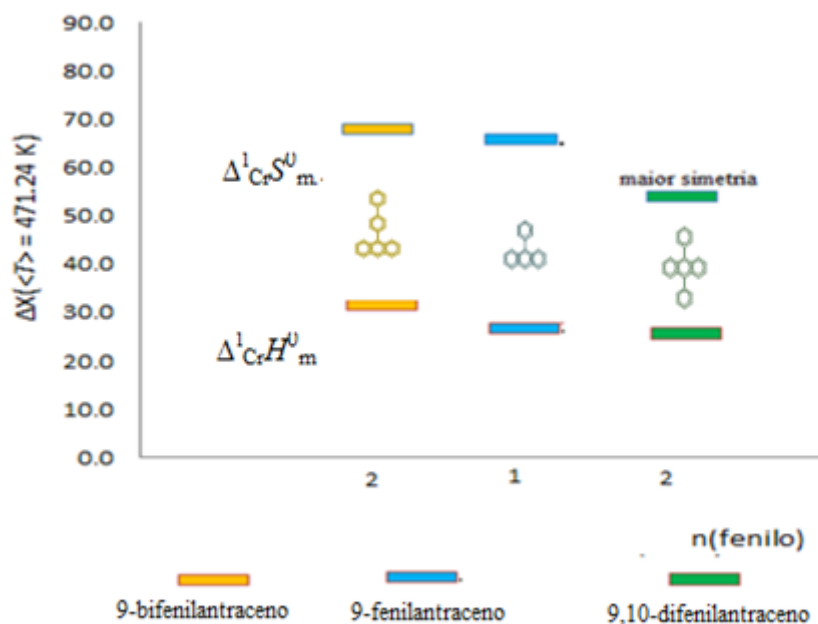
#### 5.3.4.1 Séries dos poliacenos

Nas séries dos naftalenos, a variação da entálpia é maior no composto 1,4-di(bifen-4il)naftaleno devido às maiores forças coesivas ( figura 5.11).



**Figura 5.11** - Representação esquemática da  $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$  e  $\Delta_{Cr}^1 S_m^0$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para a série dos naftalenos. 1,4-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 407.9$  K); 1,4-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 524.8$  K).

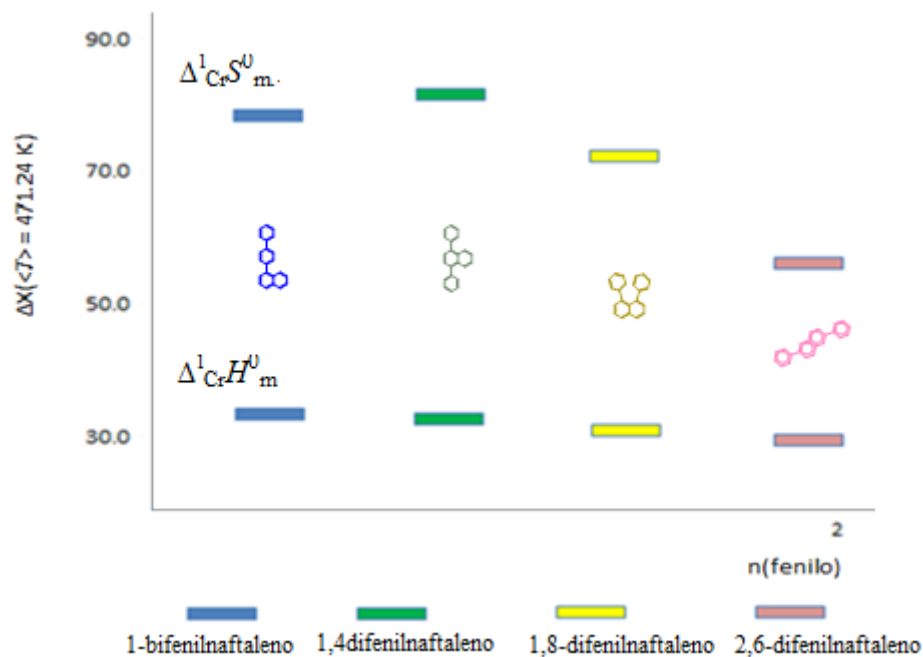
A diferenciação das entalpias e entropias de fusão nos derivados do antraceno segue a ordem 9,10-difenilantraceno < 9-fenilantraceno < 9-bifenilantraceno. O composto 9,10-difenilantraceno apresenta maior simetria em relação aos outros dois, o que pode explicar menor valor de  $\Delta_{Cr}^1 S_m^0$ . O  $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$  mais elevado do composto 9-bifenilantraceno pode dever-se à maior extensão molecular em relação aos outros o que lhe facilita as interações intermoleculares e logo aumenta as forças coesivas (figura 5.12).



