

**Universidade Federal de Ouro Preto**

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQUIM

---

Dissertação

---

**Síntese e Investigação  
Fotofísica de Difluoroboro  
Flavanonas Inéditas**

*Elida Betania Ariza Paez*

Ouro Preto  
2020



**UFOP**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química

---



ELIDA BETANIA ARIZA PAEZ

**Síntese e Investigação Fotofísica de Difluoroboro Flavanonas Inéditas**

Ouro Preto

2020



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO FOTOFÍSICA DE DIFLUOROBORO FLAVANONAS INÉDITAS

Autora: **Elida Betania Ariza Paez**

Orientador: **Prof. Dr. Jason Guy Taylor**

Coorientadora: **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flaviane Francisco Hilário**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:**

Química Orgânica

Ouro Preto /MG

Março de 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

A719s Ariza Paez, Elida Betania .  
Síntese e investigação fotofísica de difluoroboro flavanonas  
inéditas. [manuscrito] / Elida Betania Ariza Paez. - 2020.  
150 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Jason Guy Taylor.  
Coorientadora: Profa. Dra. Flaviane Francisco Hilário.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro  
Preto. Departamento de Química. Programa de Química.  
Área de Concentração: Química Orgânica.

1. Flavonóides. 2. Fluorescência. 3. Cinética química. I. Hilário,  
Flaviane Francisco. II. Taylor, Jason Guy. III. Universidade Federal de Ouro  
Preto. IV. Título.

CDU 544.4

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6 - 1589



MINISTERIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química



## “Síntese e investigação fotofísica de Difluoroboro- Flavanonas inéditas”

Autora: Elida Betania Ariza Paez

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 06 de março de 2020,  
pela comissão examinadora composta pelos membros:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia Maria Teixeira Carneiro  
UFV

Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil  
UFOP

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flaviane Francisco Hilário  
UFOP

Prof. Dr. Jason Guy Taylor  
UFOP



## **Agradecimentos**

A Deus pela força e a vida, por me permitir cumprir todos meus sonhos sempre com sucesso.

A meus pais e avó Elida, vocês são minha força, obrigada por cada palavra de incentivo por que apesar da distância sempre estiveram e estarão para mim.

A Mercedes e Paula, pelo amor e apoio, juntas conseguiremos sempre tudo.

A Victoria, pela presença em cada passo que dou, obrigada por me-ajudar a levantar em cada tropeço que tive, pelo amor e apoio sempre.

A meus amigos Charme, Alix, Gaby, Laura, Yesser, e Manuel pelo apoio e companhia.

Aos colegas do Laboratório de Síntese Orgânica e LAMOE: Gabriela, Josimara, Leonardo Fabio e Sergio, pela convivência saudável e cooperação

A Universidade de Los Andes, Faculdade de Ciências pela formação de excelência brindada na minha graduação por que a pesar das dificuldades continuam lutando pela boa educação e pelo futuro da Venezuela.

Ao Prof. Jason Taylor, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes.

A Prof<sup>a</sup>. Flaviane, pela sua fundamental coorientação, pelo entusiasmo ao aderir ao “desafio”, e pelo zelo ao me acompanhar nessa trajetória, Obrigada.

Aos membros da banca examinadora, Prof<sup>a</sup> Vânia e Prof. Laurent, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

Ao PPGQuim pelo suporte e coordenação, UFOP e CAPES pelo financiamento da pesquisa.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

## Resumo

Os complexos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro são altamente luminescentes apresentando várias propriedades como forte fluorescência, tanto em solução quanto no estado sólido, e grandes coeficientes de extinção molar. Devido às suas ricas propriedades óticas, estes compostos mostram amplas aplicações em diversas áreas dentro da química sintética e a eletrônica orgânica como em automontagens e aplicações em biossensores, bio-imagens e dispositivos optoeletrônicos. O fácil e rápido processo de síntese faz ainda mais atrativo o desenvolvimento deste tipo de compostos, pois permite obter uma grande variedade de moléculas com diferentes padrões de substituição. São amplamente conhecidos os estudos de síntese dos compostos derivados de  $\beta$ -dicetonatos assim como também suas propriedades óticas, mas no caso das flavanonas não existem trabalhos relatados na literatura. Portanto, no presente trabalho o objetivo foi sintetizar uma série de novas difluoroboro-flavanonas e estudar suas propriedades foto-físicas por diferentes técnicas de emissão como fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo. O mecanismo de síntese empregado foi baseado na reação de condensação de Claisen para a obtenção de  $\beta$ -dicetonas substituídas e subsequentemente as flavanonas, a partir das quais foram obtidas as difluoroboro-flavanonas inéditas, por meio da reação de complexação entre as flavanonas sintetizadas e o  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Os estudos foto-físicos por meio das técnicas de absorção na região do UV-visível, emissão por fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo permitiram obter os valores de rendimento quântico em solução, sendo o composto 57 o mais fluorescente na presença de  $\text{CHCl}_3$  como solvente,  $\Phi=0,75012$ . Além disso, cada molécula analisada apresentou só um tempo de decaimento em cada solvente o que significa que na solução a emissão observada foi devida somente a um processo de decaimento e, portanto, só uma espécie é responsável pela emissão de fluorescência. Foram feitos também os cálculos experimentais dos níveis de energia HOMO e LUMO por meio da técnica de voltametria cíclica, sendo os valores similares entre os compostos obtidos e estudados.

**Palavras chaves:** flavanonas, emissão, fluorescência, rendimento quântico, tempo de decaimento



## Abstract

Difluoroboro  $\beta$ -dicetonate complexes are highly luminescent with extensive properties such as fluorescence both in solution and in solid state and high molar extinction coefficients. Due to the rich optical properties, these compounds show wide applications in various areas within synthetic chemistry and organic electronics such as in self-assembly and applications in biosensors, bio-imaging and optoelectronic devices. The easy and fast synthesis process makes the development of these  $\beta$ -dicetonate-derived compounds and their optical properties even more attractive, but in the case of flavanones there are no reported works in the literature.

Therefore, in the present work the aim is to synthesize a range of molecules and study their photo-physical properties by different emission techniques such as stationary fluorescence and time-resolved fluorescence. The mechanism of synthesis applied is based on a Baker–Venkataraman reaction in order to obtain substituted diketones which were subsequently reacted with aldehydes to afford the proposed flavanones. The complexation was achieved from the optimized reaction between the synthesized flavanones and  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . The photophysical studies were carried out using UV-visible absorption, emission by stationary fluorescence and fluorescence resolved in time techniques which allowed us to determine the quantum yield ( $\Phi$ ) in solution. Compound **57** was the most fluorescent in the presence of  $\text{CHCl}_3$  as a solvent ( $\Phi=0,75012$  and  $4,78\pm 0,03$  ns as decay time). In addition, each molecule analyzed presented only one decay time in each solvent which means that in the solution the observed emission is due to a single decay process and therefore only one species is responsible for the emission of fluorescence. The experimental calculations of the HOMO and LUMO energy levels were also performed by means of the cyclic voltametry technique, being all the values similar among the molecules under study.

**Keywords:** flavanones, emission, fluorescence, quantum yield, decay time

## Sumario

1. Introdução .....	1
2. Revisão da Literatura .....	7
2.1 Compostos organoboronicos.....	7
2.2 Síntese de 1,3-dicetonas .....	9
2.3 Síntese de $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro.....	11
2.4 Propriedades foto-físicas e estabilidade dos $\beta$ -dicetonato de difluoroboro.....	11
2.4.1. Propriedades foto-físicas em solução .....	12
2.4.2 Propriedades de emissão em estado sólido .....	18
2.4.3 Aplicações dos $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro .....	21
3. Objetivo .....	25
3.1 Objetivo Geral .....	25
3.2 Objetivos Específicos .....	25
4 Metodologia .....	27
4.1 Procedimento experimental das $\beta$ -dicetonas(40-44) e flavanonas (45-53) .....	30
4.2 Procedimento experimental dos 2,2-difluoro-4,5-difenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (54-63) .....	33
4.2.1 Caracterização do 2,2-difluoro-4,5-difenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (54) .....	33
4.2.2 Caracterização do 2,2-difluoro-4-(4-metoxifenil)-5-fenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (55) .....	34
4.2.3 Caracterização do 2,2-difluoro-5-fenil-4-( <i>p</i> -tolouil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (56) .....	35
4.2.4 Caracterização do 2,2-difluoro-4-(furo-2- <i>o</i> il)-5-fenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (57) .....	35

4.2.5	Caracterização 2,2-difluoro-5-fenil-4-(tiofen-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (58) .....	36
4.2.6	Caracterização do 5-(2-clorofenil)-2,2-difluoro-4-(p-tolouil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (59) .....	37
4.2.7	Caracterização do 2,2-difluoro-5-(4-fluorofenil)-4-(furan-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (60).....	38
4.2.8	Caracterização do 2,2-difluoro-5-(4-fluorofenil)-4-(tiofen-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (61) .....	39
4.2.9	Caracterização do 5-(2-cloro-fenil)-2,2-difluoro-4-(4-metoxifenil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (62) .....	40
4.3	Estudo de estabilidade do 2,2-difluoro-5-fenil-4-(tiofen-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]chromen-1-ium-2-uide (58) na presença de nucleófilos .....	41
4.4	Difração de raios X por monocristal do composto 58 .....	42
5	Resultados .....	44
5.1	Síntese de $\beta$ -dicetonas .....	44
5.2	Síntese de flavanonas .....	45
5.3	Síntese de difluoroboro-flavanonas .....	51
5.3.1	Estudo de estabilidade do composto 58 na presença de nucleófilos.....	65
5.3.2	Difração de raios X do composto 58 .....	68
5.4	Caracterização foto-física das moléculas 54-62 .....	72
5.4.1	Estudo das propriedades óticas em solução .....	72
5.4.2	Estudo das propriedades óticas dos compostos 54-62 em estado sólido por meio da absorção na região do UV-visível .....	82
5.4.3	Caracterização eletroquímica.....	83

6	Considerações finais .....	85
7	Referências bibliográficas .....	86
8	Anexo I .....	90
	7.1 Caracterização espectroscópica do composto 54 .....	90
	7.2 Caracterização espectroscópica do composto 55 .....	92
	7.3 Caracterização espectroscópica do composto 56 .....	94
	7.4 Caracterização espectroscópica do composto 57 .....	96
	7.5 Caracterização espectroscópica do composto 58 .....	98
	7.6 Caracterização espectroscópica do composto 59 .....	100
	7.7 Caracterização espectroscópica do composto 60 .....	102
	7.8 Caracterização espectroscópica do composto 61 .....	104
	7.9 Caracterização espectroscópica do composto 62 .....	106
8.	Anexo II .....	108
	8.1 Caracterização espectroscópica do composto 49 .....	108
	8.2 Caracterização espectroscópica do composto 50 .....	109
9	Anexo III .....	110
	9.1 Análise foto-física do composto 55 .....	110
	9.2 Análise foto-física do composto 56 .....	115
	9.3 Análise foto-física do composto 57 .....	119
	9.4 Análise foto-física do composto 58 .....	123
	9.5 Análise foto-física do composto 59 .....	127
	9.6 Análise foto-física do composto 60 .....	131
	9.7 Análise foto-física do composto 61 .....	135
	9.8 Análise foto-física do composto 62 .....	139
10	Anexo IV .....	143
	10.1 Análise eletroquímica do composto 55. Voltametria cíclica ...	143

10.2	Análise eletroquímica do composto 56. Voltametria cíclica ...	144
10.3	Análise eletroquímica do composto 57. Voltametria cíclica ...	145
10.4	Análise eletroquímica do composto 58. Voltametria cíclica ...	146
10.5	Análise eletroquímica do composto 59. Voltametria cíclica ...	147
10.6	Análise eletroquímica do composto 60. Voltametria cíclica ...	148
10.7	Análise eletroquímica do composto 61. Voltametria cíclica ...	149
10.8	Análise eletroquímica do composto 62. Voltametria cíclica ...	150
12	Anexo V	151
12.1	Difração de raios X do monocristal do composto 58	151

## Lista de Ilustrações

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Jablonski (8).....	3
<b>Figura 2.</b> Estrutura dos complexos de BODIPY e boro tetracoordinado .....	7
<b>Figura 3.</b> Estrutura dos complexos analisados pelos pesquisadores Moran e Tunstall em 1924.....	8
<b>Figura 4.</b> Estrutura dos compostos 1-4 com diferentes propriedades foto-físicas .	13
<b>Figura 5.</b> Estrutura dos compostos 5 e 6 com diferentes propriedades foto-físicas .....	13
<b>Figura 6.</b> Estrutura dos compostos 7-9 com diferentes propriedades foto-físicas .	14
<b>Figura 7.</b> Estrutura dos compostos 10-14 com diferentes propriedades foto-físicas .....	15
<b>Figura 8.</b> Estrutura do composto 15 e 16 com diferentes propriedades foto-físicas .....	16
<b>Figura 9.</b> Estrutura do composto 17 e 18 com diferentes propriedades foto-físicas .....	16
<b>Figura 10.</b> Compostos sintetizados por Guieu e colaboradores.....	17
<b>Figura 11.</b> Estrutura dos compostos halogênados e imagens dos compostos no solvente em THF (2) .....	18
<b>Figura 12.</b> (a) Estrutura do composto 21. (b) Cristal verde (c) Cristal ciano (d) Cristal azul.....	19
<b>Figura 13.</b> (a) Estruturas dos compostos 1 e 30 estudados pelos pesquisadores Ono e colaboradores. (b) Fluorescência em solução. (c) Fluorescência no estado sólido..	20
<b>Figura 14.</b> Derivados de dicetonatos de difluoroboro estudados pelos pesquisadores Ito e colaboradores. ....	21
<b>Figura 15.</b> (a) Imagem TEM de nanopartículas de 34 (b) Imagens mostrando fluorescência (esquerda) e fosforescência (direita) da suspensão aquosa de nanopartículas de 34. ....	23
<b>Figura 16.</b> (a) Estrutura do composto 14. (b) Aplicação do composto 14 .....	23
<b>Figura 17.</b> (a) Estrutura do composto 29. (b) Estrutura do mCPB. (c) Fotografias dos dispositivos emissores. ....	24
<b>Figura 18.</b> Compostos 36-39 utilizados na fabricação do OLED (3) .....	25
<b>Figura 19.</b> Espectro de absorção do composto 49 na região do infravermelho.....	46
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 49 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	48
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 49 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz).....	49
<b>Figura 22.</b> Espectro de absorção do composto 55 na região do Infravermelho ....	54
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 55 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	56

<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 55 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz).....	57
<b>Figura 25.</b> Espectro bidimensional COSY do composto 55 em CDCl <sub>3</sub> .....	58
<b>Figura 26.</b> Espectro bidimensional HSQC do composto 55 em CDCl <sub>3</sub> .....	58
<b>Figura 27.</b> Expansão do espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz).....	60
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz).....	61
<b>Figura 29.</b> Espectro DEPT-135 do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	62
<b>Figura 30.</b> Espectro bidimensional COSY do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	63
<b>Figura 31.</b> Espectro bidimensional HSQC do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	63
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN- <sup>19</sup> F do composto 60 (CDCl <sub>3</sub> , 376,5 MHz) .....	64
<b>Figura 33.</b> Expansão do espectro de RMN- <sup>1</sup> H do produto de conversão (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	66
<b>Figura 34.</b> Estrutura cristalográfica do composto 58 com os átomos não-hidrogenóides nomeados. Os elipsoides estão representados à 30% de probabilidades. ....	67
<b>Figura 35.</b> Representação do anel quelato ressonante formado na presente estrutura. ....	69
<b>Figura 36. (a)</b> Representação das interações Intermoleculares C-H...F que ocorrem no composto 1, formando uma cadeia unidimensional ao longo do eixo cristalográfico b. <b>(b)</b> Vista ao longo do eixo c do empacotamento cristalino mostrando que as moléculas se arranjam.....	70
<b>Figura 37.</b> Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN e THF).....	72
<b>Figura 38.</b> Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	72
<b>Figura 39.</b> Espectro de absorção do composto 54 na região de UV-visível (CH <sub>3</sub> CN) .....	73
<b>Figura 40.</b> Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível (THF) .....	73
<b>Figura 41.</b> Espectro de fluorescência normalizada do composto 54 (CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN e THF) .....	74
<b>Figura 42.</b> Imagem do composto 54 em CHCl <sub>3</sub> sob irradiação de luz UV (365 nm cubeta de quartzo).....	74
<b>Figura 43.</b> Espectro de absorção na região do UV-visível e emissão de fluorescência estacionária do composto 54 em solução 10 <sup>-5</sup> M de etanol.....	75
<b>Figura 44.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 54 nos solventes apróticos com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial. ....	76

<b>Figura 45.</b> Espectro de absorção do composto 54 em filme na região do UV-visível .....	81
<b>Figura 46.</b> Voltograma do composto 54 (filme) .....	82
<b>Figura 47.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 54 (filme) .....	83
<b>Figura 48.</b> Espectro de absorção do composto 54 na região do infravermelho (Via ATR) .....	89
<b>Figura 49.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 54 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	89
<b>Figura 50.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 54 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	90
<b>Figura 51.</b> Espectro de absorção do composto 55 na região do Infravermelho (Via ATR) .....	91
<b>Figura 52.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 55 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	91
<b>Figura 53.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 55 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	92
<b>Figura 54.</b> Espectro de absorção do composto 56 na região do Infravermelho (Via ATR) .....	93
<b>Figura 55.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 56 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	93
<b>Figura 56.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 56 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	94
<b>Figura 57.</b> Espectro de absorção do composto 57 na região do infravermelho (Via ATR) .....	95
<b>Figura 58.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 57 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	95
<b>Figura 59.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 57 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	96
<b>Figura 60.</b> Espectro de absorção do composto 58 na região do Infravermelho (Via ATR) .....	97
<b>Figura 61.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	97
<b>Figura 62.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 58 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	98
<b>Figura 63.</b> Espectro de absorção do composto 59 na região do infravermelho (Via ATR) .....	99
<b>Figura 64.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 59 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	99
<b>Figura 65.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 59 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	100
<b>Figura 66.</b> Espectro de absorção do composto 60 na região do Infravermelho (Via ATR) .....	101
<b>Figura 67.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 60 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	101
<b>Figura 68.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 60 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	102
<b>Figura 69.</b> Espectro de absorção do composto 61 na região do infravermelho (Via ATR) .....	103
<b>Figura 70.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 61 (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) .....	103
<b>Figura 71.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 61 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	104



<b>Figura 72.</b> Espectro de absorção do composto 62 na região do infravermelho (Via ATR) .....	105
<b>Figura 73.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 62 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	105
<b>Figura 74.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 62 (CDCl <sub>3</sub> em 400 m .....	106
<b>Figura 75.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 49 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	107
<b>Figura 76.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 49 (CDCl <sub>3</sub> ,400 MHz).....	107
<b>Figura 77.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 52 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz) .....	108
<b>Figura 78.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto 52 (CDCl <sub>3</sub> em 400 MHz).....	108
<b>Figura 80.</b> Espectro de absorção do composto 55 na região do UV-visível d (CHCl <sub>3</sub> ) .....	109
<b>Figura 81.</b> Espectro de absorção do composto 55 na região do UV-visível (CH <sub>3</sub> CN) .....	110
<b>Figura 82.</b> Espectro de absorção do composto 55 na região no UV-visível (THF) .....	110
<b>Figura 83.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 (CHCl <sub>3</sub> ) .....	110
<b>Figura 84.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 (CH <sub>3</sub> CN).....	111
<b>Figura 85.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 (THF) .....	111
<b>Figura 86.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em CHCl <sub>3</sub> com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	112
<b>Figura 87.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em CH <sub>3</sub> CN com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	112
<b>Figura 88.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	112
<b>Figura 89.</b> Imagem do composto 55 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	113
<b>Figura 90.</b> Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível no estado sólido .....	114
<b>Figura 91.</b> Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	114
<b>Figura 92.</b> Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível (CH <sub>3</sub> CN) .....	114
<b>Figura 93.</b> Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível (THF) .....	115

<b>Figura 94.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 56 em CHCl <sub>3</sub> .....	115
<b>Figura 95.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 56 em THF.....	116
<b>Figura 96.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 56 em CHCl <sub>3</sub> com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	116
<b>Figura 97.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 56 em CH <sub>3</sub> CN com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	116
<b>Figura 98.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 56 em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	117
<b>Figura 99.</b> Imagem do composto 56 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	117
<b>Figura 100.</b> Espectro de absorção do composto 57 na região do UV-visível no estado sólido .....	118
<b>Figura 101.</b> Espectro de absorção do composto 57 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	118
<b>Figura 102.</b> Espectro de absorção do composto 57 no UV-visível (THF).....	119
<b>Figura 103.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CHCl <sub>3</sub> .....	119
<b>Figura 104.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CH <sub>3</sub> CN .....	120
<b>Figura 105.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em THF.....	120
<b>Figura 106.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CHCl <sub>3</sub> .....	120
<b>Figura 107.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CH <sub>3</sub> CN .....	121
<b>Figura 108.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em THF.....	121
<b>Figura 109.</b> Imagem do composto 57 com irradiação de luz UV 364 nm em cubeta de quartzo.....	121
<b>Figura 110.</b> Espectro de absorção do composto 58 na região de UV-visível no estado sólido .....	122
<b>Figura 111.</b> Espectro de absorção do composto 58 na região do UV-visível em CHCl <sub>3</sub> .....	122
<b>Figura 112.</b> Espectro de absorção do composto 58 na região do UV-visível (THF) .....	123

<b>Figura 113.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CHCl <sub>3</sub> .....	123
<b>Figura 114.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CH <sub>3</sub> CN.....	123
<b>Figura 115.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em THF.....	124
<b>Figura 116.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CHCl <sub>3</sub> .....	124
<b>Figura 117.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CH <sub>3</sub> CN.....	124
<b>Figura 118.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em THF.....	125
<b>Figura 119.</b> Imagem do composto 58 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	125
<b>Figura 120.</b> Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível em estado sólido .....	126
<b>Figura 121.</b> Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	126
<b>Figura 122.</b> Espectro de absorção do composto 59 na região do no UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	126
<b>Figura 123.</b> Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	127
<b>Figura 124.</b> Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em CHCl <sub>3</sub> ..	127
<b>Figura 125.</b> Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em CH <sub>3</sub> CN	127
<b>Figura 126.</b> Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em THF.....	128
<b>Figura 127.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 59 em CHCl <sub>3</sub> com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	128
<b>Figura 128.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 59 em CH <sub>3</sub> CN com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	128
<b>Figura 129.</b> Curva de decaimento da fluorescência do composto 59 em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	129
<b>Figura 130.</b> Imagem do composto 59 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	129
<b>Figura 131.</b> Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível no estado sólido .....	130
<b>Figura 132.</b> Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	130

<b>Figura 133.</b> Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível (CH <sub>3</sub> CN)	130
<b>Figura 134.</b> Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível (THF)	131
<b>Figura 135.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em CHCl <sub>3</sub>	131
<b>Figura 136.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em CH <sub>3</sub> CN	131
<b>Figura 137.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em THF	132
<b>Figura 138.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em CHCl <sub>3</sub>	132
<b>Figura 139.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em CH <sub>3</sub> CN	132
<b>Figura 140.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em THF	133
<b>Figura 141.</b> Imagem do composto 60 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)	133
<b>Figura 142.</b> Espectro de absorção do composto 61 na região do no UV-visível no estado sólido	134
<b>Figura 143.</b> Espectro de absorção no UV-visível do composto 61 em CHCl <sub>3</sub>	134
<b>Figura 144.</b> Espectro de absorção do composto 61 na região no UV-visível (CH <sub>3</sub> CN)	134
<b>Figura 145.</b> Espectro de absorção do composto 61 na região de UV-visível do composto 61 em THF	135
<b>Figura 146.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em CHCl <sub>3</sub>	135
<b>Figura 147.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em CH <sub>3</sub> CN	135
<b>Figura 148.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em THF	136
<b>Figura 149.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em CHCl <sub>3</sub>	136
<b>Figura 150.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em CH <sub>3</sub> CN	136
<b>Figura 151.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em THF	137

<b>Figura 152.</b> Imagem do composto 61 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	137
<b>Figura 153.</b> Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível em estado sólido .....	138
<b>Figura 154.</b> Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível (CHCl <sub>3</sub> ) .....	138
<b>Figura 155.</b> Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível (CH <sub>3</sub> CN) .....	138
<b>Figura 156.</b> Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível (THF) .....	139
<b>Figura 157.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em CHCl <sub>3</sub> .....	139
<b>Figura 158.</b> Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em THF.....	140
<b>Figura 159.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em CHCl <sub>3</sub> .....	140
<b>Figura 160.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em CH <sub>3</sub> CN.....	140
<b>Figura 161.</b> Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em THF.....	141
<b>Figura 162.</b> Imagem do composto 62 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo) .....	141
<b>Figura 163.</b> Voltograma do composto 55 (filme) .....	142
<b>Figura 164.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 55.....	142
<b>Figura 165.</b> Voltograma do composto 56.....	143
<b>Figura 166.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 56.....	143
<b>Figura 167.</b> Voltograma do composto 57.....	144
<b>Figura 168.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 57.....	144
<b>Figura 169.</b> Voltograma do composto 58.....	145
<b>Figura 170.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 58.....	145
<b>Figura 171.</b> Voltograma do composto 59.....	146
<b>Figura 172.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 59.....	146
<b>Figura 173.</b> Voltograma do composto 60.....	147
<b>Figura 174.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 60.....	147
<b>Figura 175.</b> Voltograma do composto 61.....	148
<b>Figura 176.</b> Gráfico $(\alpha hu)^2$ vs $hu$ (eV) do composto 61.....	148
<b>Figura 177.</b> Voltograma do composto 62.....	149

<b>Figura 178.</b> Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (eV) do composto 62.....	149
<b>Figura 179.</b> Conformação molecular do composto 58 .....	150

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Tautomerismo ceto-enólico de $\beta$ -dicetonas	9
<b>Esquema 2.</b> Condensação de Claisen na obtenção de $\beta$ -dicetonas	10
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo da reação de Condensação de Claisen .....	10
<b>Esquema 4.</b> Síntese alternativa de $\beta$ -dicetonas .....	11
<b>Esquema 5.</b> Rotas sintéticas mais amplamente utilizadas na síntese de $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro .....	12
<b>Esquema 6.</b> Síntese de 34 a partir de 33 por meio de polimerização controlada por abertura de anel controlada pelos catalisadores descritos .....	23
<b>Esquema 7.</b> Estratégia sintética para a obtenção de $\beta$ -dicetonas .....	43
<b>Esquema 8.</b> Mecanismo de reação na formação das $\beta$ -dicetonas 40-44 .....	45
<b>Esquema 9.</b> Reação geral das flavanonas .....	45
<b>Esquema 10.</b> Mecanismo de síntese das flavanonas .....	46
<b>Esquema 11.</b> Reação geral das difluoroboro-flavanonas (54-63) .....	51
<b>Esquema 12.</b> Reação de conversão do composto 58 na flavanona de partida .....	66

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Valores das propriedades óticas ( $\lambda_{abs}$ , $\lambda_{em}$ , $\Phi$ e $t$ ) dos compostos 10-14.....	15
<b>Tabela 2.</b> Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{abs}$ , $\lambda_{em}$ , $\Phi$ , $t$ ) dos compostos 15 e 16 .....	16
<b>Tabela 3.</b> Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{abs}$ , $\lambda_{em}$ , $\Phi$ e $t$ ) dos compostos 17 e 18.....	16
<b>Tabela 4.</b> Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{abs}$ , $\lambda_{em}$ e $\Phi$ ) dos compostos 19-24	17
<b>Tabela 5.</b> Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{abs}$ , $\lambda_{em}$ e $\Phi$ ) dos compostos 25-28	18
<b>Tabela 6.</b> Propriedades foto-físicas em solução e estado sólido do composto 29 .....	19
<b>Tabela 7.</b> Graus de pureza dos reagentes utilizados .....	27
<b>Tabela 8.</b> Resumo dos dados cristalográficos e de refinamento para o composto 58 .....	42
<b>Tabela 9.</b> Optimização da metodologia sintética .....	51
<b>Tabela 10.</b> Rendimento das difluoroboro-flavanonas .....	52
<b>Tabela 11.</b> Pontos de fusão dos compostos 57, 60 e 61.....	53
<b>Tabela 12.</b> Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para a molécula 58 .....	69
<b>Tabela 13.</b> Propriedades óticas em solução dos compostos sintetizados.	79
<b>Tabela 14.</b> Valores calculados HOMO e LUMO para cada molécula .....	84



## Abreviaturas, siglas e símbolos

OLED	Diodos orgânicos emissores de luz
PHOLED	Diodos orgânicos fosforescentes emissores de luz
ISC	Cruzamento entre sistemas
TADF	Fluorescência retardada ativada termicamente
$t$	Tempo de vida útil
$S_0, S_1, S_2$	Estado singleto
T	Estado tripleto
IC	Conversão interna
$\Phi$	Eficiência ou rendimento quântico
A	Absorbância
$\epsilon$	Absortividade molar ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ )
$K_{nr}$	Taxa não radioativa ( $\text{ns}^{-1}$ )
$K_r$	Taxa radioativa ( $\text{ns}^{-1}$ )
D. Stokes	Deslocamento de Stokes (nm)
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
LUMO	Orbital molecular desocupado mais baixo
PI	Potencial de ionização (Voltios)
X	Afinidade eletrônica (Voltios)
$E_{\text{gap}}$	Energia potencial da barreira energética
$E_{\text{cal}}$	Eletrodo de calomelano
$\alpha$	Coeficiente de absorção
BODIPY	4-4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno
$\text{BF}_2$	Difluoroboro
$\lambda_{\text{abs}}$	Máximo comprimento de onda de absorção (nm)
$\lambda_{\text{em}}$	Máximo comprimento de onda de emissão (nm)

FTIV	Espectroscopia de Infravermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
ITO	Oxido de índio-estanho
NIR	Infravermelho visível perto
R <sub>f</sub>	Fator de taxa
δ	Deslocamento químico (ppm)
s	Simpleto
d	Dupleto
t	Tripleto
dd	Duplo dupletos
m	Multipleto
J	Constante de acoplamento (Hz)

## 1. Introdução

Os compostos luminescentes orgânicos são de suma importância em vários campos da ciência, como na detecção química, identificação biológica, bioimagens e diodos orgânicos emissores de luz (OLED) (1). Muitas áreas se beneficiam do desenvolvimento de materiais luminescentes multicoloridos, como bioimagens e telas. Em bioimagens, os fluoróforos (substâncias capazes de emitir luz ao ser excitados por diferentes tipos de radiação) com diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão podem ser usados simultaneamente, embora possam ser observados independentemente (2). Isso elimina a interferência do sinal, importante para a multiplexação na biologia celular. Embora a biologia celular exija diferentes fluoróforos vermelho, verde e azul (RGB) para diferenciar as regiões de interesse, a soma das três cores, misturadas, estampadas ou em camadas, é usada para gerar luz branca em diodos orgânicos emissores de luz (OLED) (1), (2). Para complexos inorgânicos, átomos pesados como irídio ou platina melhoram a velocidade de cruzamento entre sistemas (ISC) para desviar a energia do estado singleto excitado ao estado tripleto excitado, produzindo principalmente fosforescência (sem fluorescência). Como a fosforescência é inerentemente menor em energia do que a fluorescência (decaimento mais vermelho), os diodos orgânicos emissores de luz (PHOLED) baseados em fosforescência tendem a ser mais verdes ou vermelhos, o que torna os PHOLED's azuis muito raros. Ao contrário dos PHOLED's que usam átomos pesados para melhorar a fosforescência e diminuir a fluorescência, os OLEDs puramente orgânicos (livres de átomos pesados) acessam o sistema de reversão cruzada (RISC) para produzir fluorescência retardada ativada termicamente (TADF) (3). O processo TADF extrai energia do estado tripleto excitado para o estado singleto excitado, diminuindo a fosforescência e melhorando a fluorescência, para gerar mais OLED azul na natureza. Os luminóforos puramente orgânicos são uma classe emergente de materiais neste campo para superar as limitações de cores dos complexos organometálicos. As moléculas doadoras-aceptora (D-A), como benzofenonas (5), naftalimidazóis (6) e sulfonas (4), são corantes orgânicos com a capacidade de acessar o estado triplo para OLED e bioimagem (4). Nas últimas décadas, esforços contínuos têm sido feitos para desenvolver novos luminóforos orgânicos, entre os quais os complexos organoborônicos destacam-se como um grupo importante de corantes sendo na atualidade amplamente estudados (6). Os complexos organoborônicos estão atraindo cada vez mais atenção como materiais orgânicos fluorescentes devido a várias vantagens, incluindo facilidade de preparação, grandes

coeficientes de extinção molar, altos rendimentos quânticos de fluorescência e importantes propriedades foto-físicas (7).

### **Foto-excitação**

A primeira lei da termodinâmica afirma que a energia não é criada nem destruída, apenas se converte. Esse processo da conversão de luz pode incluir radiação cinética, elétrica, térmica, química e eletromagnética (luz). A razão de Planck permite determinar pelo comprimento de onda a quantidade de energia associada a um fóton (Eq. 1), onde  $E$  representa a energia em Joules,  $h$  é a constante de Planck ( $h= 6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo (299.792,458 m.s) e  $\lambda$  é o comprimento de onda em metros.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 1}$$

Essa relação inversa de energia e comprimento de onda leva à conclusão de que comprimentos de onda longos de luz são baixos em energia e comprimentos de onda curtos de luz são altos em energia. Transições entre diferentes estados eletrônicos nas moléculas podem ser obtidas através da foto-excitação. Quando a molécula excitada retorna ao estado fundamental, ela pode liberar energia como um fóton, ou luz, conhecido como fenômeno da luminescência (8).

### **Luminescência**

Luminescência é uma emissão de fótons na região do ultravioleta, visível ou infravermelho de uma espécie eletronicamente excitada. A palavra luminescência, que vem do latim (lúmen = luz) foi introduzida pela primeira vez como luminescente pelo físico Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever "todos aqueles fenômenos de luz que não são apenas condicionados pelo aumento da temperatura", em oposição à incandescência. A luminescência é luz fria, enquanto a incandescência é luz quente. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação (9),

### **Fotoluminescência**

A geração de luminescência através da excitação de uma molécula por fótons de luz ultravioleta ou visível é um fenômeno chamado fotoluminescência, formalmente dividido em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da configuração eletrônica do estado excitado e do caminho de emissão (10). A fluorescência é um membro da família onipresente de processos de luminescência, na qual moléculas suscetíveis emitem luz de estados eletronicamente excitados, criados por um

mecanismo físico (por exemplo, absorção de luz), mecânico (fricção) ou químico. A fluorescência é a propriedade de alguns átomos e moléculas de absorver luz num comprimento de onda específico e subsequentemente emitir luz de comprimento de onda mais longo após um curto intervalo de tempo, chamado de tempo de decaimento da fluorescência ( $t$ ). O processo de fosforescência ocorre de maneira semelhante à fluorescência, mas com um tempo de vida muito mais longo (9). O diagrama de Jablonski explica os fenômenos de emissão no processo de fluorescência e fosforescência (Figura 1).

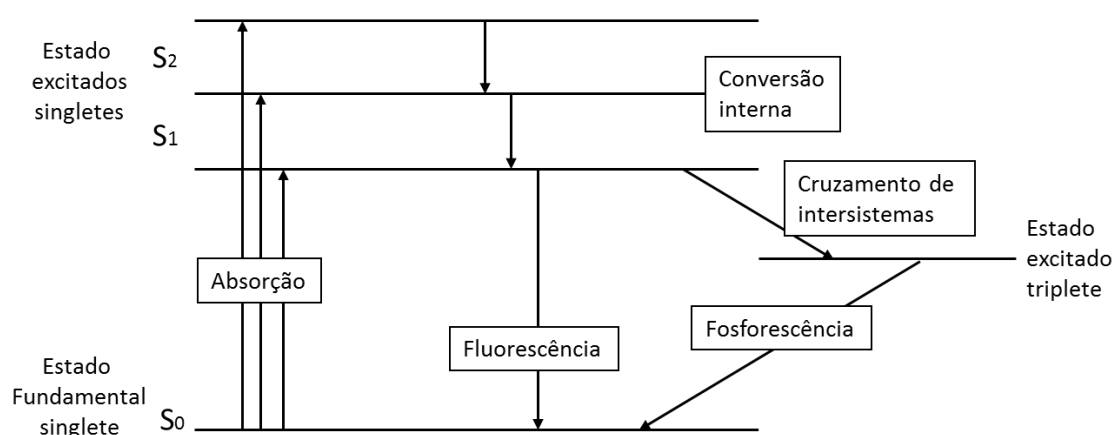


Figura 1. Diagrama de Jablonski (8)

Cada estado de energia eletrônica pode ser dividido em estados de energia vibracional e rotacional menores. No estado fundamental, o orbital molecular mais movimentado é geralmente ocupado por dois elétrons que possuem rotações opostas. Esse estado é conhecido como o estado fundamental de singlete ( $S_0$ ). Quando uma molécula no estado fundamental é foto-irradiada, um elétron é excitado para um estado de energia mais alto ( $S_1$ ,  $S_2$ , etc.) mantendo sua rotação e paridade com o elétron restante (8). A partir desse estado excitado, o elétron relaxa no fundo do estado  $S_1$  através da conversão interna (CI), quando dois níveis eletrônicos se sobrepõem e retorna de forma direta ao estado fundamental. Uma vez em um estado excitado, o elétron pode passar a seu estado fundamental por meio de três processos. Primeiro, pode-se relaxar no estado fundamental através de decaimento não-radiativo, de pequena duração onde o elétron perde energia para o meio circundante através de colisões com as moléculas de solvente. Em segundo lugar, pode-se relaxar no estado fundamental e perder energia em excesso como um fóton: fluorescência. Para sistemas fluorescentes, a quantidade de tempo que o elétron passa no estado excitado; é conhecido como tempo de decaimento ( $t$ ), e é da ordem de nanossegundos (ns) onde a intensidade de emissão não é muito sensível à presença de oxigênio. Finalmente, pode-se passar por um cruzamento entre sistemas (ISC, quando ocorre uma transição de spin

do estado) para um estado triplete excitado (9). Transições deste nível de energia para o estado fundamental agora são proibidas na virada. Isso leva a uma vida útil muito mais longa do estado excitado e a uma maior sensibilidade ao oxigênio do estado. Uma vez que o elétron relaxa, a energia pode ser liberada como um fóton (fosforescência) ou de forma não radioativa. Tipicamente, o comprimento de onda da fotoluminescência da luz emitida é maior que o comprimento de onda absorvido inicialmente. Essa diferença é conhecida como deslocamento de Stokes. A fosforescência tem um deslocamento de Stokes maior que a fluorescência, porque o nível de energia do triplete é menor que o nível de energia do singlete. A presença de um átomo pesado pode causar a mistura do estado singlete e triplete através do acoplamento spin-orbital e permitir a rápida passagem entre sistemas, mas isso não acontece sempre (8).

As interações no estado excitado com outras moléculas também podem competir com a excitação (processos de estado excitado): transferência de elétrons, transferência de prótons, transferência de energia, formação de excímero (molécula dimérica de curta vida). Essas vias de excitação podem competir com a emissão de fluorescência se ocorrerem em uma escala de tempo comparável ao tempo de vida útil, o qual representa a janela de tempo experimental para a observação de processos dinâmicos. As características da fluorescência (espectro, rendimento quântico, vida útil), que são afetadas por qualquer processo do estado excitado que envolva interações da molécula excitada com seu ambiente próximo, podem fornecer informações sobre o referido microambiente do sistema. Deve-se notar que alguns processos de estado excitado podem levar a uma espécie fluorescente cuja emissão pode se sobrepor à da molécula inicialmente excitada (8)

### **Eficiência Quântica**

Um valor importante na comparação de materiais luminescentes é o rendimento ou a eficiência quântica ( $\Phi$ ). Esta é uma medida do número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos e, portanto, mede a eficiência da conversão do estado excitado em luminescência (Eq. 2).

$$\Phi = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{Número de fotones absorvidos}} \quad \text{Eq. 2}$$

A partir desta equação, o rendimento quântico máximo possível é 1,0; No entanto, esse não é geralmente o caso quando existe a presença de processos de decomposição não radiativa. Como é difícil medir experimentalmente o número de fótons, surgiram dois métodos para medir essa eficiência quântica, porém o método mais comumente

utilizado é para amostras em solução, e compara os valores de absorção e emissão (coincidência dos comprimentos de onda de absorção e emissão) com um padrão apropriado cuja eficiência quântica é conhecida. Os padrões típicos para moléculas orgânicas têm rendimentos quânticos próximos de 1,0; exemplo: 9,10-difenilantraceno e Rodamina B. Os perfis de absorção da amostra e o padrão devem ser semelhantes para usar um ponto de interseção como comprimento de onda de excitação para ambas as amostras (10).

Por outro lado a concentração da amostra é importante para evitar desvios da Lei de Lambert e Beer (Eq. 3). Onde  $A$  é o valor da absorvância,  $l$  é o comprimento do caminho da cubeta,  $c$  é a concentração da molécula e  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar.

$$A = \epsilon lc \quad \text{Eq. 3}$$

O rendimento quântico de cada amostra pode ser calculado usando a Eq. 4 Onde  $F$  é a área sob o espectro de absorção,  $f$  é o fator de absorção,  $n$  é o índice de refração do solvente e  $\Phi$  é a eficiência quântica. Os termos  $a$  e  $p$  correspondem à amostra e ao padrão respectivamente.

$$\Phi^a = \frac{F_a f_p n_a^2}{F_p f_a n_p^2} \Phi^p \quad \text{Eq. 4}$$

É interessante notar que, quando o rendimento quântico de fluorescência e a vida útil excitada de um fluoróforo são medidos nas mesmas condições, as constantes de taxa não-radiativas ( $K_{nr}$ ) (Eq. 6) e radiativas ( $K_r$ ) (Eq. 5) (processos de decaimento) podem ser facilmente calculadas por meio das seguintes relações:

$$kr = \frac{\Phi F}{ts} \quad \text{Eq. 5}$$

$$knr = \frac{1 - \Phi F}{ts} \quad \text{Eq. 6}$$

A equação 5 corresponde à taxa radioativa da molécula no meio circundante relacionado ao processo de emissão de fluorescência e à taxa não radiativa (Eq. 6) corresponde aos processos de decaimento não radiativos como conversão interna ou cruzamento de intersistemas (8).

## Estimação dos níveis *HOMO* e *LUMO*

Os níveis *HOMO* (Orbital molecular ocupado mais alto) e *LUMO* (orbital molecular desocupado mais baixo) permitem prever funcionalidades na aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos em função das suas propriedades elétricas e óticas. Uma das técnicas bem estabelecidas é a voltametria cíclica com a qual é possível estimar o nível *HOMO* em um dispositivo (*OSCs*) fornecendo uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos. Mais precisamente pode-se associar o potencial de ionização (*PI*) ao nível *HOMO* e a afinidade eletrônica ( $\chi$ ) ao nível *LUMO* do *OSCs*, em tanto que *X* é o potencial necessário para extrair um elétron que se encontra no primeiro estado excitado ou banda de condução (nível *LUMO* em um *OSCs*). A diferença entre o *PI* e *X* (*HOMO* e *LUMO*) é a energia potencial da barreira energética ( $E_{\text{gap}}$ ) associado ao *gap* (diferença entre *HOMO* e *LUMO* com valores que vão de 1,2eV a 3,5eV que correspondem à faixa espectral da luz do infravermelho ao ultravioleta) (10).

Na aplicação da técnica de voltametria cíclica é utilizado um eletrodo de calomelano ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) como o eletrodo de referência (Eq. 7), onde  $E_{\text{cal}}$  é a energia potencial de referência do eletrodo de calomelano e em um filme da molécula em estudo, ambos em uma solução eletrolítica (10). O filme deve ser depositado sobre um substrato condutor e o potencial aplicado vai desde valores negativos a positivos (passando por zero) obtendo a oxidação e a redução dependendo da polaridade do potencial. Dessa forma se obtém um gráfico de corrente em função de tensão aplicada, tendo em conta que no cruzamento das curvas se encontra o valor de energia potencial ( $E_{\text{CR}}$ ) relacionado com *PI* pela Eq. 8.

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{vac}} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{Eq. 7}$$

$$E_{\text{CR}} = E_{\text{PI}} + E_{\text{VAC}} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{Eq. 8}$$

Por outro lado o nível *LUMO* é obtido a partir da equação 9:

$$E_{\text{g}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad \text{Eq. 9}$$

A energia *gap* ( $E_{\text{g}}$ ) se obtém aplicando a relação de Tauc (1) que analisa o *gap* energético através do espectro de absorção nos intervalos onde ocorre o pico de absorção. Por meio da seguinte relação feita por Teuc entre a parte imaginária da constante dielétrica e a energia dos fótons incidentes (Eq. 10) (10).

$$\omega^2 \varepsilon^2 = A(\hbar\omega - E_{\text{gap}}) \quad \text{Eq. 10}$$

Onde o coeficiente de absorção  $\alpha$  também pode ser descrito por meio da relação de Tauc (Eq. 11):



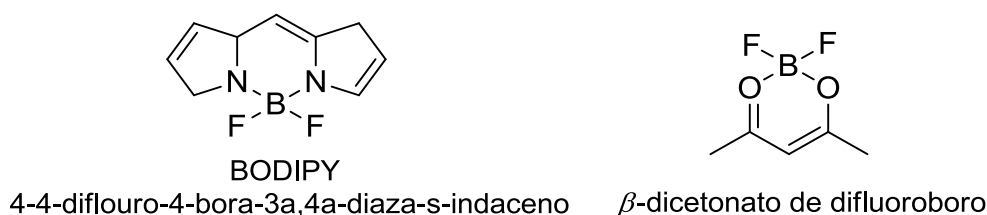
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Eq.11}$$

O fator A depende da probabilidade de transição e pode ser considerado como constante. O valor n corresponde ao tipo de transição, sendo 2, 1/2 e 2/3 para transições diretas, indiretas e proibidas respectivamente. Tomando n como 2 e fazendo um gráfico de  $(\alpha h\nu)^n$  em função de  $h\nu$  em energias próximas aos máximos de absorção das bandas Q e extrapolando da reta até o zero de absorção, é possível obter os valores dos *gap* energéticos e finalmente os valores HOMO e LUMO (10).

## 2. Revisão da literatura

### 2.1 Compostos Organoborônicos

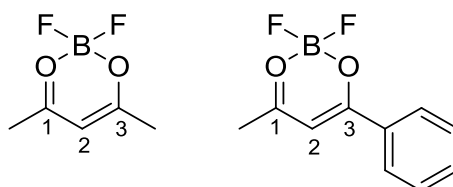
Os luminóforos orgânicos contendo boro podem ser classificados em duas categorias, complexos de boro tricoordenado e boro tetracoordenado. Comparado ao boro tri-coordenado, os complexos de boro tetra-coordenados mostram maior estabilidade. Na atualidade, os complexos de boro tetracoordenados concentraram-se principalmente no uso de difluoroboro ( $\text{BF}_2$ ) para se complexar com os ligantes N-N, N-O e O-O, resultando na formação de complexos altamente fluorescentes. Os complexos derivados de boro como o BODIPY e o  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro (Figura 2) são os complexos organoborônicos mais estudados devido aos seus altos coeficientes de extinção ( $\epsilon$ ), alto rendimento quântico de fluorescência da solução ( $\Phi$ ) e boa foto-estabilidade (11).



**Figura 2.** Estrutura dos complexos de BODIPY e boro tetracoordenado

Os  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro pertencem aos complexos de organoboro tetracoordenados, altamente fluorescentes com importantes propriedades foto-físicas(6), (12). O primeiro composto foi sintetizado por Morgan e Tunstall em 1924 e nos últimos anos tem cobrado uma grande importância. Um dos compostos quelatos mais conhecidos e estudados são os complexos formados entre as  $\beta$ -dicetonas e o  $\text{BF}_2$  (14). Os primeiros estudos relacionados foram feitos pelo pesquisador Delthèy, quem realizou diversos estudos sintéticos com o fim de conhecer as interações e as relações de coordenação do boro e silício envolvendo o tricloreto de boro e o tetracloreto de silício e sua complexação com  $\beta$ -dicetonas (13). Esses trabalhos permitiram aos

pesquisadores Morgan e Tunstall realizarem as primeiras comparações entre os complexos analisados por Delthèy com complexos de difluoroboranos coordenados a  $\beta$ -dicetonas (Figura 3). O trabalho realizado mostrou que as  $\beta$ -dicetonas complexam com boro com um número de coordenação, quatro, composto por duas unidades derivadas do grupo  $\beta$ -dicetona o que quer dizer com os dois átomos de oxigênio da estrutura e duas unidades de flúor, ligados estes últimos por meio de ligações covalentes (13).



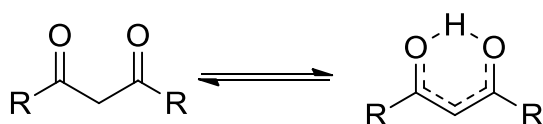
**Figura 3.** Estrutura dos complexos analisados pelos pesquisadores Moran e Tunstall em 1924

O processo da síntese de  $\beta$ -dicetonatos pela condensação de Claisen entre um éster e um composto carbonílico permite obter dicetonatos de  $\text{BF}_2$  com uma ampla variedade de estruturas. As propriedades fotofísicas dos ligantes livres comparadas aos compostos de difluoroboro foram estudadas em 1996 por Chow e colaboradores (15). Eles descobriram que cada composto quelato mostrou uma melhora significativa na capacidade de absorção molar ( $\epsilon$ ) e uma eficiência quântica ( $\Phi$ ) superior em relação ao dicetona original (sem complexar). Os autores racionalizaram que a formação do complexo de quelato com boro usava os elétrons do átomo de boro que se ligavam ao oxigênio carbonílico e ao orbital  $\pi$  vazio de boro para criar um anel quelato estabilizado por ressonância, onde o orbital  $\pi$  do esqueleto dicetonato se torna *HOMO*. Isso implica que a transição *HOMO-LUMO* é  $\pi \rightarrow \pi^*$  no composto de quelato e  $n \rightarrow \pi^*$  no composto original (não quelato). Isso é suportado por uma mudança hipsocrômica da molécula original para o complexo quelato, tanto na absorção quanto na emissão (8), (9). Além disso, as propriedades foto-físicas dos dicetonatos de  $\text{BF}_2$  são determinadas pela natureza de suas substituições principalmente nas posições 1 e 3. Quando há grupos alifáticos nas posições 1 e 3, os complexos não são fluorescentes na região visível devido à conjugação molecular limitada, enquanto os que possuem grupos arila nas posições 1 e 3 são geralmente emissivos e mostram espectros de emissão sintonizáveis desde o infravermelho até o infravermelho visível perto (NIR) (14). A maioria dos dicetonatos de  $\text{BF}_2$  apresentam forte luminescência no estado sólido (11). As propriedades luminescentes no estado sólido dos dicetonatos de  $\text{BF}_2$  estão relacionadas não apenas aos componentes moleculares intrínsecos, mas também aos modos de empacotamento molecular associados a múltiplas interações intermoleculares, como empilhamento do tipo  $\pi$ - $\pi$ , ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo. As alterações nos

modos de conformação molecular e empacotamento causam uma variação significativa nos espectros de emissão no estado sólido, exibindo propriedades mecanocrômicas. Devido às suas ricas propriedades foto-físicas, os dicetonatos de BF<sub>2</sub> mostram amplas aplicações em várias áreas, como auto-montagens e aplicações em biossensores, bio-imagens e dispositivos optoeletrônicos(1), (16), (12). Os β-dicetonatos de difluoroboro têm altos coeficientes de extinção (ε), eficiência quântica alta (Φ) e boa fotoestabilidade, o que torna corantes adequados para imagens biológicas, bem como em dispositivos eletrônicos(14).

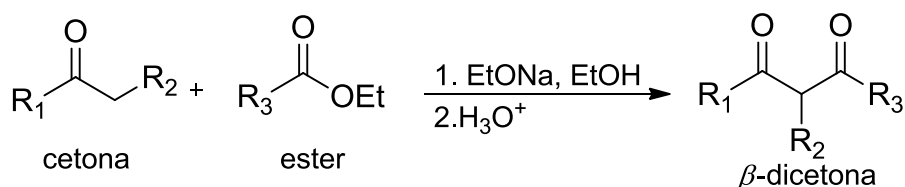
## 2.2 Síntese de 1,3-dicetonas

As dicetonas simples e os ligantes relacionados foram estudados por mais de um século (desde 1887) e sua capacidade de gerar uma química de coordenação rica e interessante vem sendo estudada a muito tempo (17). Esse tipo de compostos agem sob condições apropriadas como doadores quelantes de O-O não negativos capazes de estabilizar complexos mono ou polinucleares. As dicetonas simples possuem um equilíbrio ou tautomerismo ceto-enólico (Esquema 1), o qual tem sido amplamente estudado em solução por espectroscopia de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e em estado sólido por difração de raios-X de cristal único (18),(17).



Esquema 1. Tautomerismo ceto-enólico de β-dicetonas

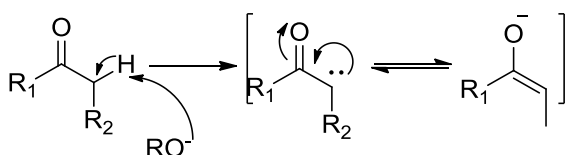
O principal método para a síntese de β-dicetonas é baseado na condensação de Claisen conhecida desde 1887, que envolve a acilação de compostos monocarbonílicos (na maioria das vezes cetonas) na presença de catalisadores que favorecem sua enolização (Esquema 2) (18), (14), (13). Nos últimos anos, as modificações da reação de Claisen incluíram principalmente a seleção de reagentes (agente de acilação, catalisador) e condições para garantir a seletividade da reação, alto rendimento de dicetonas, procedimento de isolamento fácil e simplicidade experimental. Entre os procedimentos que foram desenvolvidos recentemente para a síntese de β-dicetonas, tem-se aqueles baseados na catálise de complexos metálicos sendo os mais atrativos na atualidade (18).



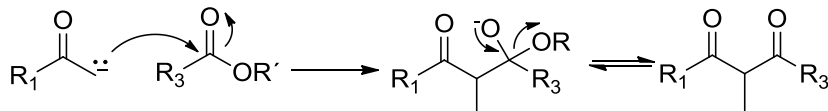
**Esquema 2.** Condensação de Claisen na obtenção de  $\beta$ -dicetonas

O mecanismo de reação ocorre por meio de uma cetona e um éster na presença de uma base forte. Primeiramente a base forte abstrai o hidrogênio alfa ao grupo carbonila da cetona para formar um íon enolato, estabilizado por ressonância (etapa I). Em seguida, o enolato ataca o grupo carbonila do éster e substitui o grupo alcoxi o qual é eliminado na última etapa e a carbonila é gerada (Etapa II). É gerado finalmente o produto final onde o tratamento com o ácido permite protonar o enolato e obter finalmente a  $\beta$ -dicetona, etapa motriz do mecanismo de reação (Etapa III, Esquema 3) (18).

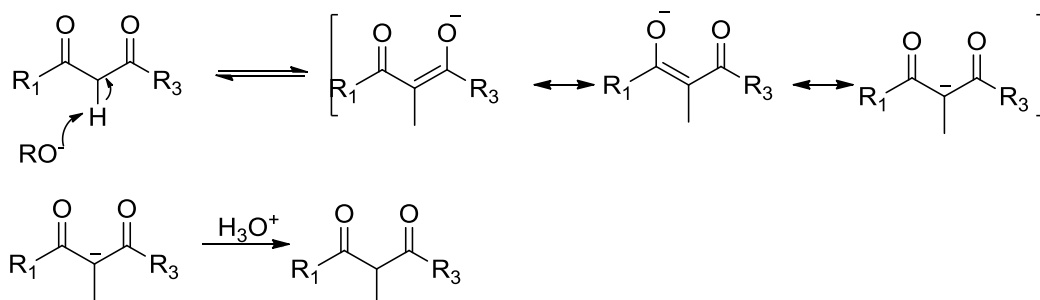
**Etapa I. Formação do enolato**



**Etapa II. Ataque nucleofílico**

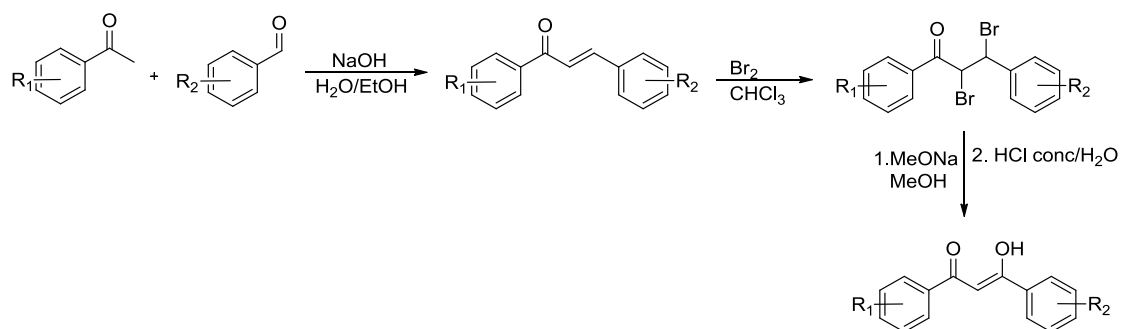


**Etapa III. Formação da 1,3- dicetona**



**Esquema 3.** Mecanismo da reação de Condensação de Claisen (18)

Uma abordagem alternativa para obter  $\beta$ -dicetonas é ilustrada no Esquema 4. Trata-se de uma condensação de derivados de benzaldeído e cetonas aromáticas usando a reação Claisen-Schmidt para produzir uma  $\beta$ -enona, que é tratada com bromo para fornecer o produto de adição. A reação do produto bromado com metanoato de sódio seguido por acidólise fornece os ligantes de  $\beta$ -dicetona (14).

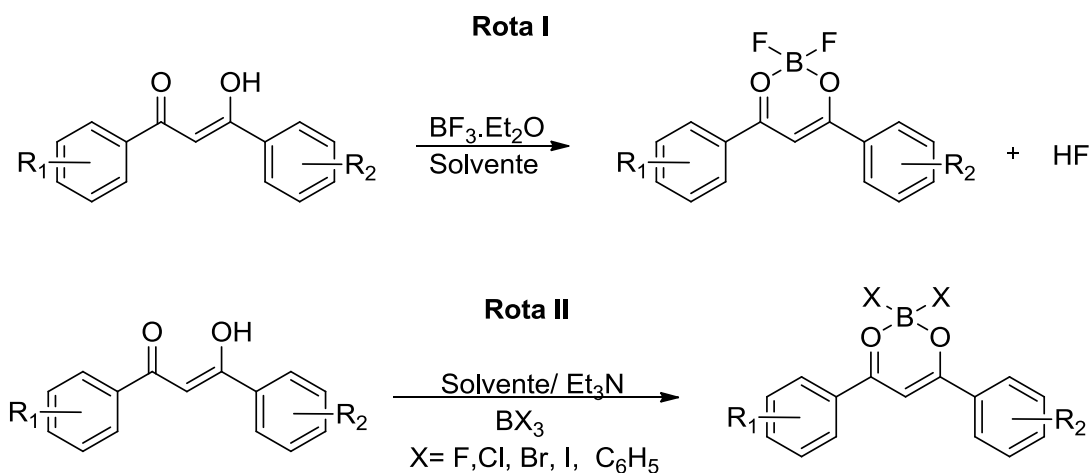


Esquema 4. Síntese alternativa de  $\beta$ -dicetonas

### 2.3 Síntese de $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro

Tipicamente, os  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro são geralmente obtidos com alta eficiência a partir da reação entre  $\beta$ -dicetonas com BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O em solventes anidros apróticos como diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), tolueno ou éter(12), (14). (Rota I, Esquema 5). O uso de uma base como trietilamina e diisopropiletilamina pode ser opcional nesta reação (Rota II, Esquema 5) (19), (20). Por outro lado a água deve ser evitada nesta reação, devido à conversão do BF<sub>3</sub> em ácido bórico que é insolúvel e diminui a eficiência da reação (14)

Além do BF<sub>3</sub>, outros reagentes de boro como BPh<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub> e BI<sub>3</sub> também podem ser utilizados já que reagem com ligantes de  $\beta$ -dicetona para formar complexos mono ou bis coordenados, dependendo dos reagentes de boro (21). A reatividade desses reagentes de boro em relação aos ligantes do  $\beta$ -dicetonato segue a ordem BPh<sub>3</sub> < BF<sub>3</sub> < BCl<sub>3</sub> < BBr<sub>3</sub> < BI<sub>3</sub>, ordem que é relativamente próximo da sua acidez de Lewis (19). As reações entre a  $\beta$ -dicetona e BF<sub>3</sub> ou BPh<sub>3</sub> produzem exclusivamente  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro ou  $\beta$ -dicetonatos de bifenil-difluoro enquanto o BBr<sub>3</sub> e BI<sub>3</sub> resultam em sais bis-coordenados de  $\beta$ -(dicetonatos)<sub>2</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X = Cl, Br, I). A Alta reatividade do centro BX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) é suscetível ao ataque nucleofílico de outro  $\beta$ -dicetonato, levando à formação de sais bis-coordenados (14)



**Esquema 5.** Rotas sintéticas mais amplamente utilizadas na síntese de  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro

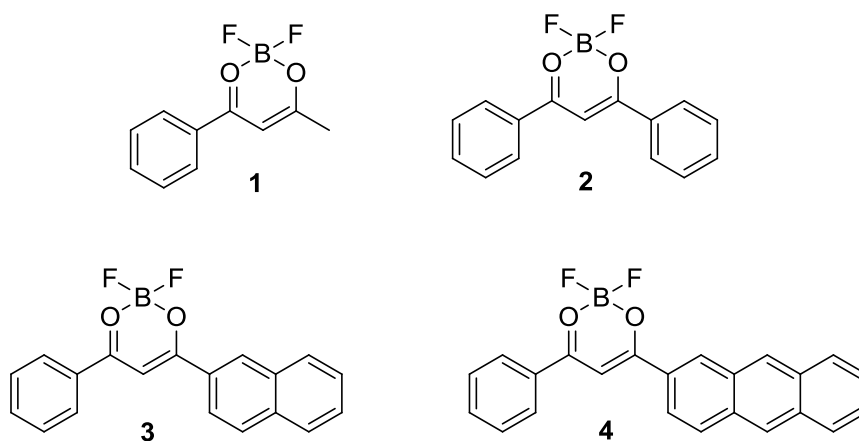
## 2.4 Propriedades foto-físicas e estabilidade dos $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro

Os compostos de  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro foram estudados extensivamente devido às suas propriedades de emissão(21), (2). Embora esteja provado que o átomo de boro quelante não participa dos níveis de energia *HOMO* ou *LUMO*, os complexos de quelato têm uma maior capacidade de absorção molar e rendimentos quânticos do que as  $\beta$ -dicetonas iniciais (não quelatos). Devido a essas qualidades foto-físicas aprimoradas, os compostos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro têm diferentes aplicações, tais como em: reagentes fotoquímicos (22), materiais fotovoltaicos (8), sensores de oxigênio (23), materiais mecanocrômicos (24), polímeros conjugados (25) e emissores de luz branca(8)

### 2.4.1 Propriedades foto-físicas em solução

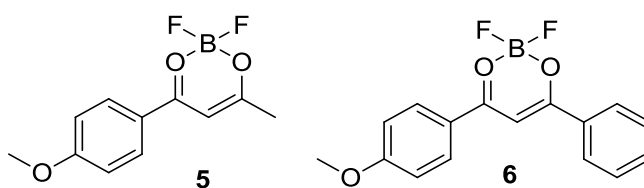
A maioria dos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro relatados exibe uma forte emissão em solução (26). Após diferentes modificações, como modificar os substituintes dos anéis aromáticos presentes, expandir a conjugação, entre outras, a cor de emissão dos difluoroboranos pode ser ajustada em toda a região visível, até na região NIR. Existem estudos mostrando que as propriedades de absorção e emissão não dependem da substituição dos anéis dos compostos em estudo (20). Por outro lado, há estudos estabelecendo uma certa correlação entre substituições dos anéis e as propriedades de absorção e emissão (21).