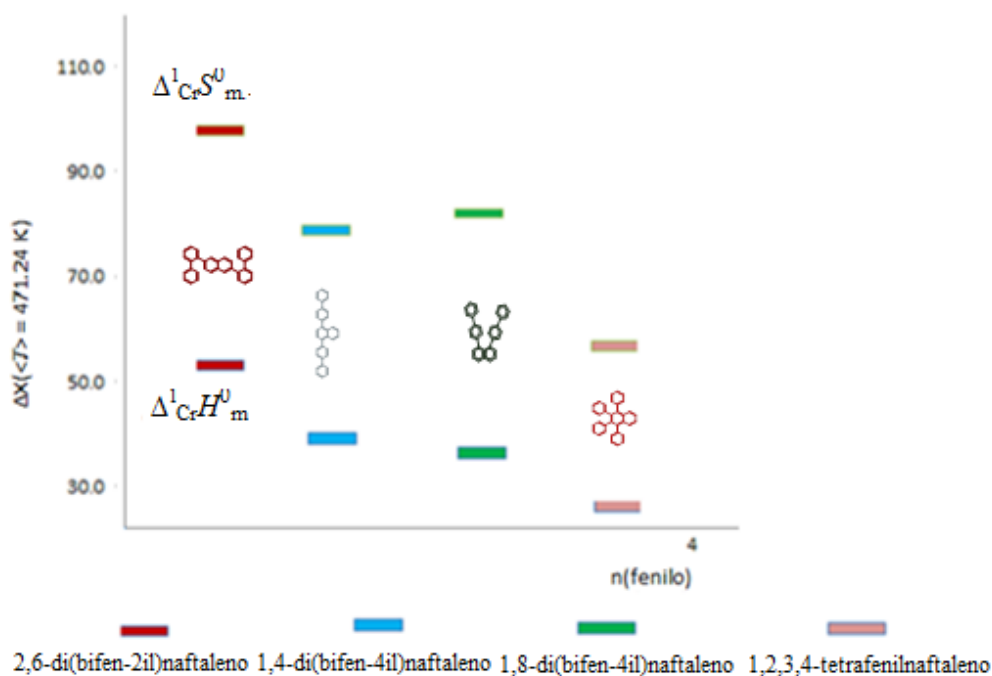
**Figura 5.12** - Representação esquemática da  $\Delta_{\text{Cr}}^1 H_m^0$  e  $\Delta_{\text{Cr}}^1 S_m^0$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para a série dos fenilantracenos. 9-fenilantraceno ( $T_{\text{fus}} = 426.2$  K); 9,10-difenilantraceno ( $T_{\text{fus}} = 521.3$  K); 9-bifenilantraceno ( $T_{\text{fus}} = 495.8$  K).

#### 5.3.4.2. Isômeros de naftaleno

Na introdução de 2 a 4 substituintes de fenilos, nos isômeros do naftaleno, a simetria molecular e a rotação interna dos anéis aromáticos, parecem influenciar a diferenciação entálpica e entrópica nestas moléculas. A diferenciação entálpica parece estar dependente da área superficial da molécula disponível para as interações aromáticas inter e intramoleculares  $\pi$ -- $\pi$  (figuras 5.13 e 5.14), sendo a energia de coesão do sólido fortemente dependente da superfície disponível para a interação intermolecular.



**Figura 5.13-** Representação esquemática da  $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$  e  $\Delta_{Cr}^1 S_m^0$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para os derivados do naftaleno com dois substituintes de fenilo. 1-bifenilnaftaleno ( $T_{fus} = 422.3$  K ); 1,4-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 407.9$  K ); 1,8-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 423.2$  K ); 2,6-difenilnaftaleno ( $T_{fus} = 506.7$  K ).