Os complexos 1 a 4 (Figura 4), que contêm anéis aromáticos, mostram espectros de absorção e emissão alterados para vermelho em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, variando o tamanho de forma crescente de substituintes aromáticos desde o composto 1 até o composto 4. O complexo 1, um dos derivados aromáticos mais simples de β-dicetonatos de difluoroboro já relatado, mostrou bandas de absorção e emissão centradas nos comprimentos de onda λ<sub>abs</sub>=330 nm e λ<sub>em</sub>=416 nm, respectivamente, enquanto os espectros de absorção e emissão do complexo 4 contendo antraceno mudaram para 467 nm e 596 nm, respectivamente. Da mesma forma os valores obtidos da eficiência quântica (Φ) aumentaram à medida que a conjugação dos anéis aumentava, o composto 1 apresentou uma Φ de 0,0031, um tempo de vida útil t=1,04 ns e a Φ do composto 4 foi de 0,30 e um t= 10,5 ns(25).



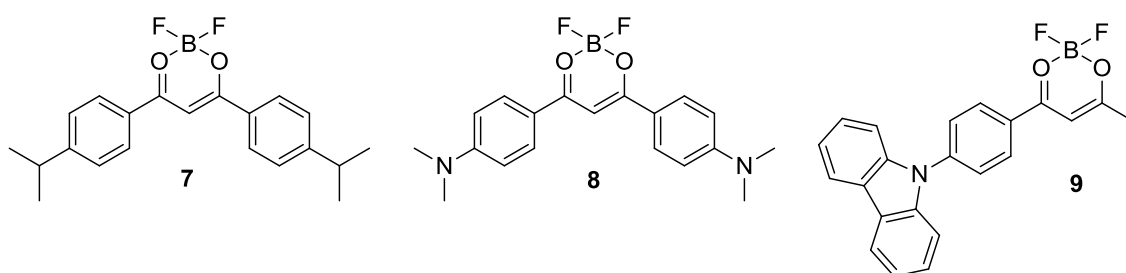
**Figura 4.** Estrutura dos compostos 1-4 com diferentes propriedades foto-físicas

Por outro lado, a introdução do grupo metoxila nos anéis aromáticos também aumentou significativamente os rendimentos quânticos da fluorescência (Figura 5). O complexo 1 era quase não fluorescente no CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, enquanto o complexo 5 era fortemente emissivo com eficiência de quântica tão alta quanto Φ=0,65 no CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O desempenho quântico de fluorescência do complexo 6 chegou até a unidade, que representa o valor máximo (Φ=1). Quando o grupo metoxi foi substituído por outros grupos alcoxi, as propriedades de absorção e emissão dos complexos foram simplesmente influenciadas na solução pelo solvente utilizado(27), (7).



**Figura 5.** Estrutura dos compostos 5 e 6 com diferentes propriedades foto-físicas

No complexo 7 a banda de emissão se concentrou em 411 nm em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, enquanto os máximos de emissão de 8 mudaram para vermelho a 512 nm (em THF) devido à maior capacidade de doação de elétrons do grupo dimetilamino em comparação aos grupos isopropil e metoxi. Da mesma forma, o complexo 9 com o grupo carbazol no anel benzeno mostrou a emissão máxima a 599 nm em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aproximadamente 200 nm de deslocamento batocrômico em comparação com o análogo 5 (Figura 7) contendo o grupo metoxi no anel benzeno, mas com um rendimento quântico bastante baixo de fluorescência  $\Phi=0,01$  (Figura 6) (2),(28).



**Figura 6.** Estrutura dos compostos 7-9 com diferentes propriedades foto-físicas

Então, pode-se observar que a introdução de grupos doadores de elétrons, como os grupos metoxi, carbazol e amino, no anel benzeno dos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro mudam os espectros de absorção e emissão para a região de baixa energia, devido à transferência de carga intramolecular melhorada (TIC). Em geral, em cromóforos com o caráter de TIC, um aumento no comprimento de onda em sistemas  $\pi$ -conjugados e a introdução de um grupo doador de elétrons produzem um espectro de absorção e emissão com deslocamento para o vermelho (28).

Os  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro à base de curcuminoides e hemicurcuminoides com o grupo vinil entre o centro do boro e os anéis aromáticos terminais mostraram fluorescência sintonizável na região próxima ao NIR em solução, dependendo dos substituintes aromáticos. Os complexos à base de curcuminoide 10-14 mostraram uma emissão vermelha gradualmente deslocada de 484 nm para 681 nm em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> devido à capacidade de doar elétrons na ordem H < Me < MeO < MeS < Me<sub>2</sub>N (Tabela 1, Figura 7). Esses complexos mostraram propriedades positivas de solvatocromismo (29).



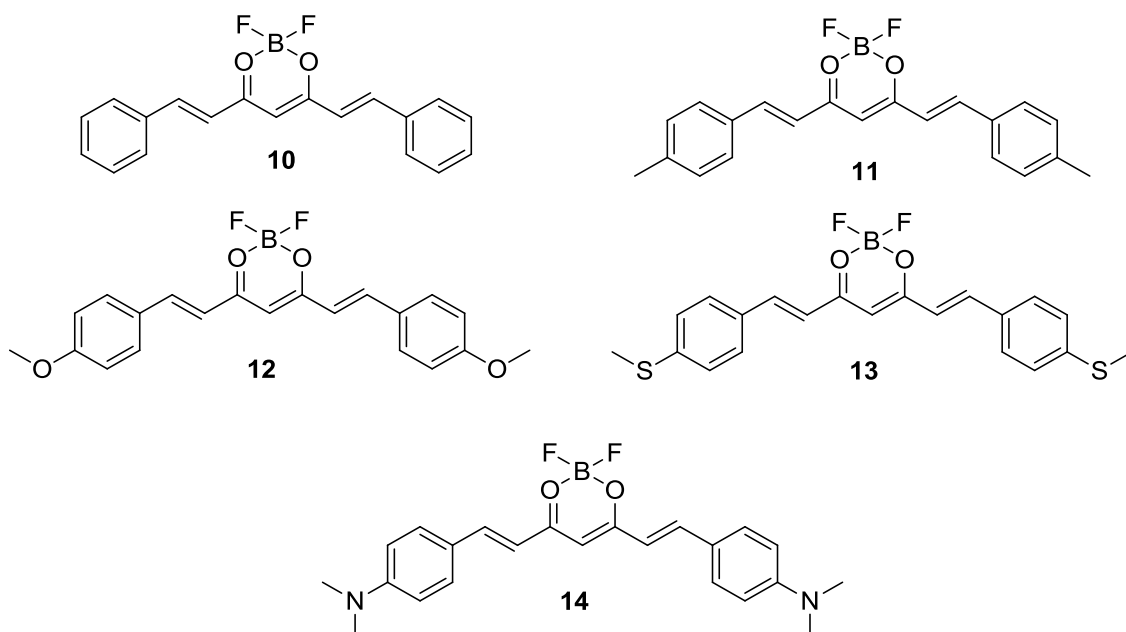


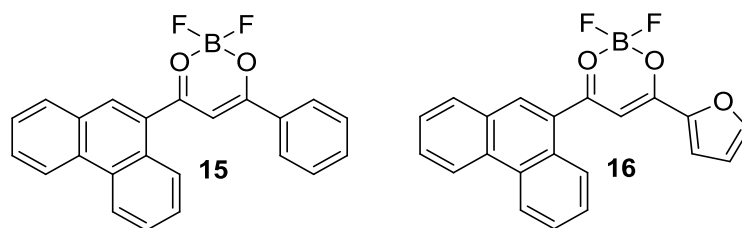
Figura 7. Estrutura dos compostos 10-14 com diferentes propriedades foto-físicas

Tabela 1. Valores das propriedades óticas ( $\lambda_{abs}$ ,  $\lambda_{em}$ ,  $\Phi$  e  $t$ ) dos compostos 10-14.

Composto	$\lambda_{abs}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{em}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Phi$ <sup>c</sup>	$t$ (ns) <sup>d</sup>
10	447	488	0,24	1,31
11	488	538	0,44	1,30
12	597	683	0,40	1,94
13	601	690	0,14	0,86
14	648	728	0,14	1,02

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de absorção. (<sup>b</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>c</sup>) Eficiência quântica. (<sup>d</sup>) Tempo de decaimento.

Por outro lado tem sido relatada uma série de  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro que contêm esqueletos de anéis fenantreno, cromeno ou pireno e fenil, furano ou tiofeno como os outros anéis aromáticos 15 e 16 (Figura 8). Os espectros de absorção e emissão, bem como os rendimentos quânticos de fluorescência, alterados pela variação da posição de substituição nos anéis fundidos também foram relatados (Tabela 2) (14).



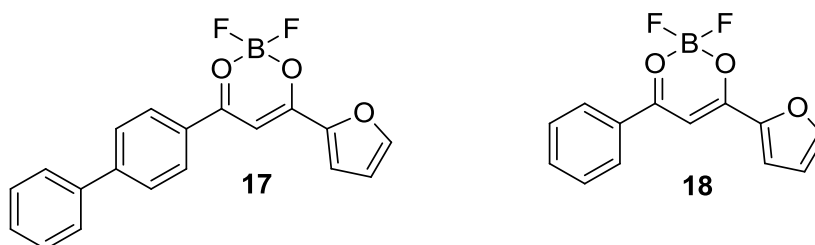
**Figura 8.** Estrutura do composto 15 e 16 com diferentes propriedades foto-físicas

**Tabela 2.** Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ ,  $\Phi$ , t) dos compostos 15 e 16

Composto	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Phi$ <sup>c</sup>	t (ns) <sup>d</sup>
15	402	471	0,55	3,2
16	430	475	0,52	1,7

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de absorção. (<sup>b</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>c</sup>) Eficiência quântica. (<sup>d</sup>) Tempo de decaimento.

Os complexos 17 e 18 com um anel de furano, apresentaram emissão e absorção máximas deslocadas em vermelho em comparação ao complexo 2 (Figura 9) com dois substituintes fenil, onde mostraram uma absorção gradualmente deslocada para o vermelho, mas os picos de emissão para os compostos 17 e 18 foram mas semelhantes entre eles (Figura 9, Tabela 3) (30).



**Figura 9.** Estrutura do composto 17 e 18 com diferentes propriedades foto-físicas

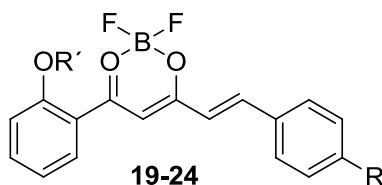
**Tabela 3.** Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ ,  $\Phi$  e t) dos compostos 17 e 18.

Composto	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Phi$ <sup>c</sup>	t (ns) <sup>d</sup>
17	402	422	0,12	1,43
18	412	446	0,30	1,01

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de absorção. (<sup>b</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>c</sup>) Eficiência quântica. (<sup>d</sup>) Tempo de decaimento.

Mas nem sempre existe uma correlação direta entre substituintes e características foto-físicas, como exemplo tem-se o trabalho realizado por Guieu e colaboradores quem sintetizaram novos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro (19) e demonstraram sua versatilidade

após a introdução de diferentes substituintes nos anéis (Figura 10). Em solução, seu desempenho quântico é moderado e a variação dos substituintes retiradores de elétrons e doadores de elétrons não influenciam significativamente no comprimento de onda da emissão (Tabela 4)(20).



**Figura 10.** Compostos sintetizados por Guieu e colaboradores

**Tabela 4.** Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$  e  $\Phi$ ) dos compostos 19-24.

Composto	R	R'	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Phi^c$
19	NO <sub>2</sub>	OH	425	499	0,007
20	Cl	OH	438	516	0,022
21	H	OH	436	501	0,037
22	CH <sub>3</sub>	OH	445	503	0,061
23	OCH <sub>3</sub>	OH	462	522	0,144
24	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	449	508	0,077

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de absorção. (<sup>b</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>c</sup>) Eficiência quântica.

Compostos halogenados também têm sido analisados como foi o caso de Konnechich e colaboradores (2017) que sintetizaram e investigaram pela primeira vez as propriedades foto-físicas de quatro  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro halogenados 25-28 (Figura 11). As características de absorção espectral e fluorescência dos compostos sintetizados foram estudadas em soluções de THF à temperatura ambiente. Em comparação com a molécula original de  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro em solução de THF, os picos máximos de absorção dos compostos substituídos com halogênio (na faixa de 365 a 374 nm) e os picos de emissão de fluorescência (de 412 a 426 nm) mudam para o vermelho entre 5 e 10 nm. Foi indicado que todos os compostos halogenados sintetizados foram analisados em benzeno e tolueno como solventes puros assim as emissões máximas foram 433 nm e 445 nm, respectivamente (Tabela 5). Foi determinado que a halogenação da molécula de  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro pode ser usada para ajustar as propriedades eletrônicas de seus estados fundamentais

e excitados, bem como as propriedades espectrais dos excímeros correspondentes com metilbenzenos. Isso significa que os compostos sintetizados têm o potencial de serem usados como sensores moleculares em matrizes de reação cruzada multissensoriais que empregam análise de reconhecimento de padrões (31).



**Figura 11.** Estrutura dos compostos halogênados e imagens dos compostos no solvente em THF (2)

**Tabela 5.** Propriedades foto-físicas ( $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$  e  $\Phi$ ) dos compostos 25-28.

Composto	X	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Phi$ <sup>c</sup>
25	F	365	412	0,14
26	Cl	369	419	0,17
27	Br	370	421	0,22
28	I	374	426	0,085

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de absorção. (<sup>b</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>c</sup>) Eficiência quântica.

#### 2.4.2 Propriedades de emissão em estado sólido

Os  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro mostram uma forte luminescência no estado sólido. Uma das características mais significativas desse tipo de compostos é que sua emissão é altamente sensível aos meios circundantes, como polaridade, viscosidade e constante dielétrica. No estado sólido, as propriedades de emissão dos  $\beta$ -dicetonatos estão intimamente relacionadas aos modos de empacotamento molecular. Estímulos externos como retificação, aquecimento, fumaça e pressão de solvente, podem modular seus arranjos moleculares e causar alterações na cor da emissão (2). Um exemplo deste tipo de análise foi relatado em 2010, por Fraser e colaboradores, que discutiram a propriedade do polimorfismo mecanocrômico e a luminescência (ML) do composto **29** no estado sólido (Figura 12). Durante a lenta evaporação do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , o complexo **29** formou dois tipos diferentes de cristais, em forma de prisma e agulha (Figura 12), enquanto o sólido dendrítico foi obtido após a rápida evaporação do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . O prisma, a agulha e o sólido dendrítico do complexo **29** exibiram cores de emissão verde, ciano

e azul sob irradiação de luz UV a 365 nm, respectivamente (Tabela 6). A análise de raios X de um único cristal revelou uma estrutura molecular distorcida e um empilhamento fraco de tipo  $\pi$ - $\pi$  no cristal ciano, o que pode explicar a emissão relativamente alterada de azul para o cristal ciano vs o verde. Os autores concluíram que a emissão amarela poderia surgir dos excímeros formados no estado amorfo (14).

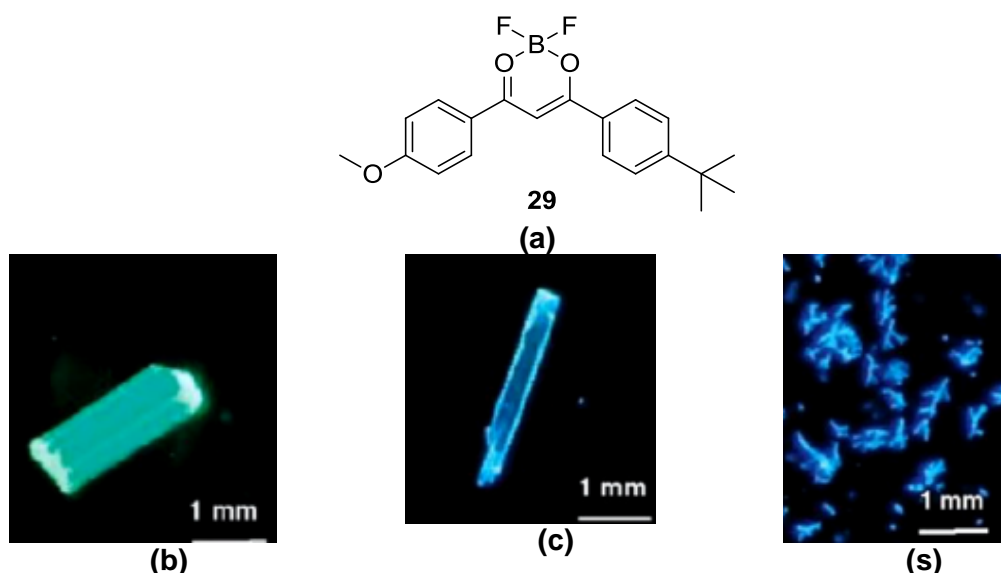


Figura 12. (a) Estrutura do composto 21. (b) Cristal verde (c) Cristal ciano (d) Cristal azul

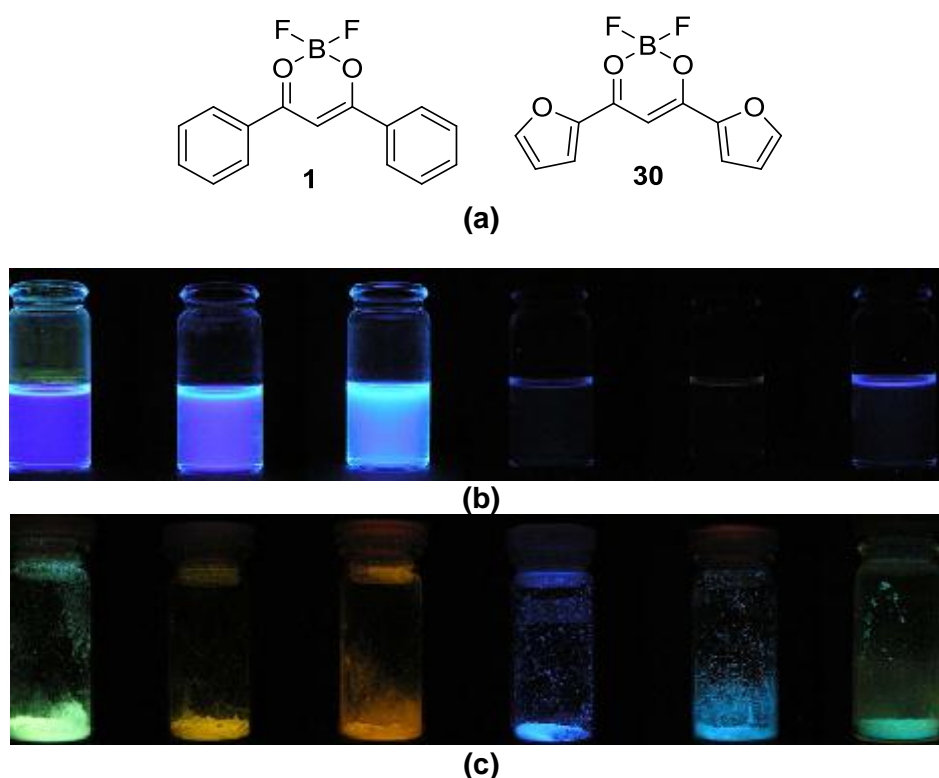
Tabela 6. Propriedades foto-físicas em solução e no estado sólido do composto 29

Estado do composto	$\lambda_{em}$ (nm)	$t$ (ns)
Sólido dendrítico	459	-*
Cristal verde	470	16,7
Cristal ciano	505	6,9
Solução CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	433	1,9

(<sup>a</sup>) Máximo comprimento de onda de emissão. (<sup>b</sup>) Tempo de decaimento diexponencial.

Outro interessante estudo foi feito pelos pesquisadores Ono e colaboradores no 2007). Nesse estudo mostra-se a emissão máxima de 1 em diclorometano a qual muda para vermelho em comparação com a de 30, sugerindo uma conjugação  $\pi$  prolongada dos ligantes de 1 (Figura 13). Os rendimentos quânticos de 1 ( $\Phi=0,22$ ;) e 30 ( $\Phi=0,27$ ;) em diclorometano foram medidos em relação a 9,10-difenilantraceno ( $\Phi = 0,82$ ) e os espectros de fluorescência em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1  $\lambda_{em}=417$  nm; 22  $\lambda_{em}=454$  nm). Os rendimentos quânticos de 1 são maiores que os de 30 e não foram muito afetados pelo tipo de grupos

aril. Além disso, os rendimentos quânticos de **1** em tolueno ( $\Phi=0,70$ ) são maiores que em diclorometano ( $\Phi=0,22$ ), e esses valores foram afetados pelo tipo de grupos aril. A Figura 13 mostra a fotografia da emissão de fluorescência de **1** e **30** em diclorometano, indicando que a emissão azul de **30** é mais fraca que a de **1**. Esses resultados são compatíveis com seus rendimentos quânticos. Os espectros de fluorescência nos estados sólidos foram medidos usando filmes fundidos, que foram preparados a partir das soluções **1** e **30** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Os máximos da fluorescência ( $\lambda_{em}$ ) mudam para vermelho em comparação com os da solução. O  $\lambda_{em}$  para **1** no estado sólido foi de 531 nm e para **30** o  $\lambda_{em}$  foi de 562 nm. As alterações vermelhas de **1** são maiores que as de **30**. Esse resultado é devido a interações intermoleculares em estados sólidos. Portanto, os compostos **1** e **30** exibiram várias cores de emissão nos estados sólidos, como é mostrado na Figura 13 (32).



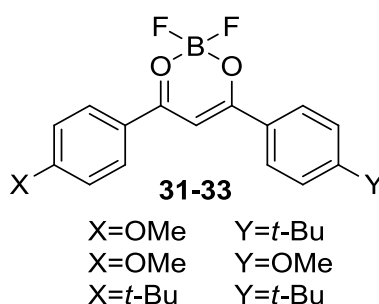
**Figura 13.** (a) Estruturas dos compostos **1** e **30** estudados pelos pesquisadores Ono e colaboradores. (b) Fluorescência em solução. (c) Fluorescência no estado sólido.

### 2.4.3 Propriedades eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas e cinéticas dos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro são amplamente estudadas devido ao fato de fornecerem importantes dados cinéticos e termodinâmicos sob esses compostos, o que permite conhecer ainda mais as propriedades dessas estruturas. Um exemplo é a técnica de voltametria cíclica e curvas redox, que fornecem os valores de energia experimentais dos níveis *HOMO* e *LUMO*

por meio de uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos, sendo esses valores comparados com os valores teóricos obtidos por métodos teóricos computacionais (10).

Ito e colaboradores em 2013 estudaram e avaliaram quantitativamente os parâmetros termodinâmicos para a reação térmica subsequente dos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro 31-33 (Figura 14) após uma alteração de fluorescência induzida mecanicamente. As alterações na intensidade da fluorescência exibiram uma diminuição exponencial após distúrbios mecânicos que dependiam da temperatura. Os grupos substituintes influenciaram as taxas de reação térmica reversa, as quais provavelmente controlaram as interações intermoleculares, como a ligação de hidrogênio entre os complexos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro. Estas conclusões guiaram o desenho das reações mecano-fluorocromáticas, controlando os grupos substituintes, e também influenciaram os estudos sobre a cinética e a termodinâmica do processo de formação de núcleos cristalinos de um estado fundido para um estado cristalino (33).



**Figura 14.** Derivados de dicetonatos de difluoroboro estudados pelos pesquisadores Ito e colaboradores.

Liu e colaboradores (2016) estudaram as propriedades eletroquímicas de 17 e 18 (Figura 9) por voltametria cíclica e as curvas redox que fornecem os níveis de energia de orbitais de fronteira ( $E_{\text{gap}}$ ), édizer a determinação dos níveis de *HOMO* e *LUMO*. Os voltamogramas mostraram ondas de redução reversíveis e nenhuma onda de oxidação foi observada. Eles concluíram que quando na posição *para* do anel fenil foram ligados diferentes grupos substituintes, as afinidades eletrônicas dos complexos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro não mudaram notavelmente. Os fatos sugeriram que as unidades receptoras de elétrons estavam localizadas principalmente no sistema de quelato e o anel furano (34).

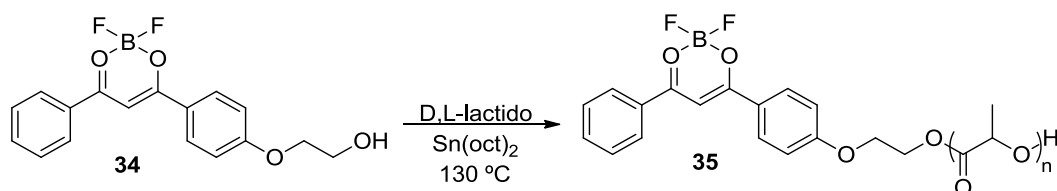
#### 2.4.4 Aplicações dos $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro

Os híbridos orgânico-inorgânicos têm atraído muita atenção, pois podem compartilhar as características de resíduos orgânicos (flexibilidade e formabilidade) e matrizes inorgânicas (estabilidade térmica e mecânica). As aplicações ópticas de híbridos como corantes foram desenvolvidas no campo de diodos emissores de luz (LEDs), materiais fotocromicos, sensores ópticos e lasers de corante no estado sólido. Ao incorporar corantes orgânicos nas matrizes de maneira homogênea, os híbridos podem possuir excelentes propriedades luminescentes (14), (12).

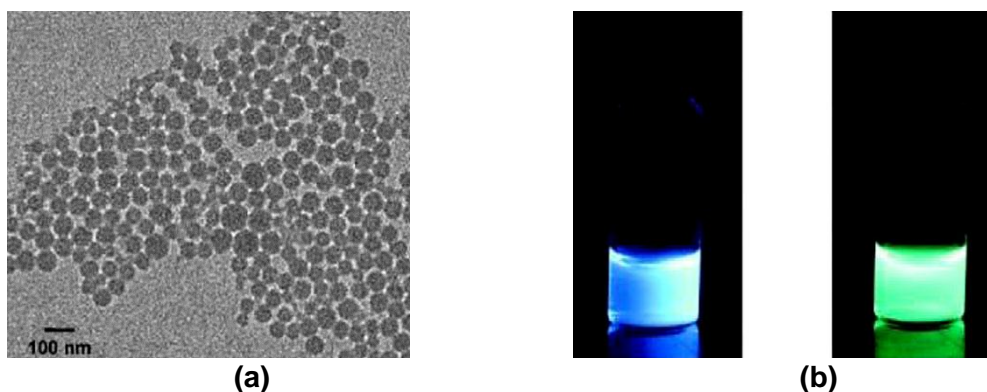
Os polímeros, compostos por muitas subunidades repetidas, desempenham papéis essenciais na construção de materiais luminescentes funcionais. Quando o  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro liga-se covalentemente a polímeros como o poli ácido láctico (PLA), um polímero biocompatível, sua intensa fluorescência é mantida e novas propriedades surgem, como a fluorescência retardada e a fosforescência à temperatura ambiente (RTP) (23).

O polímero de  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro - PLA 35 foi sintetizado pelos pesquisadores Zhang e colaboradores (2007) usando a polimerização controlada por abertura de anel controlada por catalisadores Sn-(oct)-2 de D,L-lactídeo com  $\beta$ -dicetonato de difluoroboro-OH como iniciador. O dicetonato de difluoroboro-OH 34 e o dicetonato de difluoroboro-PLA 35 deram espectros semelhantes de absorção ( $\lambda=397$  nm) e emissão ( $\lambda=436$  nm) com alto rendimento quântico de fluorescência na solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (34  $\Phi=0,91$ ; 35  $\Phi=0,85$ ). No estado sólido, o 34 mostrou uma emissão amarela esverdeada que é sensível à forma sólida (cristal:  $\lambda_{em} = 540$  nm; pó:  $\lambda_{em} = 512$  nm). No entanto, o 35 mostrou uma tendência progressiva da emissão de verde para azul com o aumento do peso molecular do polímero ( $\lambda_{em} = 507-443$  nm). Quando o 35 foi fabricado como nanopartículas por nanoprecipitação, uma forte fluorescência azul e RTP de longa duração ( $t=200$  ms) foram mantidas mesmo em dispersão aquosa. Os resíduos de  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro nas nanopartículas mostraram excelente estabilidade na dispersão aquosa. As propriedades ópticas únicas e a boa estabilidade das nanopartículas de 35 em suspensões aquosas os tornaram adequados para imagiologia biológica, detecção e terapias fotodinâmicas (Esquema 6, Figura 15) (23).



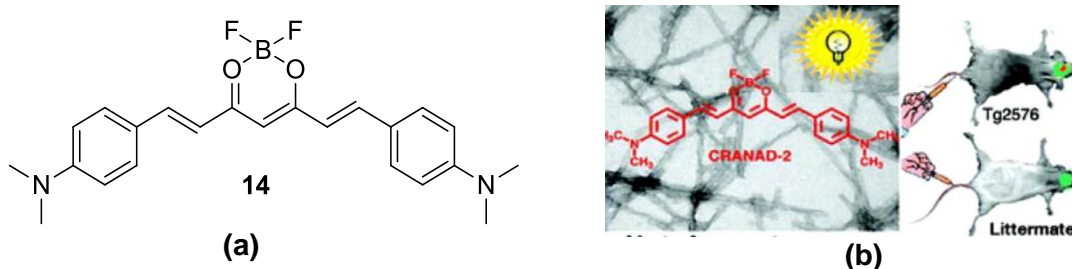


**Esquema 6.** Síntese de 34 a partir de 33 por meio de polimerização controlada por abertura de anel controlada pelos catalisadores descritos.



**Figura 15.** (a) Imagem TEM de nanopartículas de 34 (b) Imagens mostrando fluorescência (esquerda) e fosforescência (direita) da suspensão aquosa de nanopartículas de 34.

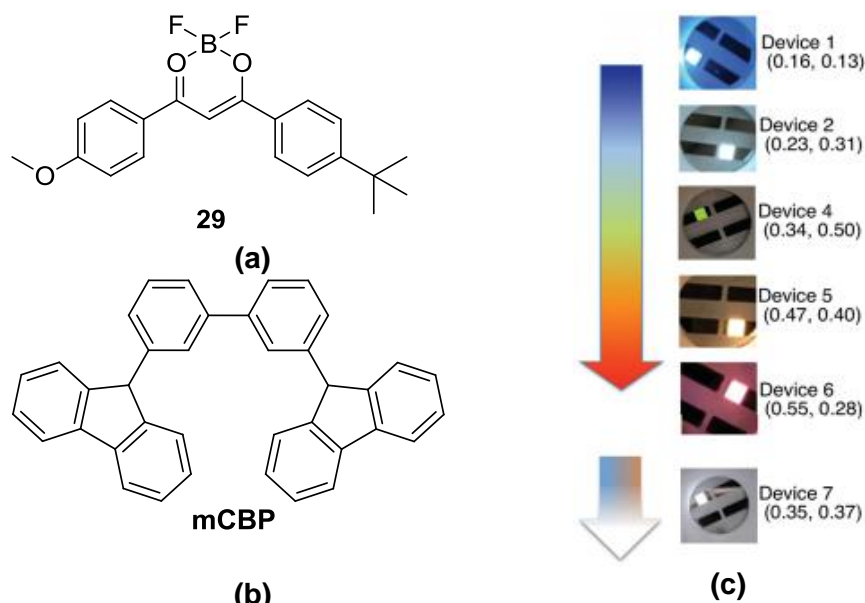
A característica de emissão NIR dos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro à base de curcuminóide os torna candidatos adequados na geração de imagens NIR, o que atrai considerável atenção devido à sua capacidade de penetrar profundamente nos tecidos, sob o fundo da autofluorescência e causar menos danos ao material de amostras biológicas. Ran e colaboradores relataram o uso do complexo 14 (Figura 16) como uma sonda de imagem NIR para detectar agregados insolúveis *in vitro* de  $\beta$ -amilóide, uma marca patológica da doença de Alzheimer, e diferenciar camundongos *in vivo* e transgênicos com 19 meses de idade. O complexo 14 demonstrou propriedades de emissão ambientalmente sensíveis. A emissão máxima mudou para vermelho com o aumento da polaridade do meio. Em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e solução de metanol, seus espectros de emissão foram localizados em  $\lambda_{\text{em}}=681$  nm e 760 nm, respectivamente, enquanto a emissão mudou para vermelho em  $\lambda_{\text{em}}=805$  nm com baixa intensidade de fluorescência ( $\Phi = 0,006$ ) (Figura 16) (35).



**Figura 16.** (a) Estrutura do composto 14. (b) Aplicação do composto 14

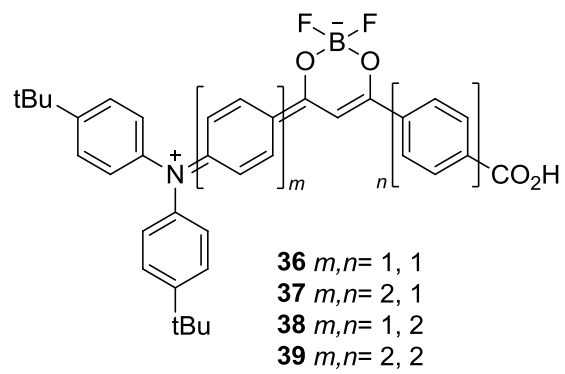
O composto 29 (Figura 17) mostrou polimorfismo de cristal com diferentes cores de emissão. Mo e colaboradores relataram o uso de 29 como material emissor no OLED

(Figura 17). Empregando várias matrizes de host na camada de envio, os OLED's com 29 forneceram emissão em cores, cobrindo a faixa de azul a verde e vermelho. As várias cores de emissão foram obtidas ajustando o status de agregação de 29 e o excímero triádico formado entre os dímeros da molécula hospedeira mCBP. O excímero triádico exibia a propriedade TADF. Além disso, o dispositivo OLED fabricado pelo referido excímero exibia uma alta eficiência quântica externa ( $\Phi_{\text{externa}}$ ) de 12,8%(36).



**Figura 17.** (a) Estrutura do composto **29**. (b) Estrutura do mCPB. (c) Fotografias dos dispositivos emissores.

Derivados de  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro **36-39** contendo resíduos de trifetilamina foram sintetizados como um novo tipo de sistema doador-aceptor de elétrons  $\pi$ . Esses novos compostos exibiram longas absorções de comprimento de onda nos espectros UV/Vis e ondas reversíveis de oxidação e redução em experimentos de voltametria cíclica. Suas propriedades redox anfotéricas são baseadas em suas formas de ressonância híbrida, nas quais uma carga positiva é deslocalizada nos resíduos de trifetilamina e uma carga negativa está localizada nos átomos de boro. Os cálculos de orbital molecular (OM) indicam que suas energias *HOMO* e *LUMO* variam com o número de anéis de fenileno conectados ao anel quelante do difluoroboro. As células solares sensibilizadas pelo corante, fabricadas usando esses compostos como sensibilizadores do corante, exibiram eficiências de conversão de energia solar em energia elétrica de 2,7 a 4,4% sob a luz solar AM 1,5 (Figura 18) (37).

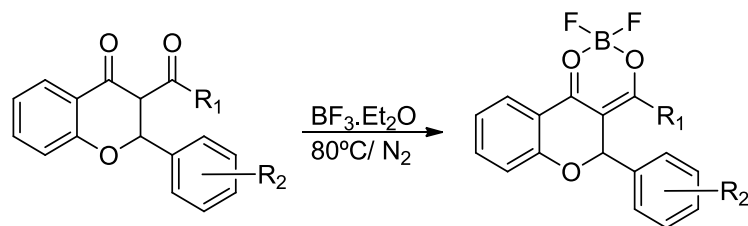


**Figura 18.** Compostos 36-39 utilizados na fabricação do OLED (3)

### 3 Objetivo

#### 3.1 Objetivo Geral

Sintetizar uma série de difluoroboro-flavanonas com potenciais propriedades óticas.



#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar uma série de moléculas fluorescentes denominadas difluoroboro-flavanonas.

Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
54	H	H
55	Ph-4''-OCH <sub>3</sub>	H
56	Ph-4''-CH <sub>3</sub>	H
57	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	H
58	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	H
59	Ph-4''-CH <sub>3</sub>	2'-Cl
60	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-F
61	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	4'-F
62	Ph-4''-OCH <sub>3</sub>	2'-Cl

- Caracterizar os intermediários de síntese e produtos finais pelas técnicas espectroscópicas: Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e Raios X.
- Estudar as propriedades óticas das moléculas sintetizadas em solução pelas técnicas: UV-visível, Fluorescência estacionaria, Fluorescência resolvida no tempo e Voltametria cíclica.
- Explorar a estabilidade dos difluoroboro-flavanonas sintetizadas na presença de nucléofílos e sua conversão às flavanonas iniciais correspondentes.

## 4 Metodologia

### Materiais e Reagentes:

Reagentes: Todos os reagentes utilizados na síntese de cada produto foram de grau analítico com alto grau de pureza.

**Tabela 7.** Graus de pureza dos reagentes utilizados

Reagente	Marca comercial, grau de pureza
Benzaldeído	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$
Boro-trifluoril-dietil-éter	Sigma-Aldrich, 99%
2-piridinacarboxaldeído	Aldrich, 99%
4-fluorbenzaldeído	Aldrich, 99%
2-hidroxiacetofenona	Aldrich Chemistry. ReagentPlus, 99%
2-hidroxi-5-metoxi-acetofenona	Aldrich Chemistry. ReagentPlus, 99%
Cloreto de benzoíla	Impex, 98-100 %
Cloreto de 3,4-dimetoxibenzoíla	Aldrich, 98 %
Cloreto de 4-nitrobenzoíla	Aldrich, 99 %
Cloreto de 2-tiofenocarbonila	Aldrich, 97 %
Cloreto de 4-metilbenzoíla	Aldrich, 98 %
Furfural	Sigma-Aldrich, 99%
Morfolina	Sigma Aldrich. Reagent Plus, < 99 %
Hexano PA/ ACS	Êxodo Científica, 98,5 %
Acetonitrila PA/ ACS	Neon Comercial, 99,99 %
Alcoól etílico absoluto PA/ ACS	Neon Comercial, 99,8 %
Acetato de etila PA/ ACS	Vetec Química Fina, 99,5 %

Ácido acético	Neon, 99,85 %
Clorofórmio PA/ ACS	Neon, 99,85 %
Diclorometano PA/ ACS	Dinâmica, 99,5 %
Piridina PA/ ACS	Dinâmica, 99 %
Tetrahidrofurano PA/ ACS	Química Moderna, 99 %
Acetonitrila UV/ HPLC	Êxodo Científica, 99,99 %

---

#### **Ponto de fusão:**

Os pontos de fusão foram determinados em capilares de vidro em um aparelho de fase aquecida Büchi B-540 (Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica, Departamento de Química, UFOP).

#### **Cromatografia:**

Nas reações cuja evolução foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizaram-se placas de alumínio pré-revestidas de sílica gel 60 F254 da marca Merck. Como revelador, foi utilizada luz ultravioleta (UV) nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm. Nas purificações por cromatografia em coluna foi utilizada sílica gel 60 (70-230 mesh, E. Merck).

#### **Espectroscopia no Infravermelho:**

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram registrados em aparelho ABB Bomen MB 3000 (FTIR), região de alta frequência ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras por amostra. As amostras líquidas foram analisadas por Refletância Total Atenuada (ATR), em cristal de ZnSe. As amostras sólidas foram analisadas na forma de pastilha de KBr na proporção 100:2 KBr/amostra (Departamento de Química, UFOP).

#### **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram registrados em um espectrômetro Bruker Avance 400 MHz da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Os valores dos deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são apresentados em ppm relativamente ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) e os valores de acoplamento ( $J$ ) são expressos em Hz. As multiplicidades estão

abreviadas da seguinte forma: simpleto (s), duplete (d), dublo duplete (dd), tripleto (t), dublo tripleto (dt) e multiplete (m).

A numeração adotada para os átomos de todos os compostos no presente trabalho não corresponde à numeração da nomenclatura IUPAC. Isso foi feito para que compostos com estruturas análogas pudessem ter os seus dados de RMN comparados, quando necessário. As atribuições dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e de RMN-<sup>13</sup>C de cada molécula estão compiladas em tabelas (13-20) nos Anexos II.

#### **Espectroscopia de UV-visível:**

Para as medidas de absorção em solução foi utilizado o espectrofotômetro *Thermo Scientific-Genesys 10s UV-vis* com faixa de varredura de 200-800 nm. Departamento de Química. UFOP.

Para as medidas de absorção no estado sólido (filme) foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo *Shimadzu* modelo *UV-1800* com faixa de varredura de 190-1100 nm localizado no Laboratório de Bioquímica e Biologia Molecular (LBBM) do Departamento de Ciências Biológicas da UFOP.

#### **Espectroscopia de Fluorescência Estacionária:**

As análises foram realizadas no espectrofluorímetro *Shimadzu - RF-5301PC* - Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (*LAMOe*) - Departamento de Física - UFOP. O equipamento registrou as intensidades e os espectros de emissão das soluções em estudo nos solventes escolhidos para cada molécula estudada. Os espectros de fluorescência estacionária foram obtidos a partir de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de xenônio) que é limitada por um monocromador, a um feixe de luz monocromático que incide sobre a amostra. Essa luz monocromática que atinge a amostra é absorvida e conseqüentemente causa a fluorescência. Esta radiação fluorescente passa por outro monocromador posicionado a 90° do feixe incidente, permitindo registrar no detector a intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda.

#### **Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo:**

As análises foram realizadas no espectrômetro de fluorescência com resolução temporal *Fluotime 200* da *Picoquant* – *LAMOe* - UFOP. O instrumento utiliza a técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC). No estudo do tempo de vida das moléculas em soluções foi utilizado um laser de diodo pulsado de 401 nm como fonte de excitação com frequência de pulso de 40 MHz e contagem máxima de

150, 1000 e 3000 fótons utilizando um filtro no detector de emissão para impedir que o laser de excitação contribuísse na contagem de fótons.

#### **Fabricação dos filmes pelo método *spin-coating*:**

Foram preparadas soluções de concentração  $10^{-1}$  M de cada molécula sintetizada em  $\text{CHCl}_3$ . Foi utilizada uma máquina para fazer deposições por centrifugação (*spin-coater*) de fabricação *home-made* construído pelo Msc. Sergio Curcio do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos/ Fotofísica Molecular. A velocidade de centrifugação foi de 1000 rpm por 60 segundos para cada filme.

As deposições com as soluções de cada molécula foram feitas para 9 filmes com eletrodo de ITO (óxido de índio-estanho) e 9 filmes de substrato de vidro comum. Para caracterizar eletricamente os filmes foi depositado em cada filme as moléculas em estudo sobre substratos contendo uma camada previamente depositada de ITO de resistência elétrica  $15 \Omega$ . O substrato é depositado por *sputtering* (pulverização catódica), em condições de alto vácuo ( $2 \times 10^{-6}$  torr) e atmosfera inerte de argônio (3 mT). O material ITO é transparente ao espectro de luz visível assim como condutor elétrico. Este material foi produzido no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) pertencente ao INMETRO (1).

#### **Voltametria Cíclica**

Foi utilizado um potenciostato modelo *MQPG-01* da Microquímica, localizado no Laboratório de Eletroquímica e Difusão do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. Os filmes finos foram analisados em temperatura ambiente utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: o filme fino de cada molécula como o eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturado. Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em concentração de 0,1 M. O potencial foi variado de -1 V a 1 V, com velocidade de varredura de 20 mV/s.

#### **4.1. Síntese das $\beta$ dicetonas (40-44) e flavanonas (45-53)**

A grande maioria dos ésteres,  $\beta$ -dicetonas e derivados das flavanonas foram sintetizados seguindo o procedimento descrito na dissertação de mestrado da Gabriela Diogo (4) (ex-aluna do Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica) e também os mesmos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . As atribuições dos sinais estão descritas na dissertação da Msc. Gabriela Diogo (38). Apenas flavanonas



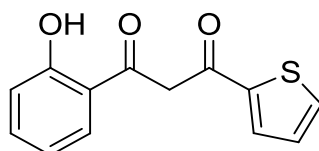
49 e 52 são inéditas e por esta razão seus dados de caracterização serão descritas nesta seção.

#### 4.1.1 Processo experimental na síntese de $\beta$ -dicetonas (40-44)

**Etapa 1. Esterificação:** Foram adicionadas em um balão de fundo redondo (50 mL) a 2-hidroxiacetofenona (1 equivalente) e a piridina (10 mL) mantendo a solução obtida sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos. Após este tempo, resfriou-se essa solução empregando-se banho de gelo e então foi adicionado o cloreto de benzoíla substituído (1,5 equivalente). Em seguida a mistura reagente foi deixada sob agitação em temperatura ambiente por 2-3 horas e monitorada por placa de CCD. Na etapa seguinte, adicionou-se uma solução de HCl 3,0 M (60 mL) juntamente com um pouco de gelo ao balão contendo a mistura reagente, o que permitiu a formação dos ésteres. Os sólidos formados (ésteres) foram filtrados a vácuo e recristalizados em metanol.

**Etapa 2. Rearranjo do tipo Baker-Vankaterraram:** Em um balão de fundo redondo (50 mL) adicionaram-se os ésteres obtidos na etapa anterior (1 equivalente), a piridina (10 mL) e o hidróxido de potássio (KOH, 2 equivalentes). A mistura reagente foi mantida sob agitação à 50 °C por 1 hora sendo monitorada por placa de CCD. Em seguida verteu-se o produto formado sobre uma solução de ácido acético 10% (20mL) formando assim as  $\beta$ -dicetonas (cor amarela).

##### 4.1.1.1. Dados experimentais de 1-(2-hidroxifenil)-3-(tiofuroil)propan-1,3-diona (44)



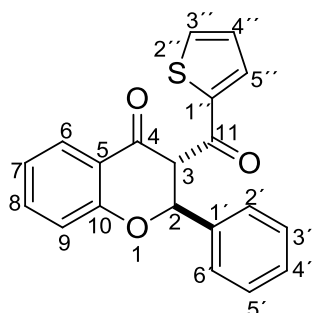
**Fórmula Molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S **Massa Molar:** 246,28 g/mol. **Rendimento:** 88 %  
**Aspecto físico:** Sólido amarelo. **P. fusão:** 79-80°C. **Rf:** 0,60 (30% acetato de etila/hexano) **Revelador:** Luz UV 254 nm.

#### 4.1.2 Procedimento experimental na síntese de flavanonas (Vía Aldol-Oxi) (45-53)

Em um balão de fundo redondo (50 mL), foram adicionadas as  $\beta$ -dicetonas já sintetizadas (1 equivalente), os benzaldeídos substituídos (1,15 equivalentes), a morfolina (50  $\mu$ L, 0,06 mol%) e o etanol (10 mL). A mistura reagente foi deixada sob agitação constante em refluxo (a 80°C) por 1-3 h, sendo monitorada por placa de CCD.

Após o tempo de reação, o sistema foi resfriado em banho de gelo até a formação de precipitado, que foi lavado com etanol e água e posteriormente filtrado a vácuo. Finalmente o produto obtido foi purificado por recristalização em etanol (cor branco).

#### 4.1.2.1 Caracterização de *trans*-3-(tiofeno-2-carbonil)-flavanona (49)

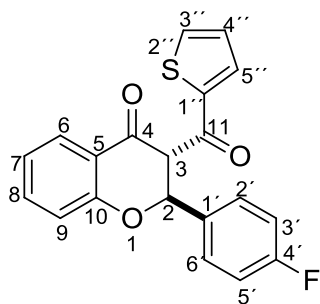


**Reagentes:** Composto 44 (0,5 mmol), benzaldeído (0,57 mmol). **Fórmula Molecular:** C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. **Massa Molar:** 334,39 g/mol. **P. fusão:** 118-120 °C. **Rendimento:** 76 % **Aspecto físico:** sólido branco. **Rf:** 0,60 (30% acetato de etila/hexano). **Revelador:** Luz UV 254 nm.

**RMN <sup>1</sup>H ppm (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 80): δ= 4,94 ppm (d; 1H; J=12Hz; H3); 5,99 (d; 1H; J=12Hz; H2); 7,07-7,13 (m; 3H; H7, H4'', H9); 7,32-7,65 (m, 8H, H2', H3', H4', H5', H6', H'', H5''); 7,98 (dd; J<sub>orto</sub>= 7,8 Hz, J<sub>meta</sub>= 2 Hz, 1H; H6).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 81): δ= 61,4 ppm (C3); 81,6 (C2); 118,2 (C9); 120,5 (C7); 121,9 (C5); 127,3 (C2', C6'); 127,5 (C4'); 128,3 (C6); 128,8 (C3', C5'); 129,2 (C5''); 133,4 (C8), 135,7 (C3'); 136,7 (C1'); 137 (C4''); 144,8 (C1''); 161,2 (C10); 187,5 (C11 ou C4), 189 (C4 ou C11).

#### 4.1.2.2 Caracterização de *trans*-3-(tiofeno-2-carbonil)-4'-flúor-flavanona (52)



**Reagentes:** Composto 44 (0,56 mmol), 4-fluor-benzaldeído (0,5 mmol); **Fórmula Molecular:** C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>SF. **Massa Molar:** 376,16 g/mol. **P. fusão:** 144-146 °C **Rendimento:** 68 % **Aspecto físico:** sólido branco. **Rf:** 0,60 (30% acetato de etila/hexano) **Revelador:** Luz UV 365nm.

**RMN <sup>1</sup>H ppm (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 82): δ= 4,88 ppm (d; 1H; J=12 Hz; H3); 5,97 (d; 1H; J=12Hz; H2); 7,02-7,68 (m, 10H, H7, H8, H9, H2', H3', H5', H6', H4'', H5'', H3''); 7,98 (dd, J<sub>orto</sub>= 7,8 Hz, J<sub>meta</sub>= 2 Hz, 1H; H6).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 83): δ= 61,5 ppm (C3); 80,9 (C2); 115,6, 115,8 (C3', C5', d; J<sub>C-F</sub>= 21 Hz); 118,1, (C9); 120,5, (C5); 122,1 (C7); 127,5 (C5''); 128,4 (C6), 129,1 e 129,2 (d; J<sub>C-F</sub>= 8 Hz, C2' e C6'); 133 (C1', d, J<sub>C-F</sub>= 3 Hz) 133,4 (C4''); 135,3

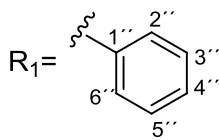
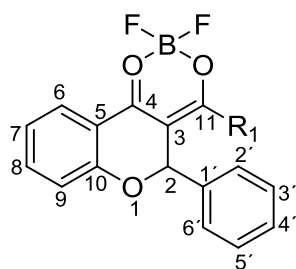
(C3'); 136,8 (C8); 144,8 (C1'); 161,1 (C10); 161,7 e 164,1 (C4', d,  $J_{C-F}$  = 248 Hz); 187,5 (C4 ou C11); 189,8 (C11 ou C4).

#### 4.2. Procedimento experimental dos 2,2-difluoro-4,5-difenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (54-63).

Em um tubo de Schlenk equipado com uma barra magnética adicionou-se a flavanona (54-62) sintetizada (1 equivalente) e trocou-se a atmosfera de ar para uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Em seguida, adicionou-se BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (8 equivalentes) usando uma seringa e deixou-se a reação sob agitação constante por 24 h a 80 °C. Após o tempo de reação, a mistura obtida foi resfriada até temperatura ambiente e transferida para uma coluna contendo sílica gel para a purificação por cromatografia de coluna empregando-se as misturas de solventes adequadas.

As atribuições nos espectros de RMN-<sup>13</sup>C a maioria foram feitas baseados nos análises bidimensionais porém alguns dos sinais dos carbonos aromáticos foram atribuídas por especulação e apoio na literatura.

##### 4.2.1 Caracterização de 2,2-difluoro-4,5-difenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (54).



**Reagentes:** Composto 45 (0,91 mmol), BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (7,31 mmol); **Fórmula Molecular:** C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>.BF<sub>2</sub> **Massa Molar:** 376,16 g/mol **Rendimento:** 76 % **Aspecto físico:** óleo verde. **Rf:** 0,60 (30% acetato de etila/hexano) **Revelador:** Luz UV 365nm.

**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 53): 3026 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 1615, 1593 (C=O, 1,3-dicetona); 1564 (C=C enólico); 1490, 1476 cm<sup>-1</sup> (C=C de aromáticos); 1350-1215 cm<sup>-1</sup> (H-C=C aromático); 1182 cm<sup>-1</sup> (B-O); 1150 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); 1037 cm<sup>-1</sup> (B-F), 750 cm<sup>-1</sup> (C-H).

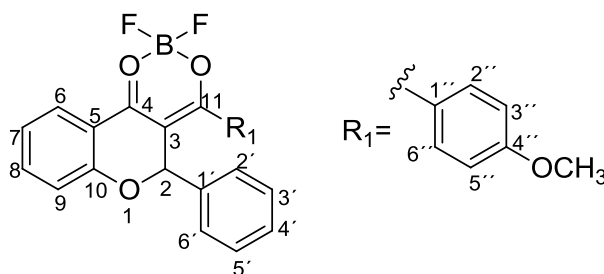
**RMN <sup>1</sup>H ppm (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 54): δ = 6,58 (s; 1H, H2); 6,98 (d; 1H;  $J$  = 12,00 Hz; H9); 7,08 (m, 1H, H7); 7,28-7,65 (m; 11 H; H8, H2', H3', H4', H5', H6', H2'', H3'', H4'', H5'', H6''); 8,05 (dd; 1H;  $J_{orto}$  = 8,00 Hz;  $J_{meta}$  = 1,6 Hz; H6).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 55): δ = 75,2 (C2); 104,4 (C3); 117,3 (C9); 118,4 (C5); 122,6 (C7); 127,5 (C4'); 127,7; 127,8 (C2'', C6''); 128,1 (C3', C5'), 128,5

(C4''); 128,9 (C2', C6'); 129,2 (C3'', C5''); 132,2 (C8); 133,3 (C6); 138,3,139,1 (C1', C1''); 159,3 (C10); 177,4 (C4 ou C11); 181,9 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:** CHCl<sub>3</sub> λ<sub>abs</sub>= 404 nm. ε= 52,400 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>=489 nm. Φ: 0,33721. τ= 4,20±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,08 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,16. ns<sup>-1</sup>. CH<sub>3</sub>CN λ<sub>abs</sub>= 404 nm. ε= 25,670 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 502 nm. Φ= 0,20452. τ= 6,56±0,04 ns. THF: λ<sub>abs</sub>= 369 nm. ε= 288,920 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 488 nm. Φ= 0,21117 τ= 4,58±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,046 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,172 ns<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Caracterização de 2,2-difluoro-4-(4-metoxifenil)-5-fenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (55)



**Reagentes:** Composto 46 (0,67 mmol), BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (5,36 mmol).  
**Fórmula Molecular:** C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>.BF<sub>2</sub>.  
**Massa Molar:** 406,19 g/mol.  
**Rendimento:** 61 %. **Aspecto físico:** óleo verde. **Rf:** 0,60 (50%

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano). **Revelador:** Luz UV 365 nm.

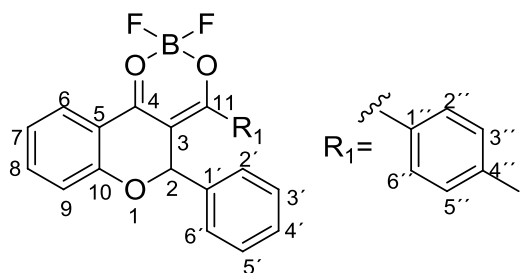
**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 56): 3022 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 2958 cm<sup>-1</sup> (C-H sp<sup>3</sup>); 1614, 1588 cm<sup>-1</sup> (C=O 1,3-dicetona), 1491-1478 cm<sup>-1</sup> (C=C enólico); 1453-1441 cm<sup>-1</sup> (C=C anéis aromáticos); 1263-1214 cm<sup>-1</sup> (H-C=C aromático); 1172 cm<sup>-1</sup> (B-O), 1149 cm<sup>-1</sup> (C-O éter cíclico), 1037 cm<sup>-1</sup> (B-F); 751 cm<sup>-1</sup> (C-H).

**RMN <sup>1</sup>H ppm (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 57): 3,88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6,62 (s; 1H, H2); 6,94-6,97 (m; 3H; H9, H3'' e H5''); 7,04-7,08 (m, 1H, H7); 7,32-7,54 (m; 6H; H8, H2', H3', H4', H5' e H6'); 7,66-7,68 (m, 2H, H2'' e H6''); 8,03 (dd; 1H; J<sub>orto</sub>= 8,00 Hz; J<sub>meta</sub>= 1,6 Hz, H6).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 58): 55,6 ppm (OCH<sub>3</sub>); 75,3 (C2); 103,6 (C3); 114,4 (C3'', C5''); 117,6 (C5 ou C4'); 118,4 (C9); 122,5 (C7); 124,5 (C4' ou C5); 127,7 (C6); 127,8 (C8); 128,9 (C2', C6'); 129,2 (C3', C5'), 131,8 (C2'', C6''); 138,3, 138,4 (C1' ou C1''); 158,7 (C10); 164,0 (C4''); 176,2 (C4 ou C11); 181,0 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:** CHCl<sub>3</sub> λ<sub>abs</sub>= 418 nm. ε= 87,140 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>=484 nm. Φ: 0,50929. τ= 3,56±0,001ns. K<sub>r</sub>= 0,142ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,137. ns<sup>-1</sup>. CH<sub>3</sub>CN λ<sub>abs</sub>= 417 nm. ε= 26,620 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 496 nm. Φ= 0,46429. τ= 4,47±0,002 ns. K<sub>r</sub>= 0,103 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,119. ns<sup>-1</sup>. THF: λ<sub>abs</sub>= 414 nm. ε= 63,200 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 482 nm. Φ= 0,55691. τ= 3,91±0,001 ns. K<sub>r</sub>= 0,142 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,113ns<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3 Caracterização de 2,2-difluoro-5-fenil-4-(p-tolouil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (56).



**Reagentes:** Composto 47 (0,73 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,72 mmol). **Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4 \cdot \text{BF}_2$ . **Massa Molar:** 390,19 g/mol. **Rendimento:** 57 %. **Aspecto físico:** óleo verde. **Rf:** 0,60 (30%  $\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ ). **Revelador:** Luz UV 365 nm.