**Figura 5.14-** Representação esquemática da  $\Delta_{Cr}^1 H_m^0$  e  $\Delta_{Cr}^1 S_m^0$  a  $\langle T \rangle = 471$  K para os derivados do naftaleno com quatro substituintes de fenilo. 2,6-di(bifen-2il)naftaleno ( $T_{fus} = 501.4$  K ); 1,4-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 524.8$  K ); 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno ( $T_{fus} = 479.3$  K ); 1,8-di(bifen-4il)naftaleno ( $T_{fus} = 474.7$  K ).



---

## Lista de referências

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2457.
- [2] R. Rathore; M. Banerjee; R. Shukla *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 1780.
- [3] L.W. ShaKlette; H. Eckhardt; R. R. Chance; G. G. Miller; D.M. Ivory; R.H. Baughman *J. Am. Chem. Phys.* **73** (1980) 4098.
- [4] C. Dridia, A. Haj. Said, O. Ouerghi, M. Chikhi, A.P. Legrand, M. Gamoudi, J. Davenas, H. Maâref *Synthetic Metals* **115** (2000) 97.
- [5] Tang,C.W. and Van Slyke,S.A. *Applied Physics Letters* **51** (1987) 913.
- [6] Pei, Q.,Yu, G., Zang,C.,et al. *Science* **269** (1995) 1086.
- [7] Wurfel, P. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
- [8] Paul von Rague´ Schleyer, Mariappan Manoharan, Haijun Jiao,andFrank Stahl, *Org. Letters* **23** (2001) 3643-3646.
- [9] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho,Y. Olivier, R. Silbey,J. Brédas, *Chem. Rev.* **107** ( 2007) 926.
- [10]Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, Henrik Pettersson, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6595.
- [11] A. C.Arias, J. Devin MacKenzie, Iain McCulloch, J. R. A. Salleo, *Chem. Rev.* **110** (2010) 3.
- [12] Alexander W. Hains, Ziqi Liang, Michael A. Woodhouse, and Brian A. Gregg, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6689.
- [13]Chen Li, Miaoyin Liu, Neil G. Pschirer, Martin Baumgarten, Klaus Mullen, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6817.
- [14] W. L. Fleming, W. B. Connick, *Comments Inorg. Chem.* **23** (2002) 205.
- [15] V. H. Houlding, V. M. Miskowski, *Coord. Chem. Rev.* **111** (1991) 145.

- 
- [16] Paul von Rague Schleyer, Mariappan Manoharan, Haijun Jiao, and Frank Stahl, *Org. Letters* Vol. 3, 23 (2001) 3643-3646
- [17] C.F.R.A.C. Lima, Faculdade de ciências da Universidade do Porto, Dissertação de doutoramento 2011.
- [18] L.M.S.S.Lima, Faculdade de ciências da Universidade do Porto, Dissertação de doutoramento 2009.
- [19] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S.Lima, *J. Chem. Thermodyn.* **40** (2012) 375.
- [20] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S.Lima, *J. Chem. Thermodyn.* **42** (2012) 134.
- [21] A. S. M. C. Rodrigues , M. A. A. Rocha , L. R. Gomes , J. N. Low , L. M. N. B. F. Santos. "Phase Behaviour and Heat Capacities at 298.15 K of Oligophenyls Isomers". *J. Chem. Thermodyn* (submetido2012).
- [22] J.L. Badour,H. Cailleu, W.B. Yelon, *Acta Cryst.* **33** (1977) 1773-1780
- [23] J.L. Badour, *Acta Cryst.* **47** (1991) 935.
- [24]L.W. Picket, *J.Am.Chem.Soc.* **58** (1936) 2299-2303
- [25] N.I. Nijegorodov ,W.S. Downey, M.B. Danailov, *Spectrochimica Acta Part A* **56** (2000) 783.
- [26] K.N. Baker, A .V. Fratini, T. Resch, H.C. Knachel,W.W. Adams, E.P. Socci, B.L. Farmer, *Polymer* **34** (1993) 1571.
- [27] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Science, Moscow, pp. **10-14** (1969) 128-276.
- [28] R. Hochstrasser, *Molecular Aspects of Symmetry*, Science, Moscow, 1968, pp. 11 13, (1968) 136-155, 166-362.
- [29] D.S. Schonland, *Molecular Symmetry*, van Nostrand Reinhold, London, 1971, Chapters 8, 10.
- [30] S.P. McGlynn, T. Azumi and M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Science,Moscow, 1972, Chapter 5.
-