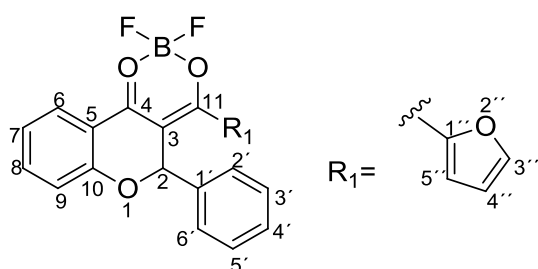
**IV ( $\text{cm}^{-1}$ )** (Figura 59):  $3077 \text{ cm}^{-1}$  (C-H de aromáticos);  $2932 \text{ cm}^{-1}$  (C-H  $\text{sp}^3$ );  $1608, 1586$  (C=O 1,3-dicetona);  $1516-1477 \text{ cm}^{-1}$  (C=C enólico);  $1477-1350 \text{ cm}^{-1}$  (C=C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $1272-1219 \text{ cm}^{-1}$  (H-C=C aromático);  $1182 \text{ cm}^{-1}$  (B-O);  $1149 \text{ cm}^{-1}$  (C-O éter),  $1035 \text{ cm}^{-1}$  (C-O de éter ciclico),  $1033 \text{ cm}^{-1}$  (B-F);  $758 \text{ cm}^{-1}$  (C-H).

**RMN  $^1\text{H}$  ppm (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 60): 2,44 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6,60 (s; 1H, H2); 6,97 (d;  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 1H; H9); 7,07 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 1H, H7); 7,28-7,57 (m; 9H; H8, H2', H3', H4', H5', H2'', H3'', H5'' e H6''); 8,04 (d; 1H;  $J_{\text{orto}} = 8,00 \text{ Hz}$ ; H6).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ppm (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 61): 21,9 ( $\text{CH}_3$ ); 75,2 (C2); 104,1 (C3); 117,4 (C5 ou C4'); 118,4 (C9); 122,6 (C7); 127,6 (C6); 128 (C5 ou C4'); 128,9 (C2', C6'), 129,1 (C3', C5'); 129,2 (C8); 129,7 (C2'', C6''); 138,3, 138,9 (C1', C1''); 144,7 (C4''); 159,1 (C10); 176,8 (C4 ou C11); 181,6 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:**  $\text{CHCl}_3$   $\lambda_{\text{abs}} = 420 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 166,640 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,31762$ .  $\tau = 3,69 \pm 0,03 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,085 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,184 \text{ ns}^{-1}$ .  $\text{CH}_3\text{CN}$   $\lambda_{\text{abs}} = 420 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 136,010 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 497 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,21586$ .  $\tau = 4,54 \pm 0,03 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,047 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,172 \text{ ns}^{-1}$ . **THF:**  $\lambda_{\text{abs}} = 416 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 14,490 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 483 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,36177$ .  $\tau = 3,96 \pm 0,03 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,091 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,161 \text{ ns}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Caracterização de 2,2-difluoro-4-(furo-2-ol)-5-fenil-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (57).



**Reagentes:** Composto 48 (0,91 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (7,29 mmol). **Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4 \cdot \text{BF}_4$ . **Massa Molar:** 366,12 g/mol. **Rendimento:** 54 %. **Aspecto físico:** óleo verde. **Rf:** 0,60 (30%  $\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ ). **Revelador:** Luz UV 265 nm, 365 nm.

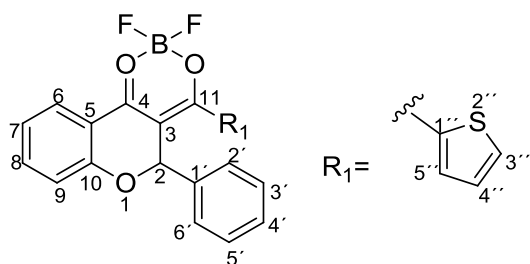
**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 62): 3014 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 1613, 1578 (C=O 1,3-dicetona); 1529-1493 cm<sup>-1</sup> (C=C enólico); 1453-1352 cm<sup>-1</sup> (C=C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1211 cm<sup>-1</sup> (H-C=C aromático); 1148 cm<sup>-1</sup> (B-O); 1036 cm<sup>-1</sup> (B-F); 747 cm<sup>-1</sup> (C-H).

**RMN <sup>1</sup>H ppm (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 63): 6,71 (dd, *J*<sub>orto</sub>= 3,6 Hz, *J*<sub>meta</sub>= 1,6, ,1H, H9); 6,98 (d; *J*= 8 Hz, 1H, H7); 7,04-7,08 (m, 1H, H4''); 7,29-7,33 (m; 4H; H2, H4', (H2', H6' ou H3', H5')); 7,41-7,43 (m; 2H; H3', H5' ou H2', H6'); 7,51-7,56 (m; 1H; H5''); 7,69-7,72 (m, 2H, H6, H8); 8,01 (dd; 1H; *J*<sub>1-2</sub>= 8,00 Hz; *J*<sub>1-3</sub>= 1,6 Hz, H3').

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 64): 74,1 (C2); 102,4 (C3); 113,9 (C5''); 117,4 (C5); 118,3 (C9); 122,5 (C4''); 124,3 (C4'), 127,2 (C2', C6'), 127,6 (C3''); 128,7 (C3', C5'), 128,9 (C7); 138,6, 138, 7 (C8, C6); 148,8, 149,8 (C1'', C1'); 159,4 (C10); 165,8 (C4 ou C11); 176,6 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:** CHCl<sub>3</sub> λ<sub>abs</sub>= 430 nm. ε= 4,710 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 494 nm. Φ= 0,75012. τ= 4,78±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,156 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,052. ns<sup>-1</sup>. CH<sub>3</sub>CN λ<sub>abs</sub>= 433 nm. ε= 9,430 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 507 nm. Φ= 0,33749. τ= 5,78±0,04 ns. K<sub>r</sub>= 0,058 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,114. ns<sup>-1</sup>. THF: λ<sub>abs</sub>= 432 nm. ε= 82,100 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 490 nm. Φ= 0,40149. τ= 5,25±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,076 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,114 ns<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Caracterização de 2,2-difluoro-5-fenil-4-(tiofen-2-yl)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (58).



**Reagentes:** Composto 49 (1,02 mmol), BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (8,20 mmol). **Fórmula Molecular:** C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S.BF<sub>2</sub>. **Massa Molar:** 382,19 g/mol. **Rendimento:** 69 %. **Aspecto físico:** sólido laranja. **Rf:** 0,60 (30% CHCl<sub>3</sub>/hexano). **Revelador:** Luz UV 365 nm.

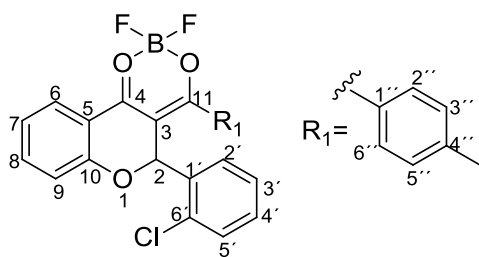
**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 65): 2921 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 1608, 1587 (C=O 1,3-dicetona), 1488-1475 cm<sup>-1</sup> (C=C enólico); 1450-1354 cm<sup>-1</sup> (C=C, sp<sup>2</sup>); 1217 cm<sup>-1</sup> (H-C=C sp<sup>2</sup>); 1184 cm<sup>-1</sup> (B-O), 1149 cm<sup>-1</sup> (C-O de éter cíclico), 1030 (B-F); 756 cm<sup>-1</sup> (C-H).

**RMN <sup>1</sup>H ppm (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 66): 6,85 (s, 1H, H2); 6,95 (d; *J*= 8,4 Hz, 1H, H9); 7,06 (t; *J*= 8 Hz 1H, H4''); 7,16 (t, *J*= 4 Hz, H7); 7,34-7,54 (m, 6H, H2', H3', H4', H5', H6', H5''); 7,60 (d, 1H, *J*= 4 Hz, H8), 7,86 (d, 1H, *J*= 4Hz, H6); 8,02 (dd, *J*<sub>1-3</sub>= 8 Hz, *J*<sub>1-2</sub>= 1,6 Hz, H3').

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 67): 75,3 (C2); 102,5 (C3); 117,6 (C5); 118,2 (C9); 122,6 (C4''); 127,6 (C3''); 128,8 (C4'); 129,1 (C4'); 129,2 (C7); 129,4 (C3', C5'); 135,8 (C5''); 136,1 (C8); 136,9 (C6); 137 (C1'' ou C1'); 138,5 (C1'' ou C1'); 158,6 (C10); 172,4 (C4 ou C11); 176, 1 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:** CHCl<sub>3</sub> λ<sub>abs</sub>= 430 nm. ε= 91,300 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 495 nm. Φ= 0,47797. τ= 4,16±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,114 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,125. ns<sup>-1</sup>. CH<sub>3</sub>CN λ<sub>abs</sub>= 430 nm. ε= 45,140 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>.λ<sub>em</sub>= 513 nm. Φ= 0,36432. τ= 5,35±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,068 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,119. ns<sup>-1</sup>. THF: λ<sub>abs</sub>= 435 nm. ε= 260,380 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 495 nm. Φ= 0,07757. τ= 4,27±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,018 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,216 ns<sup>-1</sup>.

#### 4.2.6 Caracterização de 5-(2-clorofenil)-2,2-difluoro-4-(p-tolouil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (59)



**Reagentes:** Composto 50 (0,82 mmol), BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (6,58 mmol). **Fórmula Molecular:**

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl.BF<sub>2</sub>. **Massa Molar:** 424,63 g/mol.

**Rendimento:** 54 %. **Aspecto físico:** óleo verde.

**Rf:** 0,60 (50% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano). **Revelador:** Luz UV 365 nm.

**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 68): 3191 cm<sup>-1</sup> (C-H sp<sup>3</sup>); 2929 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 1608, 1587 cm<sup>-1</sup> (C=O 1,3-dicetona); 1489-1476 cm<sup>-1</sup> (C=C enólico); 1451-1440 cm<sup>-1</sup> (C=C sp<sup>2</sup>); 1353-1319 cm<sup>-1</sup> (C-H sp<sup>3</sup>), 1218-1110 cm<sup>-1</sup> (H-C=C aromático); 1184 cm<sup>-1</sup> (B-O), 1149 cm<sup>-1</sup> (C-O eter); 1034 cm<sup>-1</sup> (B-F), 756 cm<sup>-1</sup> (C-H).

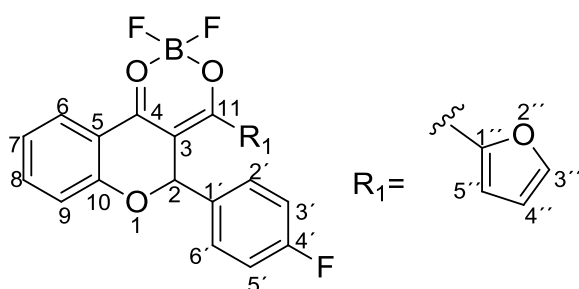
**RMN <sup>1</sup>H ppm (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 69): 2,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6,86 (d; J= 8,4 Hz; 1H, H9); 6,93 (s; 1H; H2); 7,10 (t, J= 8,20 Hz; 1H, H7); 7,18-7,41 (m; 7H; H2', H3', H4', H2'', H3'', H5'' e H6''); 7,49-7,53 (m; 2H; H5' e H8); 8,09 (d; 1H; J=8 Hz; H6).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 70): 21,8 (CH<sub>3</sub>); 72,9 (C2); 102,9 (C3); 117,1 (C5); 118,3 (C9); 122,6 (C7); 127,3 (C3'); 127,7 (C6); 129 (C2', C6'), 129,7 (C3', C5'); 129,9 (C5' ou C4); 130,77 (C4 ou C5'); 131 (C2'), 134,2 (C6'), 135,2 (C4'); 138,9 (C1' e C1''); 144,9 (C4'); 158,5 (C10); 176,7 (C4 ou C11); 182,2 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:** CHCl<sub>3</sub> λ<sub>abs</sub>= 410 nm. ε= 91,150 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>. λ<sub>em</sub>= 489 nm. Φ= 0,35751. τ= 3,91±0,002 ns. K<sub>r</sub>= 0,091 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,164. ns<sup>-1</sup>. CH<sub>3</sub>CN λ<sub>abs</sub>= 410 nm. ε= 159,510 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>.λ<sub>em</sub>= 499 nm. Φ= 0,18627. τ= 6,26±0,03 ns. K<sub>r</sub>= 0,029 ns<sup>-1</sup>. K<sub>nr</sub>= 0,129.

ns<sup>-1</sup>. **THF**:  $\lambda_{\text{abs}} = 374 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 4,949 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 487 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,27184$ .  $\tau = 4,46 \pm 0,03 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,060 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,163 \text{ ns}^{-1}$ .

#### 4.2.7 Caracterização de 2,2-difluoro-5-(4-fluorofenil)-4-(furan-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (60)



**Reagentes:** Composto 51 (0,89 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (7,2 mmol); **Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{FO}_4 \cdot \text{BF}_2$  **Massa Molar:** 384,11 g/mol. **Rendimento:** 85 % **Aspecto físico:** sólido amarelo. **Rf:** 0,60 (30% clorofórmio/hexano) **Revelador:** Luz UV 254 e 365 nm.

**IV (cm<sup>-1</sup>)** (Figura 71): 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H de aromáticos); 1607, 1588 cm<sup>-1</sup> (C=O 1,3-dicetona), 1487-1475 cm<sup>-1</sup> (C=C enólico); 1435-1354 cm<sup>-1</sup> (C=C, sp<sup>2</sup>); 1217 cm<sup>-1</sup> (H-C=C sp<sup>2</sup>); 1184 cm<sup>-1</sup> (B-O); 1150 cm<sup>-1</sup> (C-O de éter cíclico), 1030 cm<sup>-1</sup> (B-O), 756 cm<sup>-1</sup> (C-H).

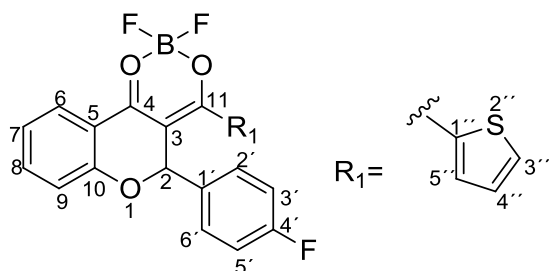
**RMN <sup>1</sup>H ppm (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 72): 6,72-6,73 (m; 1H, H<sub>9</sub>); 6,95-7,02 (m; 3H; H<sub>7</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>); 7,06-7,10 (m, 1H, H<sub>4''</sub>); 7,26 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 7,39-7,42 (m; 2H; H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>); 7,53-7,57 (m, 1H, H<sub>5''</sub>); 7,72-7,73 (m; 2H; H<sub>6</sub> e H<sub>8</sub>); 8,03 (dd;  $J_{1-2} = 8,00 \text{ Hz}$ ;  $J_{1-3} = 1,6 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>3''</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C ppm (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** (Figura 73): 73,5 (C<sub>2</sub>); 102,2 (C<sub>3</sub>), 114 (C<sub>9</sub>); 115,8 e 115,6 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>;  $J_{C-F} = 8 \text{ Hz}$ ); 117,5 (C<sub>5</sub>); 118,3 (C<sub>7</sub>); 122,6 (C<sub>4''</sub>); 124,4 (C<sub>8</sub> ou C<sub>6</sub>); 127,7 (C<sub>3''</sub>); 129,1 e 129,2 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>,  $J_{C-F} = 22 \text{ Hz}$ ); 134,5 (C<sub>1'</sub>,  $J_{C-F} = 3 \text{ Hz}$ ); 138,7 (C<sub>1''</sub>, C<sub>5''</sub>); 149,8 (C<sub>6</sub> ou C<sub>8</sub>); 159,1 (C<sub>10</sub>); 161,6 (C<sub>4</sub> ou C<sub>11</sub>); 164,1 e 165,9 (C<sub>4'</sub>,  $J_{C-F} = 181 \text{ Hz}$ ); 176,6 (C<sub>11</sub> ou C<sub>4</sub>).

**Propriedades óticas:** **CHCl<sub>3</sub>**  $\lambda_{\text{abs}} = 432 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 167,700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 495 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,3492$ .  $\tau = 4,88 \pm 0,04 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,071 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,133 \text{ ns}^{-1}$ . **CH<sub>3</sub>CN**  $\lambda_{\text{abs}} = 430 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 105,440 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 507 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,34243$ .  $\tau = 5,89 \pm 0,04 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,058 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,111 \text{ ns}^{-1}$ . **THF**:  $\lambda_{\text{abs}} = 431 \text{ nm}$ .  $\epsilon = 255,730 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 491 \text{ nm}$ .  $\Phi = 0,09793$ .  $\tau = 4,88 \pm 0,03 \text{ ns}$ .  $K_r = 0,020 \text{ ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,184 \text{ ns}^{-1}$ .



#### 4.2.8 Caracterização de 2,2-difluoro-5-(4-fluorofenil)-4-(tiofen-2-oi)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (61)



**Reagentes:** Composto 52 (0,95 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (7,61 mmol). **Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{FSO}_3 \cdot \text{BF}_2$ . **Massa Molar:** 400,18 g/mol. **Rendimento:** 67 %. **Aspecto físico:** sólido amarelo. **Rf:** 0,60 (30%  $\text{CHCl}_3$ /hexano). **Revelador:** Luz UV

365 nm.

**IV ( $\text{cm}^{-1}$ )** (Figura 74): 2920  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de aromáticos); 1608, 1587  $\text{cm}^{-1}$  (C=O 1,3-dicetona), 1487-1476  $\text{cm}^{-1}$  (C=C enólico); 1450-1354  $\text{cm}^{-1}$  (C=C,  $\text{sp}^2$ ); 1354-1218 ( $\text{H-C}=\text{C}$   $\text{sp}^2$ ); 1184  $\text{cm}^{-1}$  (B-O); 1147  $\text{cm}^{-1}$  (C-O de éter ciclico), 1030  $\text{cm}^{-1}$  (B-O), 756  $\text{cm}^{-1}$  (C-H).

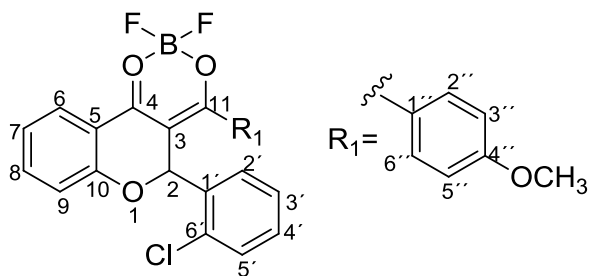
**RMN  $^1\text{H}$  ppm (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 75): 6,83 (s, 1H, H2); 6,94 (d;  $J=8$  Hz ;1H, H9); 7,04-7,11 (m; 3H; H7, H2', H6'); 7,18-7,20 (m; 1H, H4''); 7,47-7,61 (m; 4H; H6, H8, H3', H5'); 7,88 (dd; 1H;  $J_{1-2}=4,8$  Hz;  $J_{1-3}=1,2$  Hz, H5''); 8,03 (dd; 1H;  $J_{1-3}=1,6$ ,  $J_{1-2}=8,00$  Hz; H3').

**RMN  $^{13}\text{C}$  ppm (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 76):  $\delta = 74,7$  (C2); 102,4 (C3); 115,6 (C9); 116, 116,3 (C2', C6';  $J_{\text{C-F}} = 8,0$  Hz); 117,5 (C5); 118,2 (C7); 122,8 (C4''); 127,7 (C3''); 129,2 (C6 ou C8); 129,6, 129,7 (C3', C5'  $J_{\text{C-F}} = 21,8$  Hz); 132,9 (C1',  $J_{\text{C-F}} = 3,2$  Hz); 136,2 (C5'); 137,2 (C1''); 138,6 (C6 ou C8); 158,4 (C10); 161,9 e 164,4 (C4',  $J_{\text{C-F}} = 248$  Hz); 172,4 (C4 ou C11); 176,1 (C11 ou C4).

**RMN  $^{19}\text{F}$  ppm (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = -112, 51$  ppm (C-F), -141,39 e -143,66 ppm (B-F).

**Propriedades óticas:**  $\text{CHCl}_3$   $\lambda_{\text{abs}} = 429$  nm.  $\epsilon = 22,020$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 496$  nm.  $\Phi = 0,30428$ .  $t = 4,15 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,073$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,167$ .  $\text{ns}^{-1}$ .  $\text{CH}_3\text{CN}$   $\lambda_{\text{abs}} = 428$  nm.  $\epsilon = 60,170$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 512$  nm.  $\Phi = 0,32155$ .  $t = 5,32 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,060$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,127$ .  $\text{ns}^{-1}$ . **THF:**  $\lambda_{\text{abs}} = 429$  nm.  $\epsilon = 260,260$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 496$  nm.  $\Phi = 0,10864$ .  $t = 4,28 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,025$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,208$   $\text{ns}^{-1}$ .

#### 4.2.9 Caracterização de 5-(2-cloro-fenil)-2,2-difluoro-4-(4-metoxifenil)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (62)



**Reagentes:** Composto 53 (0,46 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (3,62 mmol); **Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{BF}_4$  **Massa Molar:** 440,5  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  **Rendimento:** 56 % **Aspecto físico:** óleo verde. **Rf:** 0,60

(30%  $\text{CHCl}_3$ /hexano) **Revelador:** Luz UV 365 nm.

**IV ( $\text{cm}^{-1}$ )** (Figura 77): 3010  $\text{cm}^{-1}$  (C-H  $\text{sp}^3$ ); 2960  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de aromáticos); 1603, 1588  $\text{cm}^{-1}$  (C=O 1,3-dicetona); 1488-1477  $\text{cm}^{-1}$  (C=C enólico); 1450  $\text{cm}^{-1}$  (C=C  $\text{sp}^2$ ); 1358-1308  $\text{cm}^{-1}$  (C-H  $\text{sp}^3$ , 1263-1218  $\text{cm}^{-1}$  (H-C=C aromático); 1170  $\text{cm}^{-1}$  (B-O), 1149  $\text{cm}^{-1}$  (C-O eter); 1026  $\text{cm}^{-1}$  (B-F), 836-754  $\text{cm}^{-1}$  (C-H).

**RMN  $^1\text{H}$  ppm (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 78):  $\delta$  = 3,87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,85 (d; 1H,  $J_{\text{orto}} = 12$  Hz, H9); 6,91-6,96 (m; 3H; H2, H3'', H5''); 7,05-7,09 (m, 1H, H7); 7,19-7,22 (m; 1H; H3'); 7,30-7,37 (m, 2H, H8, H5'); 7,46-7,55 (m; 4H; H2', H4', H2'', H6''); 8,07 (dd; 1H;  $J_{\text{orto}} = 8,00$  Hz;  $J_{\text{meta}} = 1,6$  Hz, H6).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ppm (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** (Figura 79): 55,7 ( $\text{OCH}_3$ ); 73,1 (C2); 102,5 (C3); 114,5 (C3'', C5''); 117,3 (C5); 118,2 (C9); 122,6 (C7); 127,3 (C3'), 127,5 (C6), 128,9 (C8 ou C5'), 130,8 (C5' ou C8), 131,1 (C2'); 131,8 (C2'', C6''); 134,3 (C6'), 135 (C4'), 138,6 (C1', C1''), 158,2 (C10); 164,3 (C4''); 176 (C4 ou C11); 181,2 (C11 ou C4).

**Propriedades óticas:**  $\text{CHCl}_3$   $\lambda_{\text{abs}} = 422$  nm.  $\epsilon = 161,860$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 487$  nm.  $\Phi = 0,27644$ .  $\tau = 3,69 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,074$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,196$   $\text{ns}^{-1}$ .  $\text{CH}_3\text{CN}$   $\lambda_{\text{abs}} = 418$  nm.  $\epsilon = 136,600$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 496$  nm.  $\Phi = 0,47881$ .  $\tau = 4,44 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,107$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,117$   $\text{ns}^{-1}$ .  $\text{THF}$ :  $\lambda_{\text{abs}} = 429$  nm.  $\epsilon = 253,620$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{em}} = 483$  nm.  $\Phi = 0,24643$ .  $\tau = 3,98 \pm 0,03$  ns.  $K_r = 0,061$   $\text{ns}^{-1}$ .  $K_{nr} = 0,189$   $\text{ns}^{-1}$ .

#### 4.3 Estudo de estabilidade do 2,2-difluoro-5-fenil-4-(tiofen-2-ol)-2,5-dihidro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-c]cromen-1-ium-2-uide (58) na presença de nucleófilos.

**Procedimento experimental:** Em um tubo de Schlenk foram adicionados 0,34 mmol do composto 58 e 6 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sob agitação constante a 60°C por 72 h. Após o tempo de reação, foram adicionados 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . O sólido (cor branco) obtido foi filtrado e purificado por cromatografia de coluna empregando-se a mistura de solvente acetato de etila: hexano na proporção 10:90.

#### 4.4 Difração de raios X por monocristal do composto 58

Os monocristais do composto 58 foram obtidos por recristalização envolvendo a evaporação lenta de uma solução de 58 em clorofórmio à temperatura ambiente. As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, com microfonte de radiação X de cobre ( $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ). A estrutura cristalina foi resolvida usando os métodos diretos, com o programa SHELXS-97 e o modelo refinado (mínimos quadrados de matriz completa) em  $F^2$  usando o programa SHELXL-97. Os principais parâmetros cristalográficos e os dados do refinamento estrutural estão representados na Tabela 8. O programa Mercury 4.0 foi usado para analisar e elaborar representações gráficas da estrutura de 58 (39). Os parâmetros intramoleculares e valores médios das ligações C-C, C=C, C-O e C=O foram obtidos utilizando o programa MOGUL (40).

**Tabela 8.** Resumo dos dados cristalográficos e de refinamento para o composto 58.

<b>Fórmula empírica</b>	$C_{20}H_{13}BF_2O_3S$
<b>Massa molar (g/mol)</b>	382,17
<b>Temperatura (K)</b>	298(2) K
<b>Ângulo de ligação (Å)</b>	1,54184 Å
<b>Sistema do cristal</b>	Monoclinico
<b>Grupo espacial</b>	$P2_1/c$
<b>Dimensões de célula unitária</b>	$a = 10,1117(5) \text{ \AA}$ $b = 18,9112(6) \text{ \AA}; \beta = 117,599(6)^\circ$ $c = 10,1323(5) \text{ \AA}$
<b>Volumem</b>	$1717,07(16) \text{ \AA}^3$
<b>Z</b>	4
<b>Densidade calculada</b>	$1,478 \text{ mg/m}^3$
<b>Coefficiente de absorção</b>	$2,033 \text{ mm}^{-1}$
<b>F(000)</b>	784
<b>Tamanho do cristal</b>	$0,23 \times 0,11 \times 0,10 \text{ mm}^3$

---

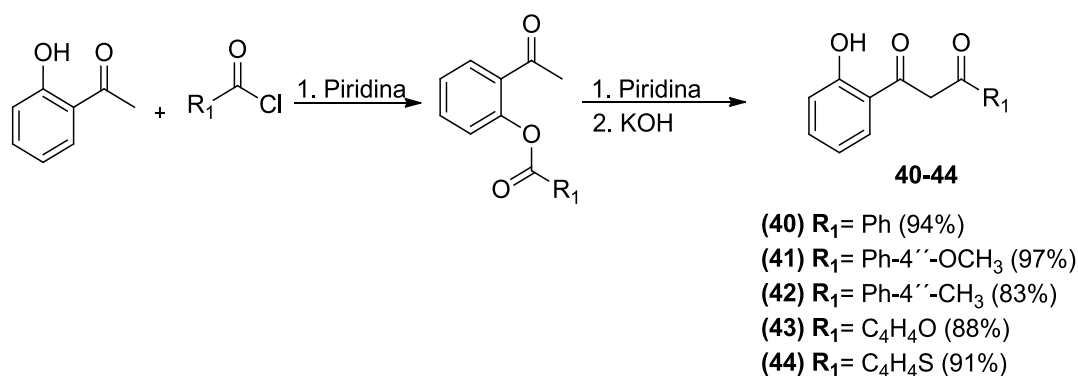
<b>Faixa Theta para coleta de dados</b>	4.677 to 87.018°.
<b>Intervalos de índice</b>	-12≤h≤13, -23≤k≤22, -13≤l≤12
<b>Reflexões coletadas</b>	22177
<b>Reflexões independentes</b>	3526 [R(int) = 0.1595]
<b>Completude para teta= 67,684°</b>	99,9 %
<b>Dados / restrições / parâmetros</b>	3526 / 0 / 302
<b>Qualidade do ajuste em F2</b>	1,095
<b>Final R indices [<math>l &gt; 2\sigma(l)</math>]</b>	R1 = 0,0689, wR2 = 0,1871
<b>Índices R (todos os dados)</b>	R1 = 0,0868, wR2 = 0,2190
<b>Coefficiente de extinção</b>	0,0017(4)
<b>Maior diff. pico e buraco</b>	0,250 and -0,329 e.Å <sup>-3</sup>

---

## 5. Resultados

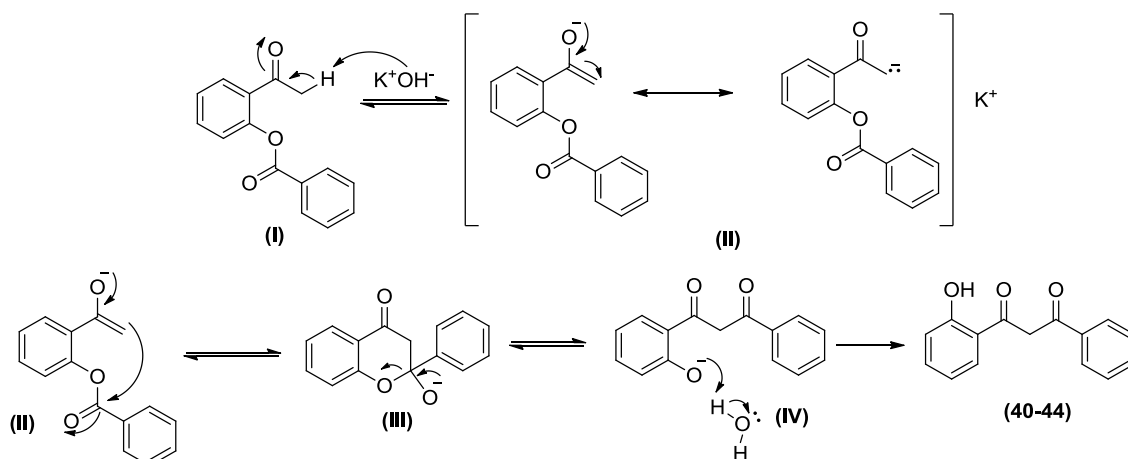
### 5.1 Síntese de $\beta$ -dicetonas

As  $\beta$ -dicetonas sintetizadas (40-44) foram obtidas através de uma esterificação na primeira etapa e de um rearranjo estrutural do tipo Baker-Vankaterraram na segunda etapa (Esquema 7).



**Esquema 7.** Estratègia sintètica para a obtenção de  $\beta$ -dicetonas

O mecanismo de reação para formação das  $\beta$ -dicetonas envolve a formação de um éster, na primeira etapa, que participa de uma condensação de Claisen intramolecular, na segunda etapa, seguida por um rearranjo estrutural do tipo Baker-Vankaterraram. Os compostos ésteres obtidos na primeira etapa foram todos sólidos brancos. A formação das  $\beta$ -dicetonas, na segunda etapa era facilmente identificável de forma qualitativa devido à notável mudança de cor (do cor branco (éster) para o amarelo ( $\beta$ -dicetonas)). Uma proposta simplificada do mecanismo de formação das  $\beta$ -dicetonas está representada na (Esquema 8). O éster I na presença de hidróxido de potássio (KOH) e piridina permite formar o íon enolato (II) o qual é estabilizado por ressonância. O íon enolato (II) promove o ataque intramolecular ao carbono da carbonila do éster (III) e leva a um rearranjo estrutural do tipo Baker Venkataraman, formando finalmente a  $\beta$ -dicetona (V) (Esquema 9).

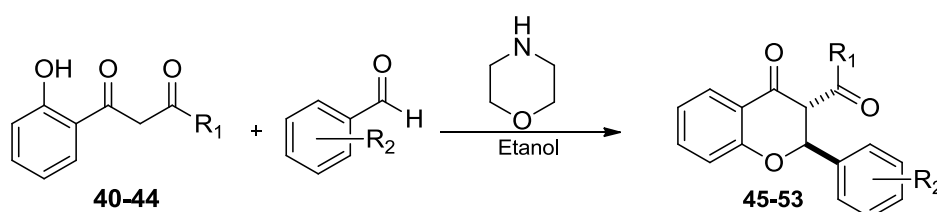


Esquema 8. Mecanismo de reação na formação das  $\beta$ -dicetonas 40-44.

Todos as  $\beta$ -dicetonas obtidas neste trabalho já estão relatadas na literatura e a obtenção destas foi confirmada por comparação de seus dados físicos espectroscópicos com dados relatados na literatura (38). Os espectros de RMN das  $\beta$ -dicetonas foram obtidos, porém, não foram incluídos nos anexos deste trabalho, uma vez que são intermediários com estruturas bem descritas na literatura (38).

## 5.2 Síntese de flavanonas 45-53

As flavanonas **45-53** foram sintetizadas *via* domínio Aldol-Oxi entre as  $\beta$ -dicetonas e os benzaldeídos substituídos na presença de morfolina e etanol (Esquema 9).

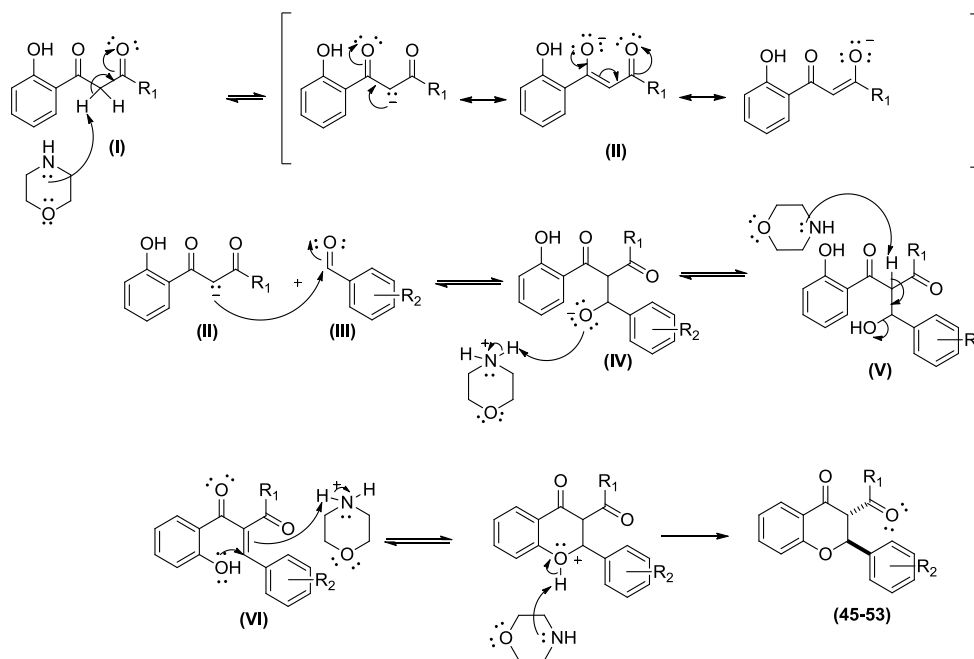


Esquema 9. Reação geral das flavanonas

Flavanona	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	%R	P. fusão (°C)
45	Ph	Ph	59	142-144
46	Ph-4''-OCH <sub>3</sub>	Ph	62	160-162
47	Ph-4''-CH <sub>3</sub>	Ph	80	167-168
48	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	Ph	95	175-176
49	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	Ph	76	118-120

50	Ph-4''-CH <sub>3</sub>	2'-Cl	97	175-176
51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-F	68	171-172
52	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	4'-F	46	144-146
53	Ph-4''-OCH <sub>3</sub>	2'-Cl	79	173-175

O mecanismo de reação proposto (Esquema 10) acontece inicialmente com a formação do íon enolato (II), quando a morfolina atua como base abstraindo um dos dois hidrogênios  $\alpha$  da  $\beta$ -dicetona (I). O íon enolato promove a formação de um intermediário (IV) após atacar o carbono da carbonila do aldeído (III). A morfolina tem a capacidade de abstrair o outro hidrogênio  $\alpha$  formando assim uma dupla ligação (V). O fechamento do anel (VI) se dá pela adição conjugada da hidroxila fenólica à dupla ligação em uma reação oxi-Michael intramolecular e levando assim à formação de 3-benzoil-flavanona (45-53).



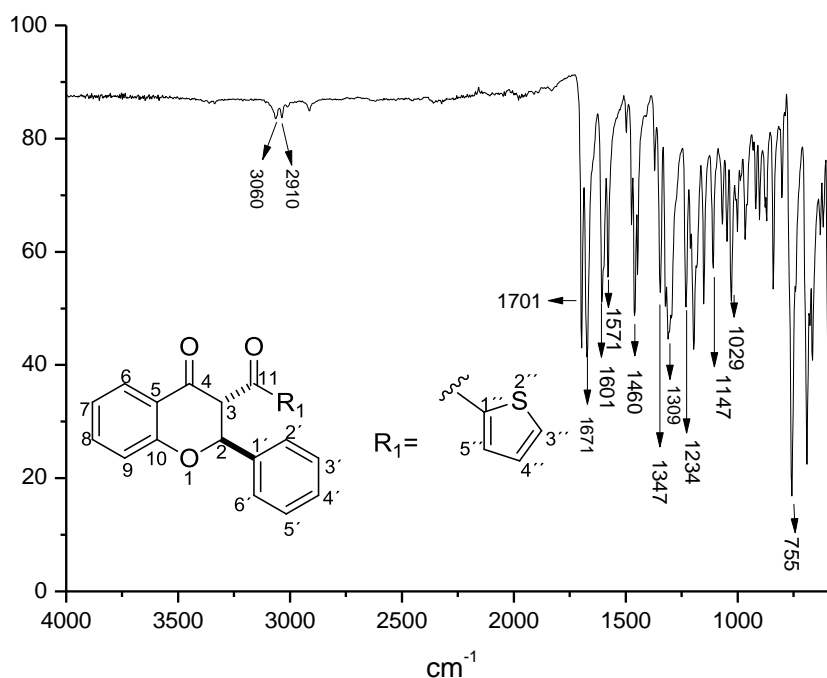
**Esquema 10.** Mecanismo de síntese das flavanonas

As flavanonas obtidas foram purificadas por recristalização utilizando como solvente etanol. Os rendimentos obtidos encontram-se na faixa de 59-95% e os pontos de fusão de cada flavanona estão relatados na dissertação da Msc. Gabriela Diogo, ex-aluna do Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (38).

A obtenção de todas as flavanonas sintetizadas foram confirmadas pelas técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e de Ressonância Magnética Nuclear

de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . As atribuições de sinais para esses compostos **45-48** e **50 51** e **53** estão descritas na dissertação da Msc. Gabriela Diogo (38). Porém, a molécula **49** e **51** são flavanonas inéditas, sendo caracterizada no presente trabalho pelas técnicas espectroscópicas já relatadas. Baseados no trabalho feito pelos pesquisadores foi determinado a partir dos valores das constantes de acoplamento ( $J_{3-2} = 12$  Hz) dos hidrogênios H2 e H3 dos espectros de RMN- $^1\text{H}$  que a flavanona obtida corresponde ao isômero *trans*.

No espectro de absorção na região do IV para o composto **49** (Figura 19), observou-se em  $3060\text{ cm}^{-1}$  uma banda de estiramento da ligação C-H dos anéis aromáticos. As duas bandas de absorção em  $1671$  e  $1701\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação C=O de cetona conjugadas. As bandas de absorção em  $1234$  e  $1029\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação C-O de éter aromático. A banda de absorção em  $2910\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C-H de carbono  $\text{sp}^3$  e, por fim, as bandas  $1347, 1460, 1571$  e  $1601\text{ cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos da ligação C=C dos anéis aromáticos.



**Figura 19.** Espectro de absorção do composto **49** na região do infravermelho (Via ATR)

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **49** (Figura 20) pode-se desatacar dois dupletos referentes ao H3 e H2, com deslocamentos químicos em torno de 4,94 e 5,99 ppm, respectivamente. Os demais sinais são referentes aos hidrogênios aromáticos, sendo dois multipletos com deslocamentos químicos na faixa de 7,07-7,13 ppm,



referente aos hidrogênios H7, H9 e H4''. O segundo multiplete na faixa de 7,32-7,65 ppm foi atribuído aos hidrogênios H2', H3', H4', H5', H6', H3'', H5'' e H8. O duplo duplete em 7,98 ppm corresponde ao hidrogênio H6.

Os sinais presentes no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **49** (Figura 21) com  $\delta$  igual a 189,1 ppm e 187,6 ppm são referentes às carbonilas C11 ou C4. A atribuição dos sinais presentes no espectro de  $^{13}\text{C}$  mostraram a presença de quatro carbonos quaternários em  $\delta$  igual a 121,9, 136,8, 144,8 e 161,2 ppm referentes aos carbonos C5, C1', C1'' e C10, respectivamente. Os sinais referentes aos carbonos metínicos C3 e C2 aparecem em  $\delta$  igual a 102,51 e 75,31 ppm respectivamente.

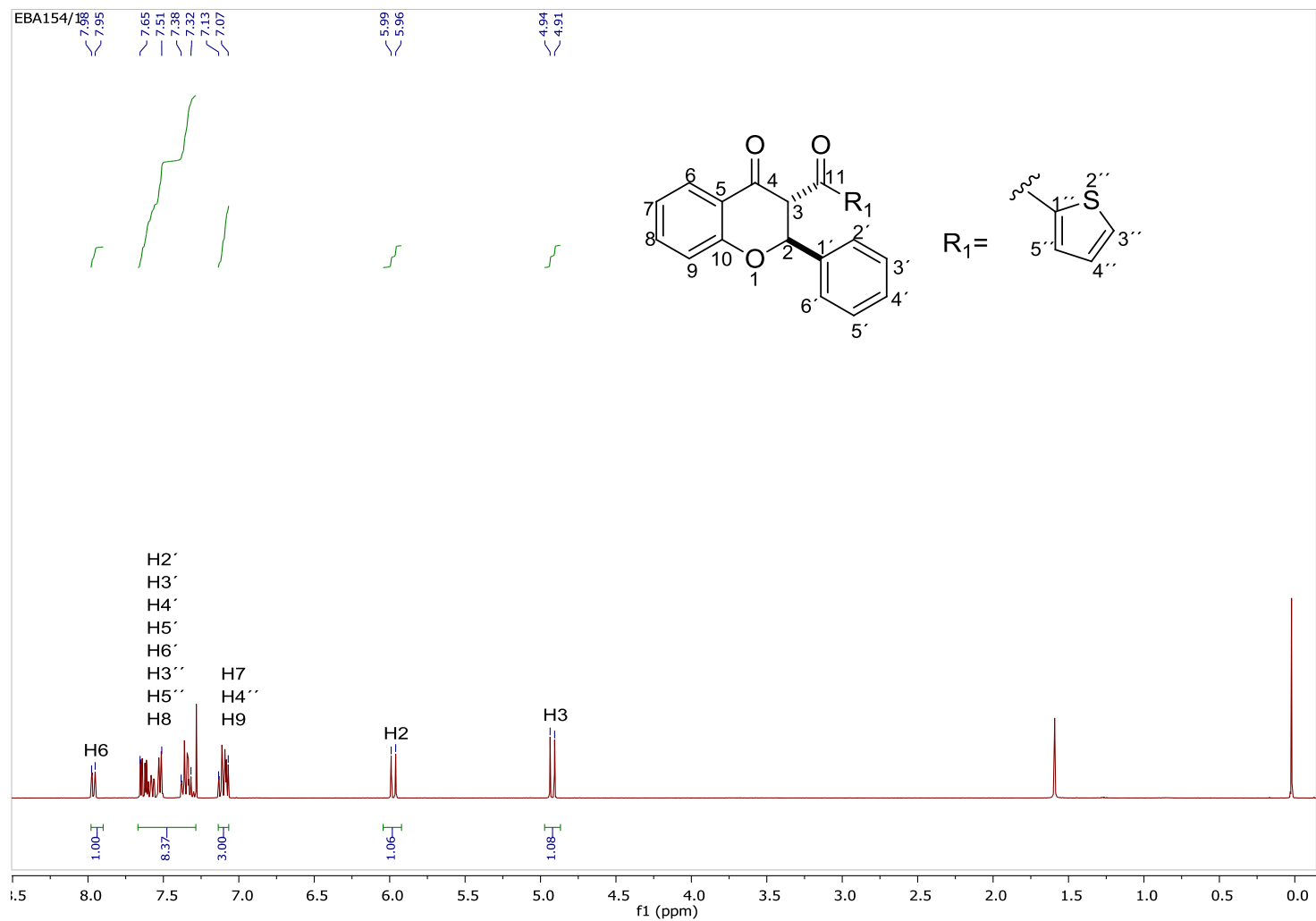


Figura 20. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **49** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

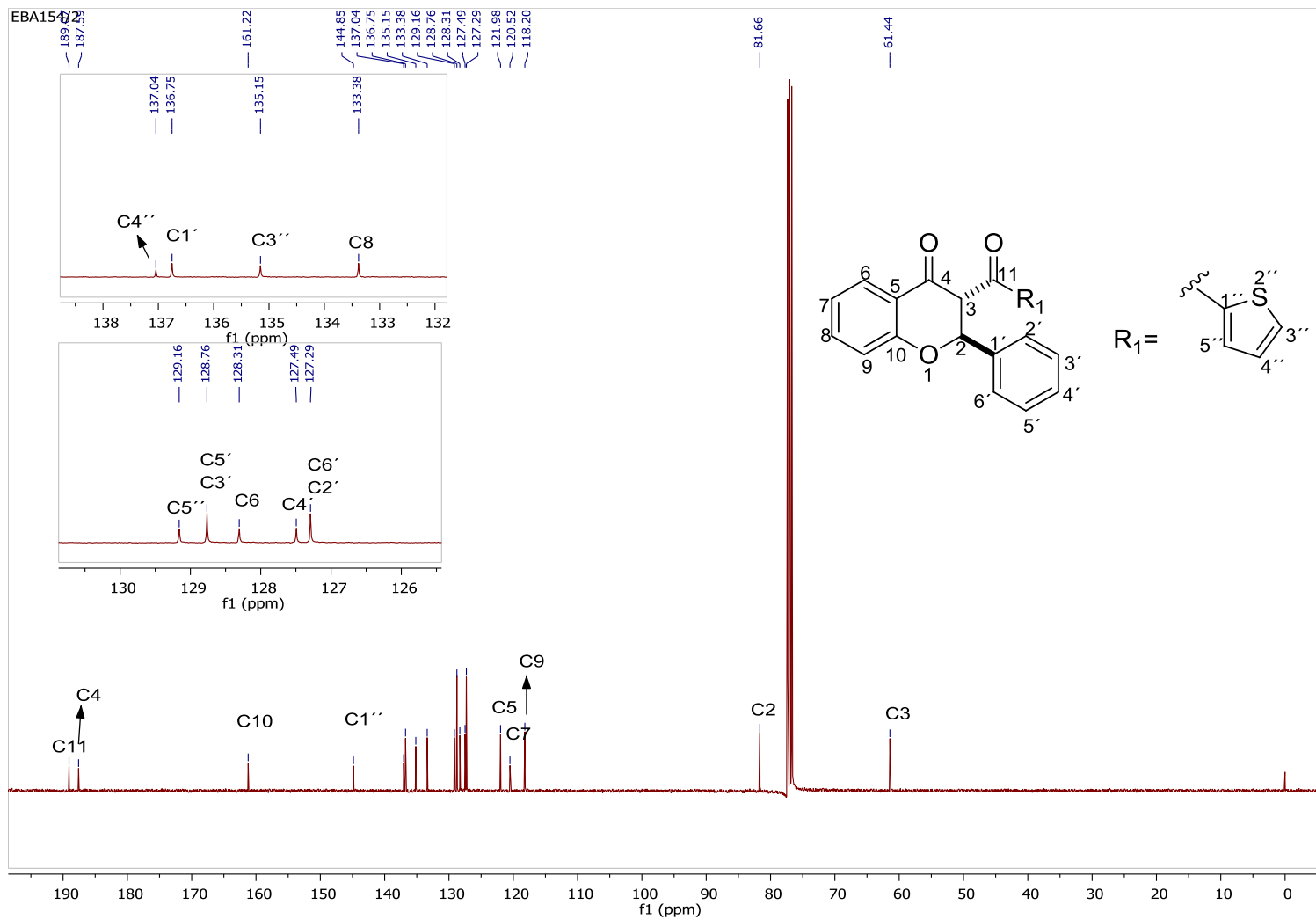
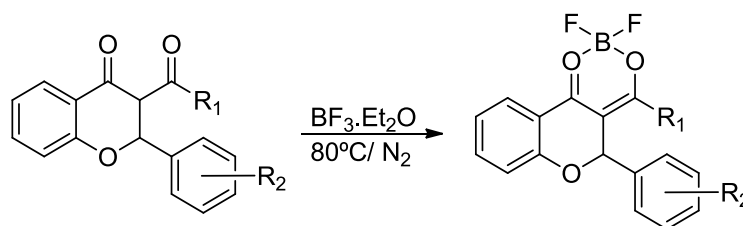


Figura 21. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto **49** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

### 5.3 Síntese de difluoroboro-flavanonas

As difluoroboro-flavanonas **54-62** foram sintetizadas por meio de uma reação entre as flavanonas **45-53** e  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . A metodologia foi otimizada até obter uma reação final que forneça melhores rendimentos possíveis (Esquema 7). O processo de otimização pode se observar na Tabela 9.



Esquema 11. Reação geral para obtenção das difluoroboro-flavanonas (54-63)

Tabela 9. Otimização da metodologia sintética

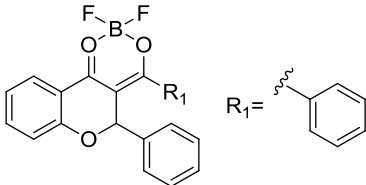
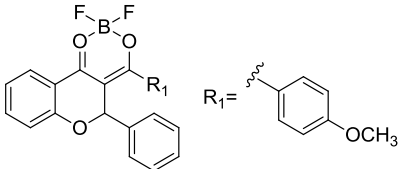
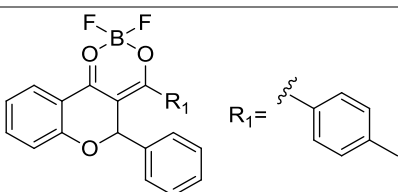
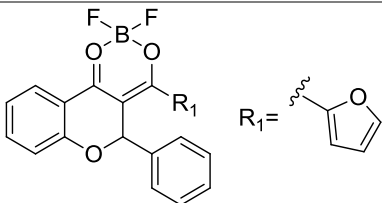
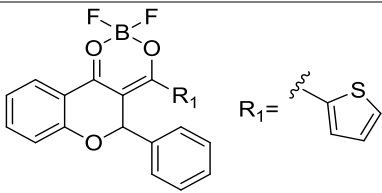
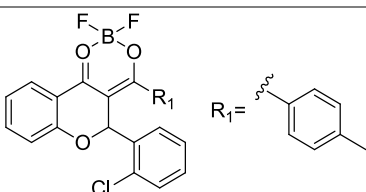
Solvente	Temperatura	Quantidade Flavanona	Quantidade $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	Tempo de reação	Rend %
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$					
10 mL	t.a	0,5 eq	1 eq	2 h	27
5 mL	30 °C	0,5 eq	1,5 eq	8 h	31
Sem solvente	60 °C	1 eq	5 eq	12 h	59
Sem solvente	80 °C	1 eq	8 eq	12 h	75
Sem solvente	80 °C	1 eq	8 eq	24 h	78

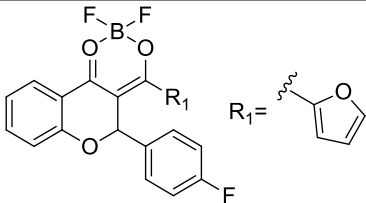
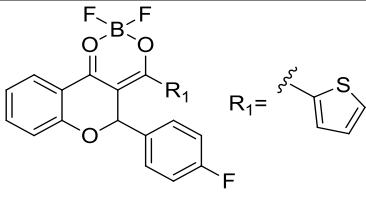
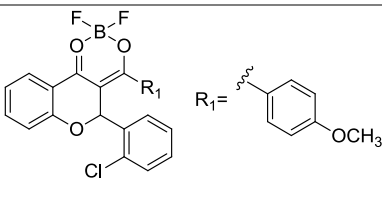
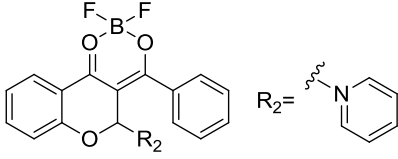
Inicialmente a metodologia para a síntese dos compostos **54-62** foi realizada empregando-se temperatura ambiente e 2 h de reação, obtendo o rendimento de 27 %. Visando melhorar esta metodologia, foram realizadas uma série de mudanças como, por exemplo, o aumento da temperatura desde a temperatura ambiente até  $80^\circ\text{C}$ , o tempo de reação e a quantidade dos reagentes, o que permitiu não só aumentar o rendimento da reação mas também eliminar o uso de solvente (78 %).

Uma vez otimizado o método, deu-se início ao processo de síntese das moléculas com grupamentos diferentes no intuito de investigar como a presença destes influenciará suas propriedades foto-físicas. Os rendimentos obtidos encontram-se na faixa de 53-75% e se encontram relatados na Tabela 10. Por outro lado, só os

compostos **57**, **60** e **61** foram sólidos, portanto, seus pontos de fusão estão descritos na Tabela 11.

**Tabela 10.** Rendimento das difluoroboro-flavanonas

Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Produto	Rendimento %
<b>54</b>	Ph	H		75
<b>55</b>	4''-OCH <sub>3</sub> -Ph	H		57
<b>56</b>	4''-CH <sub>3</sub> -Ph	H		61
<b>57</b>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	H		54
<b>58</b>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	H		87
<b>59</b>	4''-CH <sub>3</sub> -Ph	Cl		55

60	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	F		89
61	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	F		67
62	4''- OCH <sub>3</sub> - Ph	Cl		56
63	Ph	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N		Não formou

**Tabela 11.** Pontos de fusão dos compostos **58**, **60** e **61**.

Composto	Ponto de fusão (°C)
58	188-190
60	165-167
61	172-174

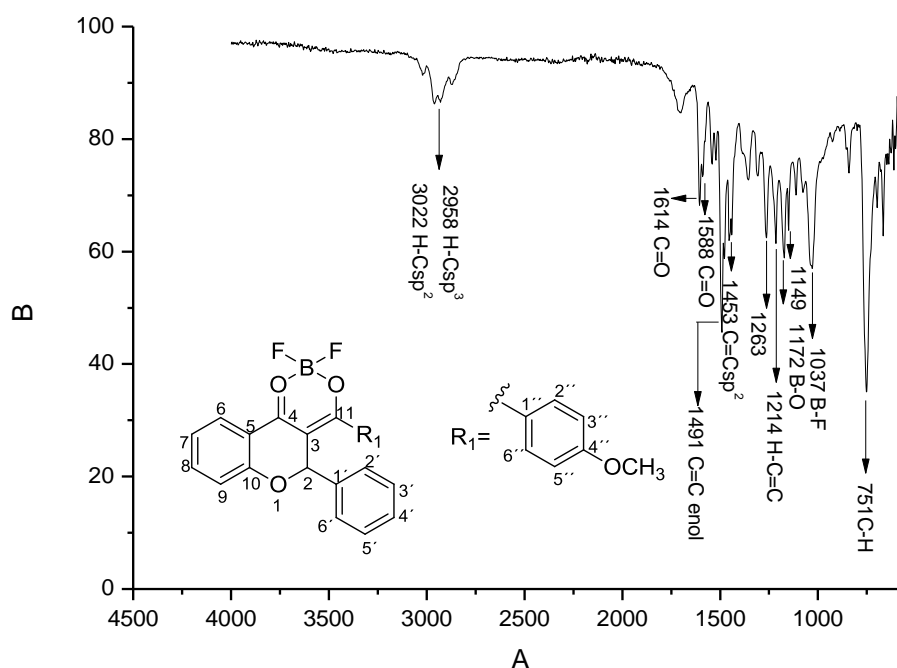
### Caracterização espectroscópica das difluoroboro-flavanonas 54-62

Todos os derivados das difluoroboro-flavanonas sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. A similaridade estrutural dos derivados das difluoroboro-flavanonas resultou em um padrão de multiplicidade e deslocamento dos sinais de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C nos espectros de RMN para todos os derivados sintetizados (54-62). Dessa forma, só serão discutidas apenas as atribuições dos sinais de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C para o composto **55**, como um exemplo para a discussão das principais

características espectroscópicas. As atribuições de sinais para os demais compostos **54-62** estão descritas na metodologia desse trabalho.

Os espectros de absorção na região do IV apresentaram várias bandas fracas na faixa de 3100-2900  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento para C-H saturado e C-H insaturado. Na faixa de 1650 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros apresentaram bandas marcantes. As fortes bandas de absorção nas regiões de 1600-1540  $\text{cm}^{-1}$  e 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  pertencem às vibrações de estiramento C=O e C=C enólico. Estes resultados indicaram que uma das ligações C=O nos derivados de difluoroboro-flavanona foi observada com intensidade fraca devido à formação de complexos de boro que resultam na extração da densidade eletrônica do anel quelato por átomos de flúor, e a frequência de vibração da ligação C=O diminuiu. As fortes absorções dos complexos de boro na região de 1180-1170  $\text{cm}^{-1}$  foram devidas às vibrações de estiramento B-O e as da região de 1030-1050  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de estiramento B-F (18), (31).

No espectro de absorção na região do IV do composto 55 (Figura 22) as bandas de absorção referentes ao estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos foram detectadas em 3022  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção em 2958  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  do grupo metoxila. As bandas de absorção em 1614 e 1588  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento das ligações C=O da dicetona 1,3. A banda de absorção em 1491-1478  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C=C enólico. As bandas em 1453-1441  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação C=C do anel aromático. As bandas de absorção em 1263-1214  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos de vibração de deformação das ligações H-C=C. A banda de absorção em 1214  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-O do grupo metoxila. A banda de absorção em 1149  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração C-O do éter. A banda de absorção em 1172  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação B-O (18). E as bandas de absorção em 1037 e 751  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento das ligações B-F e C-H respectivamente (31).



**Figura 22.** Espectro de absorção do composto 55 na região do Infravermelho (Via ATR)

Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  de todos os compostos **54-62** destaca-se como um dos principais sinais um simpleto localizado em aproximadamente 6,60 ppm que corresponde ao hidrogênio H2. Esse sinal marca a diferença entre os produtos obtidos e os materiais de partida correspondentes. Observa-se também a ausência dos dupletos presentes nas flavanonas de partida localizados em 4,90 e 5,90 ppm correspondentes aos hidrogênios H2 e H3 das flavanonas.

Os compostos **54, 55, 56, 59 e 62** possuem estruturas químicas similares e, portanto, espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  similares. Sendo assim, serão discutidas a seguir as atribuições dos espectros de RMN para o composto **55**, como um exemplo. As atribuições de sinais para os demais compostos estão descritas na metodologia desse trabalho.

As atribuições dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto **55** foram realizadas com o auxílio de COSY (Figura 23 e 25). No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 23), do composto 55 pode-se observar um simpleto referente ao hidrogênio H2 com um deslocamento químico em 6,62 ppm e um multipletto referente aos hidrogênios H9, H3'' e H5'' com deslocamento entre 6,94-6,97 ppm. Observou-se um tripleto referente ao hidrogênio H7 com deslocamento químico em torno de 7,06 ppm. Os sinais dos multiplettos localizados entre 7,32-7,54 ppm são referentes aos hidrogênios aromáticos H8, H2', H3', H4', H5', H6'. O multipletto em 7,66-7,68 ppm é referente aos H2'' e H6''.



E finalmente o duplo duplete com deslocamento químico em 8,03 ppm refere-se ao hidrogênio H6.

A análise do espectro bidimensional COSY do composto **55** (Figura 25) permitiu correlacionar os sinais de hidrogênios e fazer uma atribuição apropriada para cada hidrogênio por meio do acoplamento entre os mesmos. Por meio da correlação H-H no espectro COSY foi possível determinar o acoplamento entre os prótons H3'' e H2'', H5'' e H6''. Também foi observada a correlação entre os hidrogênios H6 e H7.

Na caracterização do composto **55** por RMN de  $^{13}\text{C}$ , observam-se os sinais referentes às carbonilas complexadas ao  $\text{BF}_2$  com deslocamento igual a 181,0 ppm e 176,2 ppm para C11 ou C4. Os sinais dos carbonos em deslocamento igual a 103,6, 118,2, 138,3, 138,5, 158,7 e 164,1 ppm são referentes aos carbonos C3, C9, C1', C1'', C10, e C4'', respectivamente. O sinal referente ao carbono metilênico C2 aparece em 75,55 ppm (Figura 24).

O espectro bidimensional HSQC do composto **55** (Figura 26) auxiliou nas atribuições de alguns sinais de  $^{13}\text{C}$  por meio da correlação entre alguns dos sinais de  $^1\text{H}$ , já atribuídos, com os sinais de  $^{13}\text{C}$ . Observou-se a correlação entre os prótons e carbonos H2 e C2, H3'', H5'' e C3'', C5'', H5 e C5, H2'', H6'' e C2'', C6'', H6 e C6.