- [31] D.C. Harris and M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1978, Chapters 3, 5.
- [32] R. Flurry, *Symmetry Groups*, Science, Moscow, 1983, pp. 82-105, 177 193 (1983), 229-260, 312-324.
- [33] *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 10977.
- [34] J. Adams, S. Ramdas, *Acta Cryst.* **35** (1979) 679.
- [35] Berresheim, A. J.; Muller, M.; Mullen, K. *Chem. Rev.* **99** (1999) 1747–1786.
- [36] Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. *Chem. Rev.* **1999** (2005) 3448–3481.
- [37] Minato, H.; Higosaki, N.; Isobe, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 779–781.
- [38] Negishi, E. *J. Organometal. Chem.* **34** (2002) 653
- [39] F. Ozawa, K. Kurihara, M. Fujimori, T. Hidaka, T. Toyoshima, A. Yamamoto, *Organometallics* **8** (1989) 180.
- [40] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry – Fundamental Concepts and Applications*, Wiley: New York, 1986.
- [41] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4374
- [42] Kumada, M. *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 669
- [43] K.C. Nicolau, P.G. Bulger, D. Sarlah *Angew Chem. Int. Ed* **44** (2005) 4442.
- [44] R. Chincilla, C. Nájera, *Chem Rev* **107** (2007) 874.
- [45] A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4933
- [46] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **11** (1981) 513.
- [47] Suzuki A; Miyaura N; Yanagi T. *Synth. Commun.* **11**, (1981) 513 (b) Miyaura N. *J. Organometal. Chem.* **54** (2002) 653
- [48] Suzuki A; Miyaura N; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 886.
- [49] Laue, T.; Plagens A. *Em Named organic reactions*; John Wiley & Sons: Chichester, 1998

- [50] A. F. Littke, C. Y. Dai, G.C. Fu J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 4020.
- [51] J.A. Soderquist, K. Matos, R. Huertas, J.R. Medina Am. Chem. Soc. **111** (1989) 314.
- [52] Suzuki A., Journal of organometallic Chemistry (1999) 576, 147.
- [53] N. Miyaura Cross-Coupling Reactions **219** (2002) 11.
- [54] D.Muller, J.P. Fleury Tetrahedron Lett. **32** (1991) 2229.
- [55] Y.Fukuyama, Y. Kiriyaama, J. Okino, M. Kodama Lett. **34** (1993), 7633.
- [56] R. C. Larock, J. Organomet. Chem., **72** (1974) 35.
- [57] F. Ozawa, K. Kurihara, M. Fujimori, T. Hidaka, T. Toyoshima, A. Yamamoto, Organometallics **8** (1989) 180.
- [58] A. Yamamoto, Organotransition Metal Chemistry – Fundamental Concepts and Applications, Wiley: New York, 1986.
- [59] R.C.Mackenzie et al.,Thermochim. Acta **28** (1979) 1.
- [60] NETZSCH thermomicrobalance, modelo TG 209 F1, user Manual, (2012).
- [61] R. Sabbah et al. / Thermochemica Acta **331** (1999) 93
- [62] DSC 141, SETARAM 1999, user Manual
- [63] Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment. Aldrich-Spain/Portugal (2006-2007)
- [64] P. A. Irvine, D. C. Wu, P. J. Flory, J. Chem. Soc. Faraday Trans. *1* **80** (1984) 1795
- [65] T. Campbell, R. Mc Donald, J.org. Chem. **24** (1959) 730
- [66] Dingemans, T. J.; Madsen, L. A.; Zafiroopoulos, N. A.; Lin, W.; Samulski, E. T. Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences **364** (2006) 2681.
- [67] María Victoria Roux, Manuel Temprado, James S. Chickos, and Yatsuhisa Nagano. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, J. Phys. Chem. Ref. Data **37**, (2008) 1855

[68] Eugene S. Domalski; Elizabeth D.Hearing J.Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 22, N°4, 1993.

[69] James S. Chickos, Thermochemica Acta **313** (1998) 19-26