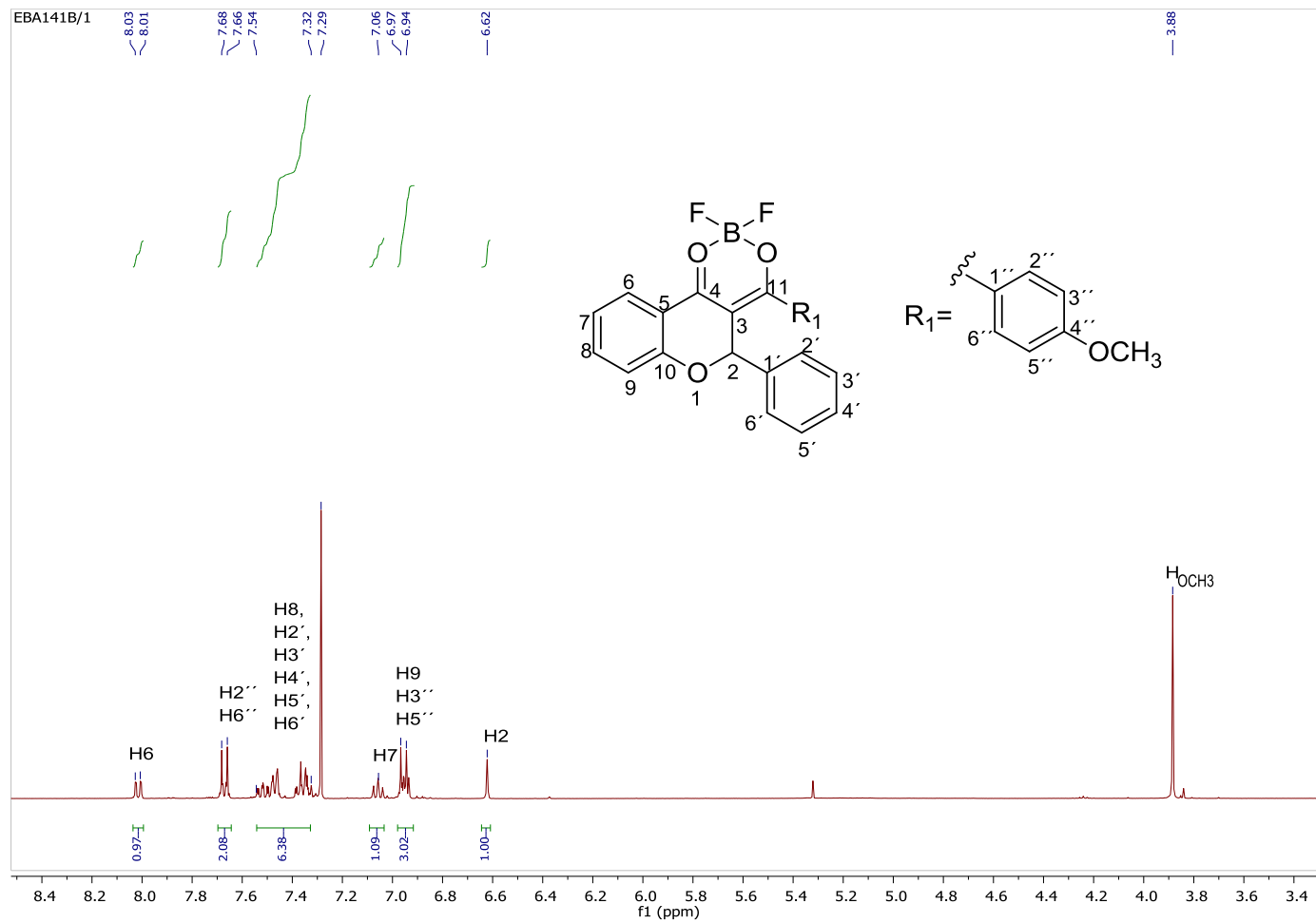


Figura 23. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 55 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

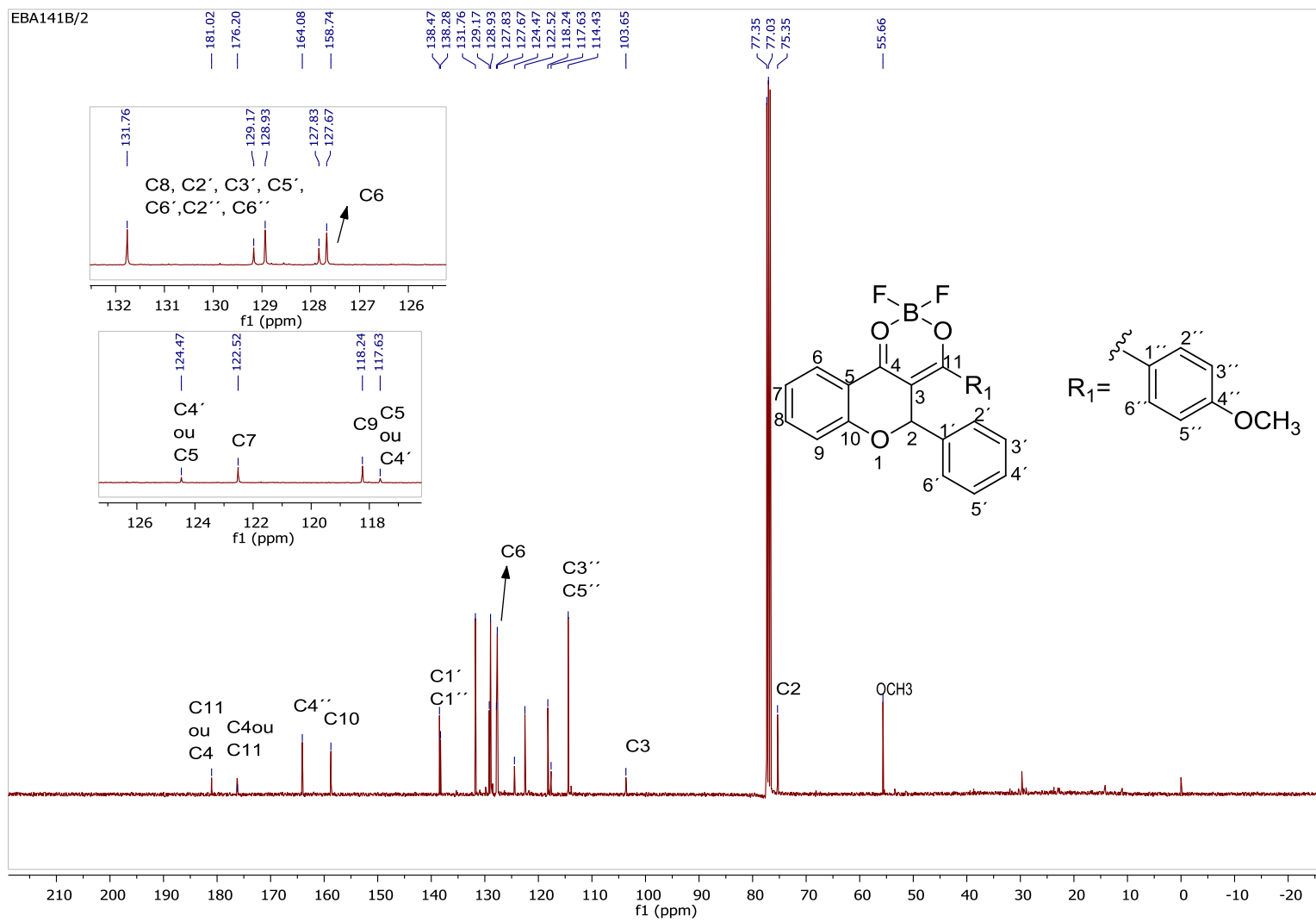


Figura 24. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 55 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

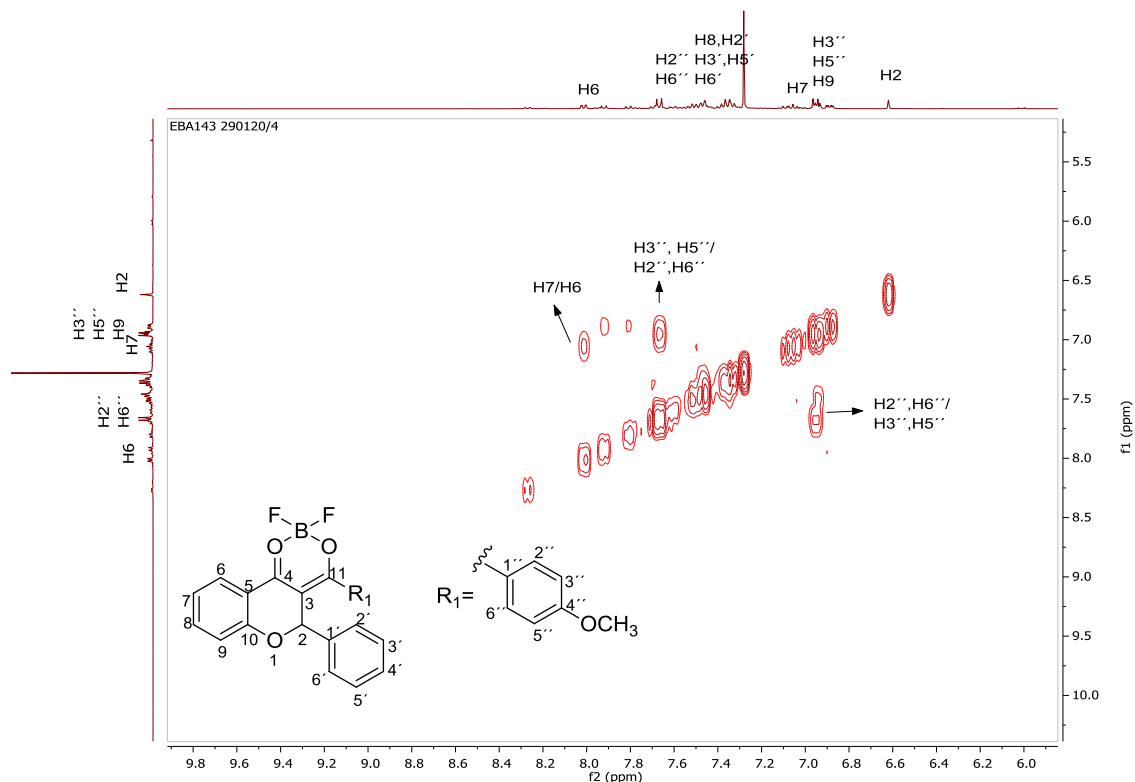


Figura 25. Expansão do espectro bidimensional COSY do composto **55** em CDCl<sub>3</sub>

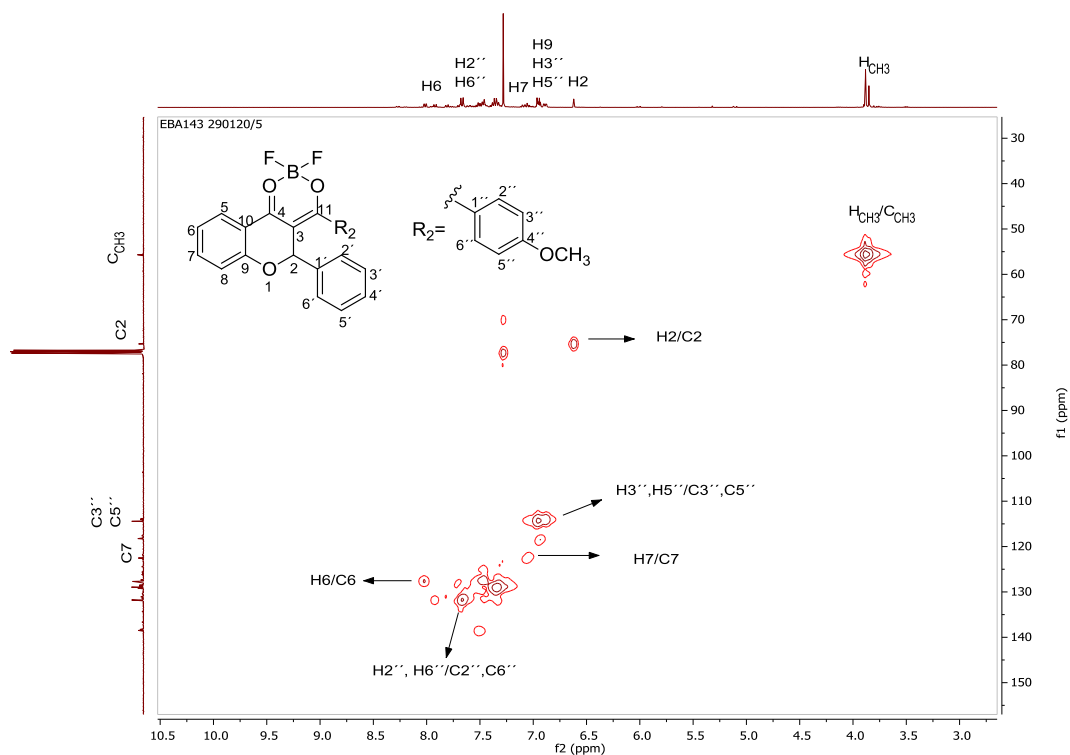


Figura 26. Expansão do espectro bidimensional HSQC do composto **55** em CDCl<sub>3</sub>

Também foram sintetizadas um conjunto de derivados de difluoroboro-flavanonas contendo anéis de cinco membros na posição R<sub>2</sub> (**57**, **58**, **60**, **61**). Devido à presença

deste tipo de anel, os espectros de RMN apresentaram algumas mudanças, em comparação aos espectros de RMN dos compostos **54**, **55**, **56**, **59** e **62** portanto, a seguir é discutido o espectro do composto **58**, como um exemplo.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , do composto **58** (Figura 27) pode-se observar um simpleto referente ao hidrogênio H2 com um deslocamento químico em 6,85 ppm e um duplete referente ao hidrogênio H9 com deslocamento entre 6,95 ppm. Os tripletos com deslocamentos químicos em torno de 7,05 e 7,16 ppm são referentes aos hidrogênios H4'' e H7 respectivamente. Os multipletos entre 7,34-7,60 ppm são referentes aos hidrogênios aromáticos H8, H2', H3', H4', H5', H6' e H5''. O duplo duplete com deslocamento químico em 7,86 ppm refere-se ao hidrogênio H6. E o duplo duplete com deslocamento químico em 8,02 ppm refere-se ao hidrogênio H3''.

A análise do espectro bidimensional COSY do composto **58** (Figura 30) auxiliou as atribuições feitas para o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , do composto **58** (Figura 32), uma vez que permitiu correlacionar os sinais de hidrogênios por meio do acoplamento entre os mesmos. No espectro COSY foi possível observar o acoplamento entre os hidrogênios H9 e H8, também foi observada a correlação entre os hidrogênios H7 e H6, H4'' e H3''.

Na caracterização por RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **58** (Figura 28), a atribuição dos sinais foi realizada com auxílio do sub-espectro DEPT-135 (Figura 29) e do espectro bidimensional HSQC (Figura 31). Observam-se os sinais referentes às carbonilas complexadas ao  $\text{BF}_2$  em 172,4 e 176,1 ppm os quais não foram observados no espectro de DEPT-135. A atribuição dos sinais de carbonos não hidrogenados foi feita pela ausência desses sinais no sub-espectro de DEPT-135 com deslocamentos químicos em 102,5, 117,6, 122,6, 137, 138,5, 158,6, 172,4 e 176,2, ppm referentes aos carbonos C3, C5, C4'', C1', C1'', C10, C4, e C11 respectivamente. O sinal referente ao carbono metilênico C2 aparece em  $\delta$  igual a 75,3 ppm.

O espectro bidimensional HSQC (Figura 31) permitiu realizar uma correlação entre alguns sinais de  $^1\text{H}$ , já atribuídos, com os sinais de  $^{13}\text{C}$ . Pode ser observada a correlação entre os hidrogênios e carbonos H2 e C2, H9 e C9, H4'' e C4'', H7 e C7, H8 e C8, H6 e C6, H3'' e C3''.

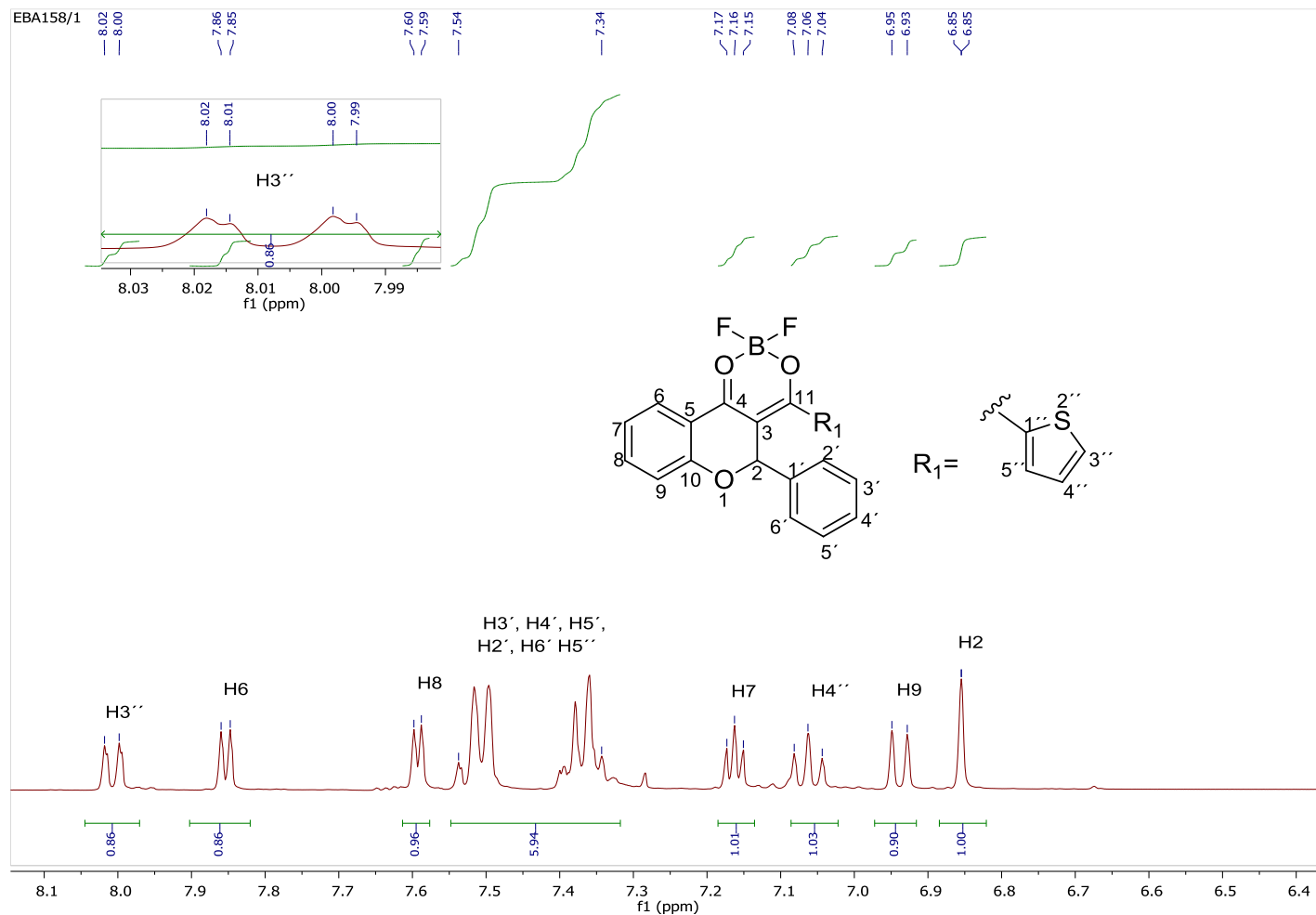


Figura 27. Expansão do espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **58** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

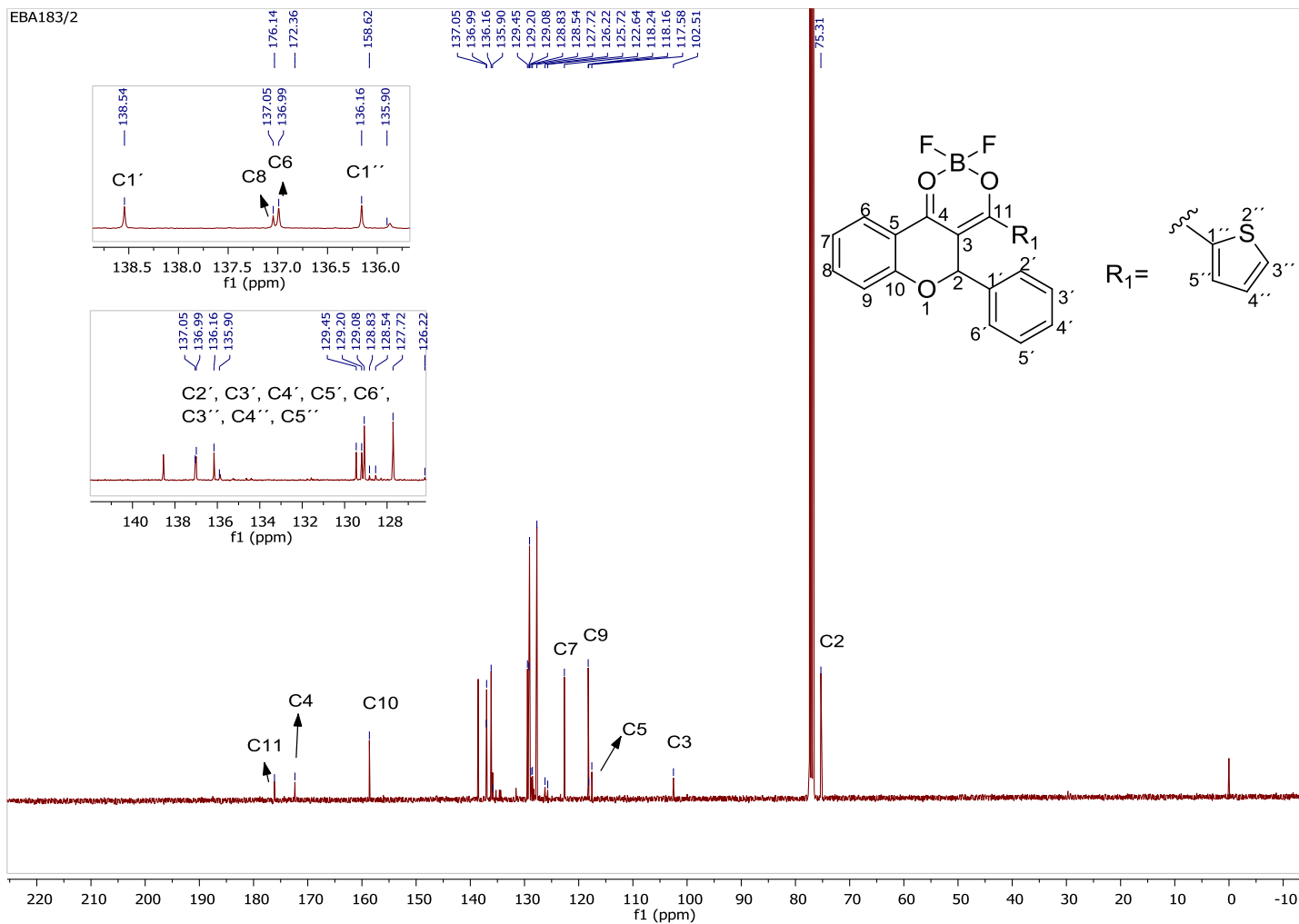


Figura 28. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto **58** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

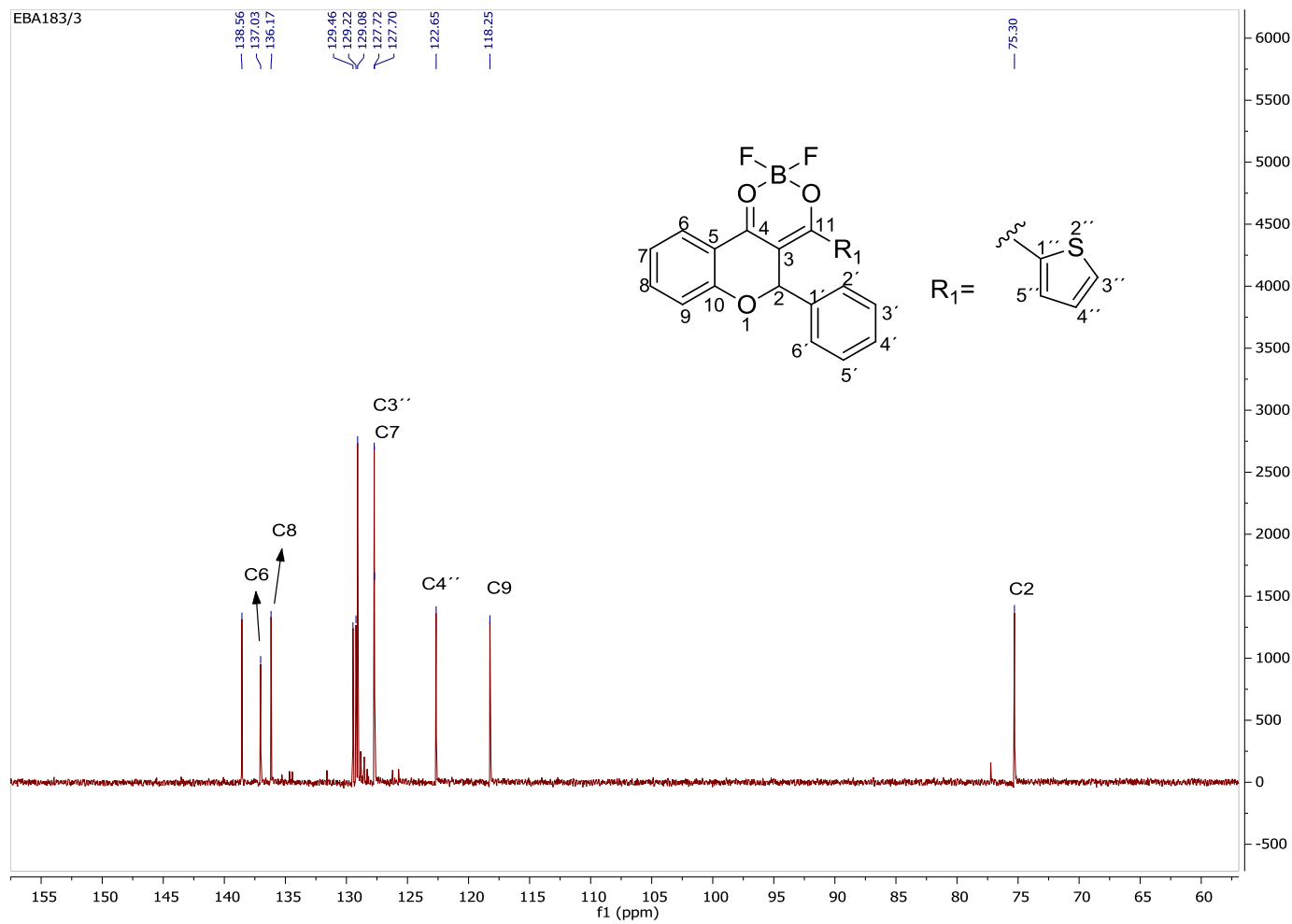


Figura 29. Espectro DEPT-135 do composto **58** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)



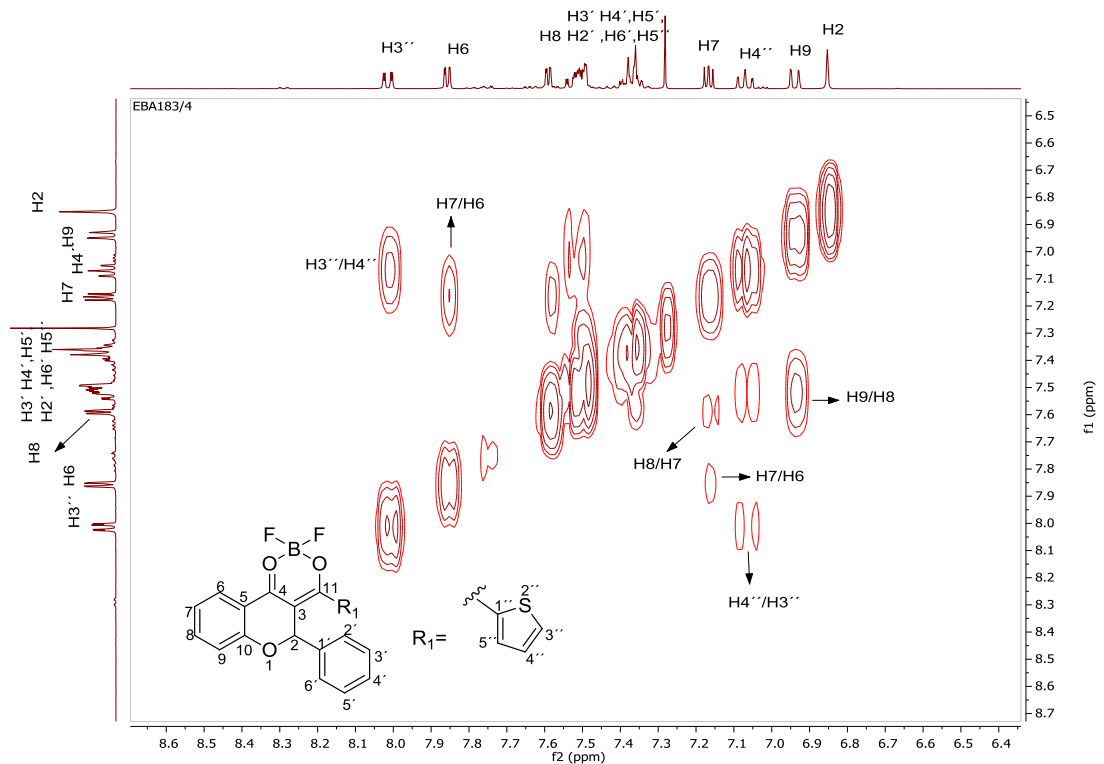


Figura 30. Expansão do espectro bidimensional COSY do composto **58** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

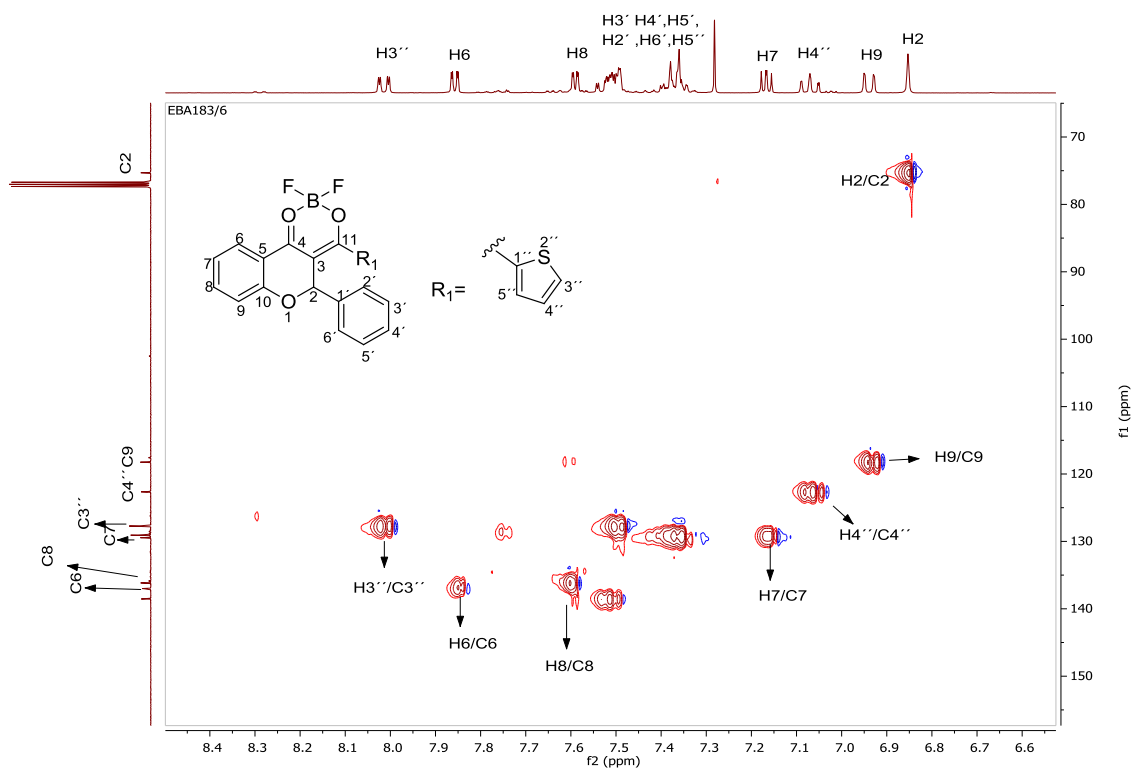
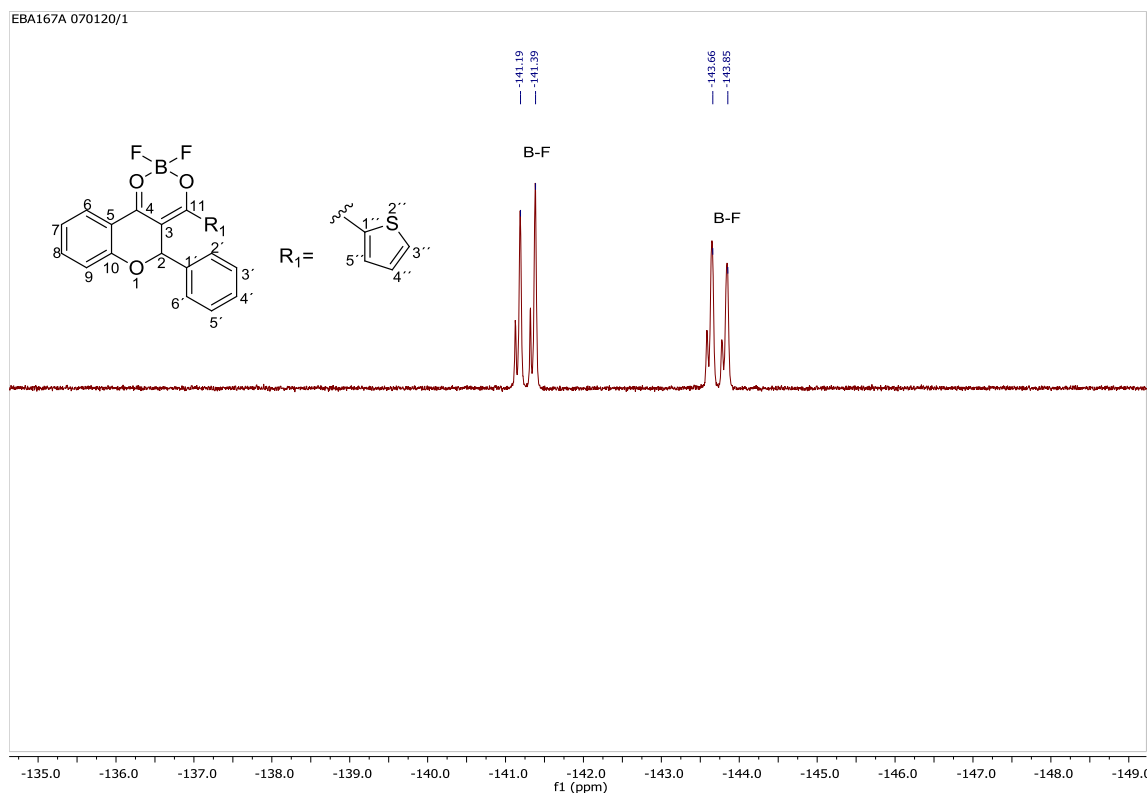


Figura 31. Expansão do espectro bidimensional HSQC do composto **58** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

Para o composto **60** foi realizada análise de RMN-<sup>19</sup>F com o objetivo de confirmar o núcleo quelato de seis membros entre os dois oxigênios das carbonilas e o BF<sub>2</sub>. No espectro obtido, observou-se dois dupletos em -141,39 e -143,66 ppm que correspondem aos dois átomos de F do anel quelato complexado com os átomos de oxigênio (Figura 32), concordando assim com a literatura onde pode-se observar dupletos na faixa de -(140-141) ppm (29), (41), (42).

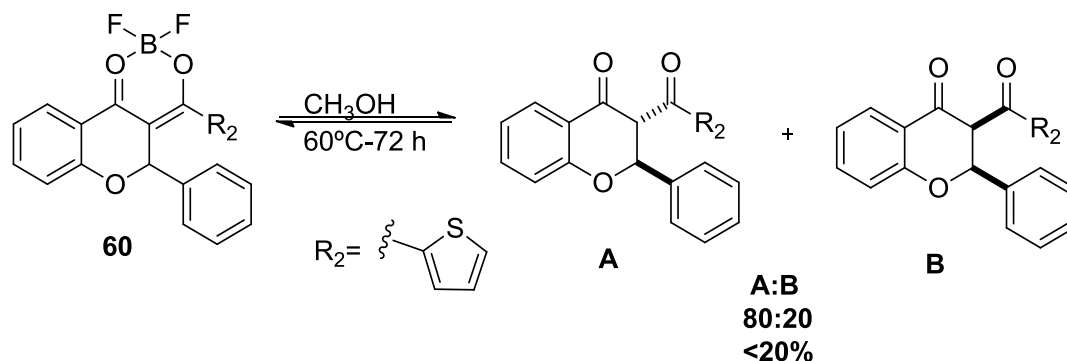


**Figura 32.** Espectro de RMN-<sup>19</sup>F do composto **60** (CDCl<sub>3</sub>, 376,5 mHz)

### 5.3.1 Estudo de estabilidade do composto **58** na presença de nucleófilos.

Com o objetivo de estudar a estabilidade dos difluoroboro flavanona na presença de nucleófilos foi planejada a reação descrita no Esquema 12, a qual é baseada na conversão do difluoroboro-flavanona à flavanona de partida. A reação foi desenvolvida a partir do composto **60** em presença de metanol a 60°C. A mistura de produtos obtida foi purificada por coluna cromatográfica e caracterizada pelas técnicas espectroscópicas de IV e de RMN <sup>1</sup>H confirmando assim a conversão parcial ao produto esperado. Essa reação permitiu determinar a instabilidade dos difluoro-flavanonas observando a sua

conversão ao material de partida o que quer dizer que não pode ser reagida na presença de nucleófilos fracos nem fortes.



**Esquema 12.** Reação de conversão do produto 60 na flavanona de partida 49.

Foi obtido um espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto de reação purificado (Figura 38) com o objetivo de comparar com o material de partida correspondente e assim confirmar a obtenção da molécula sem complexação com  $\text{BF}_2$ . No espectro de RMN  $^1\text{H}$  foram observados sinais correspondentes tanto ao composto complexado com  $\text{BF}_2$  60 como à flavanona de partida 49. Foram observados quatro dupletos atribuídos aos hidrogênios H2 da flavanona sem complexar 49 os quais correspondem aos isômeros *cis* (4,61 e 5,82 ppm) e *trans* (4,94 e 5,99 ppm) com constantes de acoplamento 3,2 e 12 Hz respectivamente. Sendo o sinal com maior constante de acoplamento do isômero *trans*. A razão entre os isômeros foi calculada pela integral entre as duas sinais respectivas aos isômeros, sendo de 80 e 20 % aproximadamente para os dupletos 4,94 e 4,61 ppm respectivamente. Entre os dupletos 5,82 e 5,99 ppm a razão calculada foi também de 20 e 80% respectivamente. Ao comparar os sinais obtidos para a mistura com a flavanona sem complexar 49, seus sinais não foram deslocados, mantendo a mesma atribuição. O sinal do singlete em 6,67 foi atribuído ao hidrogênio  $\text{H}_{2\text{DF}}$  do composto 60 o qual foi comparado com o espectro da molécula mencionada e manteve o mesmo deslocamento. Os dois duplos dupletos em 7,83 e 7,93 ppm foram atribuídos aos sinais dos hidrogênios  $\text{H}_{3''\text{DF}}$  e  $\text{H}_{5\text{F}}$ , significando os subíndices DF e F o difluoroboro-flavanona e a flavanona sem complexar respectivamente. Os outros sinais do multipletto correspondem aos hidrogênios dos anéis aromáticos tanto do difluoroboro-flavanona 60 e flavanona sem complexar 49.

Por tanto as difluoroboro-flavanonas nas condições de reação propostas não tem uma forte estabilidade na presença de nucleófilos mas em condições menos fortes pode se especular que se mantem maiormente na forma da flavanona complexada e não como a flavanona não complexada.

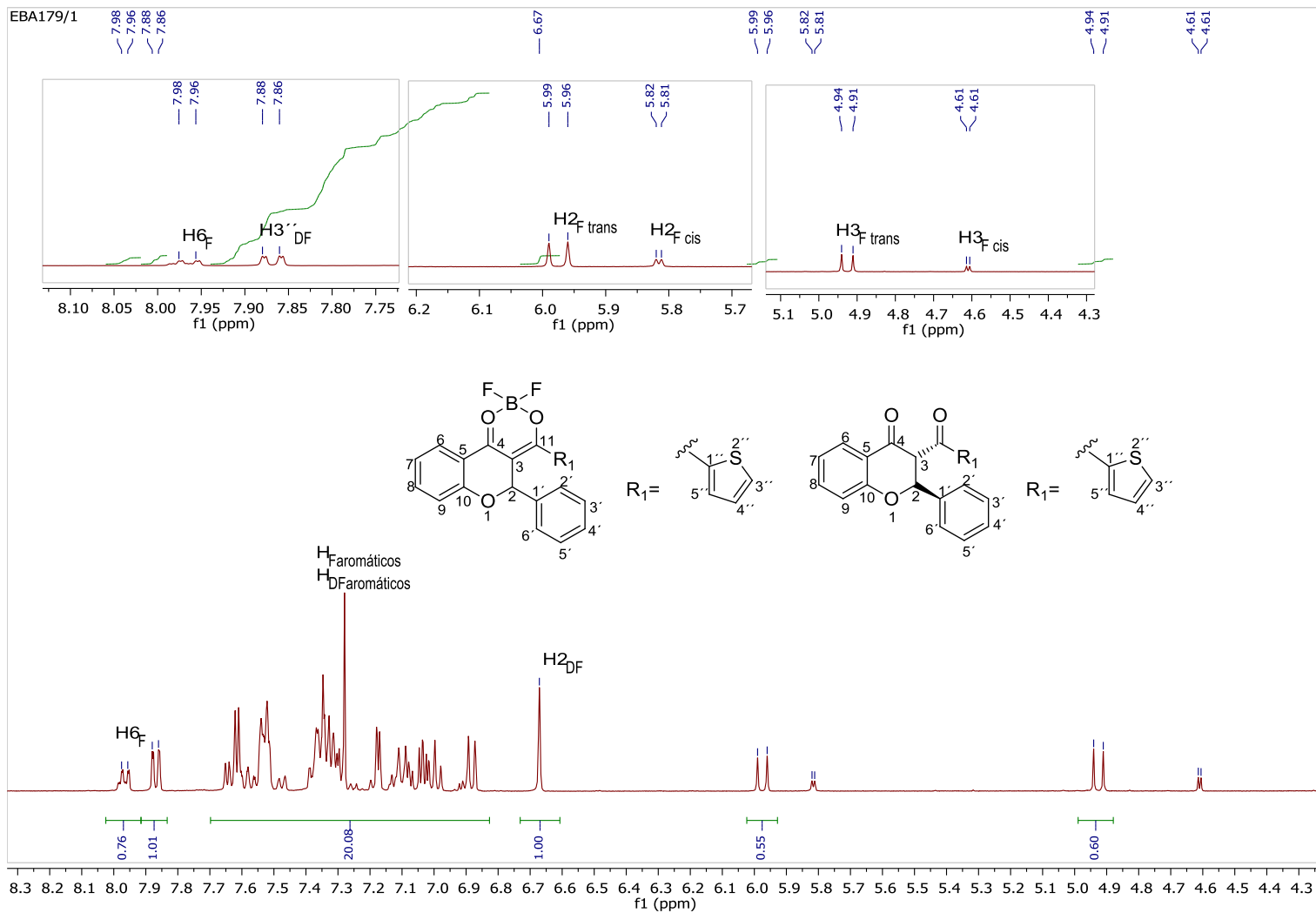
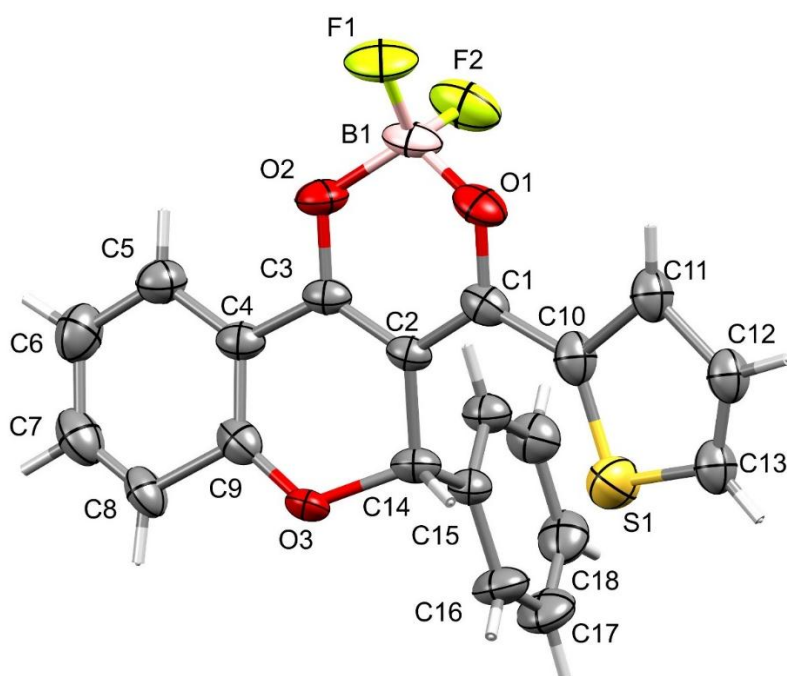


Figura 33. Expansão do espectro de RMN-<sup>1</sup>H do produto de conversão (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) .

#### 5.4 Difração de raios X por monocristal do composto 58

Foi analisado o composto **58** devido à formação de pequenos cristais no início da reação. A partir de este fenômeno a formação dos cristais foi obtido a partir do clássico método de evaporação de solvente (43). O sólido (0,90 g de 58) foi dissolvido num frasco de penicilina na mínima quantidade de  $\text{CHCl}_3$  e cobriu-se com folha de alumínio e deixado num lugar obscuro sem perturbações externas. O sólido foi obtido finalmente em forma de cristais após 6 dias. A estrutura cristalina do composto **58** está representada na Figura 34. A partir desses dados foi possível confirmar a coordenação do difluoroboro com dois oxigênios do derivado flavanona, formando um anel quelato. Esta molécula apresenta um carbono quiral, rotulado como C14, de modo que na Figura 34 está representado o isômero "S". Como o composto cristaliza em um grupo espacial centrossimétrico monoclinico  $P2_1/c$ , existe um centro de inversão dentro da cela unitária de modo que o isômero "R" também está presente na mesma proporção (50:50), mas foi omitido da ilustração. Ligado ao carbono C14, há um grupo fenil que está quase perpendicular ( $\sim 85^\circ$ ) comparado ao restante da molécula que apresenta uma conformação praticamente planar composta pelos anéis cromanona, tiofurano e o anel quelato (Figura 188, Anexo VI). Os principais parâmetros intramoleculares de comprimentos e ângulos de ligações estão resumidos na Tabela 12.



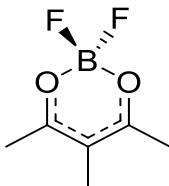
**Figura 34.** Estrutura cristalográfica do composto 58 com os átomos não-hidrogenóides nomeados. Os elipsóides estão representados à 30% de probabilidades.

**Tabela 12.** Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para a molécula **58**.

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
O(2)-C(3)	1.307(3)	C(3)-O(2)-B(1)	120.6(3)
O(1)-C(1)	1.316(3)	C(1)-O(1)-B(1)	122.2(2)
O(2)-B(1)	1.476(5)	F(1)-B(1)-F(2)	112.1(3)
O(1)-B(1)	1.458(5)	F(1)-B(1)-O(1)	109.0(3)
F(2)-B(1)	1.371(5)	F(2)-B(1)-O(1)	108.3(4)
F(1)-B(1)	1.361(4)	F(1)-B(1)-O(2)	108.4(4)
C(3)-C(2)	1.380(4)	F(2)-B(1)-O(2)	109.4(3)
C(3)-C(4)	1.439(4)	O(1)-B(1)-O(2)	109.7(2)
C(2)-C(1)	1.402(4)	O(2)-C(3)-C(2)	122.1(3)
C(2)-C(14)	1.513(3)	O(2)-C(3)-C(4)	115.3(3)
C(14)-C(15)	1.518(3)	C(2)-C(3)-C(4)	122.6(2)
C(10)-S(1)	1.598(10)	C(3)-C(2)-C(1)	118.4(2)
C(10)-C(11)	1.635(12)	C(3)-C(2)-C(14)	119.4(2)
C(12)-C(11)	1.572(16)	C(10)-S(1)-C(13)	95.5(8)
C(4)-C(9)	1.317(8)	C(4)-C(9)-O(3)	129.0(6)
C(4)-C(5)	1.418(4)	C(4)-C(9)-C(8)	115.4(7)

Analisando os comprimentos de ligações do composto **58** (Figura 34), nota-se que algumas informações interessantes podem ser obtidas, principalmente envolvendo o anel planar de seis membros formado pelos átomos B1-O1-C1-C2-C3-O2. Observa-se que os comprimentos de ligação C1-O1 e C3-O2 são 1.316(3) e 1.307(3) Å, respectivamente, no qual apresentam valores que estão entre os comprimentos de ligação esperados para uma ligação simples C-O e uma ligação dupla C=O que estão em torno de 1,41(3) e 1,22(2) Å, respectivamente. Da mesma forma, analisando a separação de C1-C2 que é de 1.402(4) Å e a distância de C2-C3 com valor de 1.380(4) Å, nota-se que estes valores encontrados também estão entre os valores médios

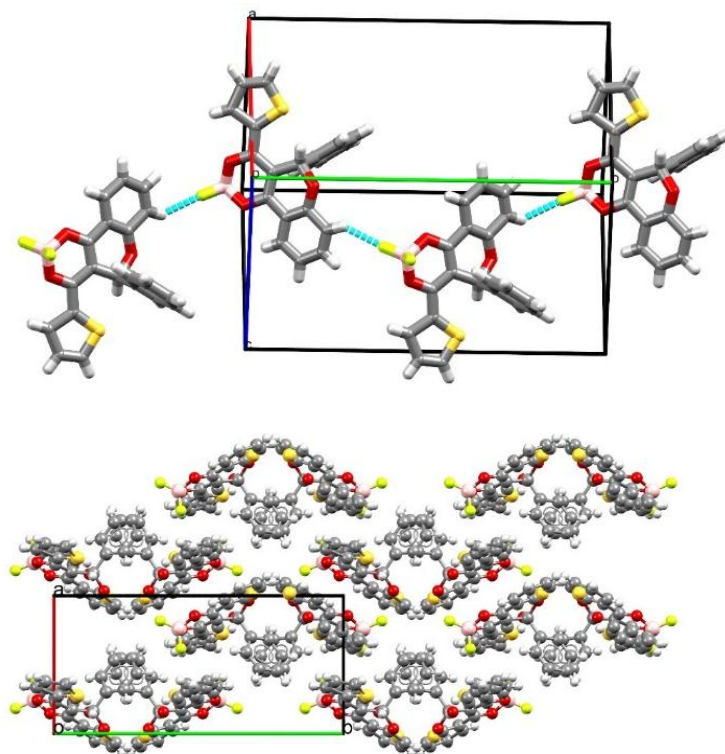
esperados. Para ligações C=C típicas o valor médio é 1.33(3) Å e valores observados para ligações simples que apresentam distâncias em torno de 1.52(3) Å, como pode ser notado para a ligação C2-C14 e C14-C15, por exemplo. Estes aspectos que estão relacionados às variações nos comprimentos de ligação sugerem que existem uma deslocalização de densidade eletrônica ao longo do fragmento molecular O1-C1-C2-C3-O2 (Híbrido de ressonância). Assim, sugere-se que uma maneira de representar o anel quelato formado está na Figura 35.



**Figura 35.** Representação do anel quelato ressonante formado na presente estrutura.

Os comprimentos de ligação B-O são 1.476(5) e 1.458(5) para B1-O2 e B1-O1, respectivamente, cujos valores estão em conformidade com os análogos comuns de difluoroboro derivados reportados recentemente (29). Os comprimentos de ligação B1-F1 [1.361(4)] e B1-F2 [1.371(5)] estão de acordo com comprimento médio da ligação B-F (1.36-1.37) que foram reportados para estruturas contendo o fragmento “BF<sub>2</sub>” coordenado à acetilacetatos como O-O doadores. O átomo de boro, com orbitais em hibridização sp<sup>3</sup>, apresenta uma geometria tetraédrica distorcida com ângulos O-B-O e O-B-F muito próximos de 109,5°, enquanto o ângulo para F1-B1-F2 [112.1(3)°] é ligeiramente maior devido à repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos de flúor (F...F).

A estrutura cristalina é estabilizada por interações intermoleculares fracas, sendo que os principais contatos observados envolvem os átomos de C-H...F (distância de 2.402 Å) (Figura 36 (a)). Estas interações formam cadeias infinitas ao longo do eixo *b*, unido as moléculas simetricamente relacionadas por um eixo parafuso 2<sub>1</sub>. Uma melhor visualização do empacotamento está na Figura 36 (b), onde pode-se ver que as moléculas formam uma espécie de zig-zag.



**Figura 36. (a)** Representação das interações Intermoleculares C-H...F que ocorrem no composto 1, formando uma cadeia unidimensional ao longo do eixo cristalográfico b. **(b)** Vista ao longo do eixo c do empacotamento cristalino mostrando que as moléculas se arranjam



## 5.5 Caracterização fotofísica das moléculas 54-62

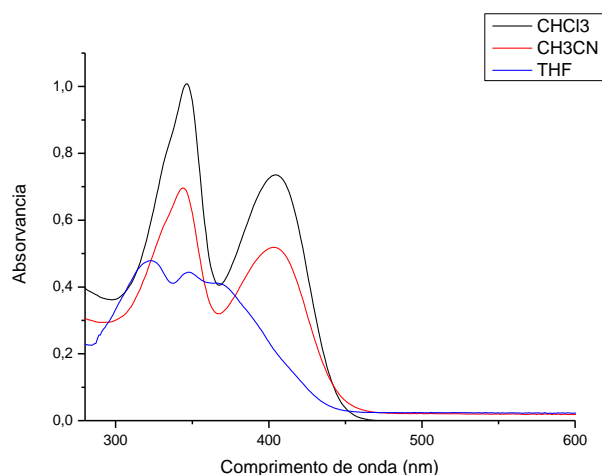
### 5.5.1 Estudo das propriedades óticas em solução

As propriedades espectrais e óticas à temperatura ambiente dos compostos sintetizados foram estudadas em soluções de  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF na faixa de concentração de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M. Além desses solventes, a molécula 54 sem substituintes foi também estudada em etanol (EtOH) na mesma faixa de concentração. Todos os análises foram realizadas nas mesmas condições de temperatura, concentração, solventes e parâmetros de medições para todas as moléculas sintetizadas.

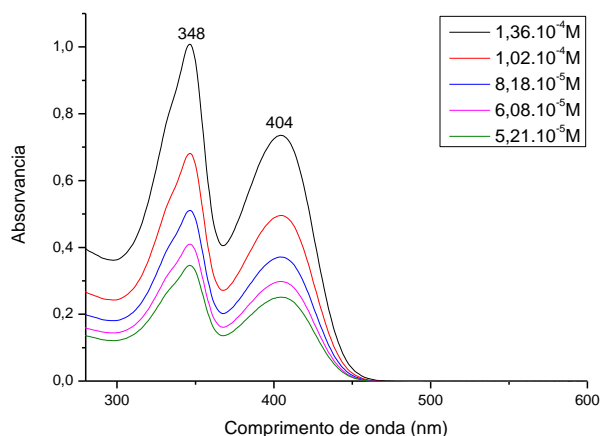
Os resultados obtidos das propriedades óticas dos compostos **54-62** estão na Tabela 12. Os solventes estudados podem ser divididos em dois grupos segundo a classificação feita por Gelfand e colaboradores em 2018, de acordo com a natureza de sua interação com as moléculas sintetizadas: uma interação “inespecífica” ( $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) e solventes contendo oxigênio (THF) (18). Avaliando as polaridades de cada um dos solventes, o  $\text{CHCl}_3$  e o THF têm polaridades similares (4,0 e 4,2 respectivamente) mas o  $\text{CH}_3\text{CN}$  tem uma polaridade maior (6,3). A influência da variação de polaridade dos solventes pode ser observada nos espectros de UV-visível ao se observar um deslocamento batocrômico das bandas para o  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  e no caso dos espectros em THF se observa um deslocamento hipsocrômico junto com uma mudança parcial da forma espectral em cada um dos compostos sintetizados. Com o fim de analisar as propriedades óticas dos compostos obtidos, são relatados os resultados obtidos para o composto **54**, a partir do qual pode se estabelecer algumas correlações gerais.

Os espectros de absorção no UV-visível dos compostos sintetizados dissolvidos nos solventes  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  constam de duas bandas centradas na faixa de 340-405 nm e coeficientes de extinção molar na ordem de  $10^4$  na faixa de 25.000,00-52.400,0  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . Nestes dois solventes não se observam deslocamentos entre as posições das bandas, porém a intensidade das bandas é menor no caso do  $\text{CH}_3\text{CN}$  gerando assim um efeito hipocrômico. Estes comportamentos são observados em todos os espectros das moléculas sintetizadas. As duas bandas para cada solvente ( $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) em 344-346 e 404 nm respectivamente correspondem a transições  $\pi$ - $\pi^*$  dos sistemas conjugados das moléculas especificamente aos anéis aromáticos (18), (41). Na segunda banda de absorção 404 nm, não foi observado um deslocamento nem positivo nem negativo mas em alguns dos espectros das outras moléculas (**55**, **57**, **60**,

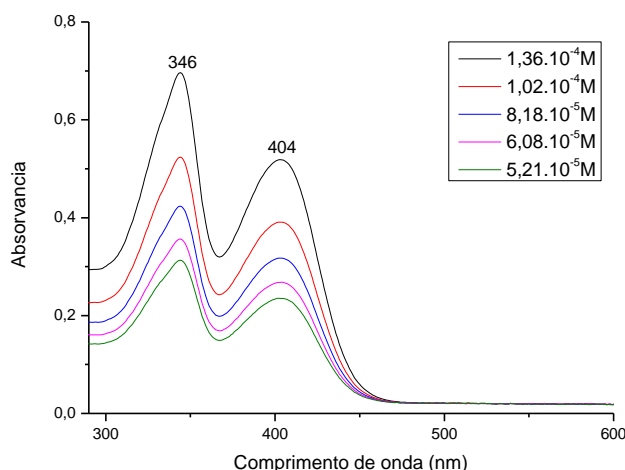
**61 e 62)** observam-se deslocamentos batocrômicos devido ao aumento da polaridade (8), (30), (18). No solvente THF a forma espectral foi modificada totalmente, o espectro demonstra um conjunto de três bandas largas localizadas na faixa de 325-369 nm e coeficiente de extinção molar no ordem de  $10^5$  em  $288,920 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  com uma perda notável da estrutura vibracional do espectro e deslocamentos hipsocrômicos (Figura 37, 38, 39 e 40). O THF tem uma interação diferente com a molécula, responsável pelas modificações observadas nos espectros. Gelfand e colaboradores em 2018 explicam a partir de demonstrações teóricas e experimentais que estas modificações podem ser atribuídas a presença do átomo de oxigênio na estrutura de THF e conseqüentemente a sua interação com os compostos. Eles sugeriram que a deformação da forma espectral surge de numerosas vibrações suaves fora do plano e a solvatação explícita o que resulta em várias vibrações intermoleculares de baixa frequência e vibrações da própria molécula de solvente (18).



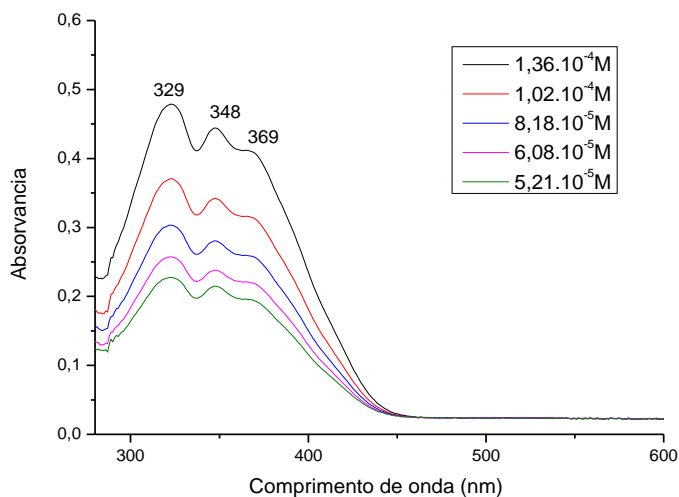
**Figura 37.** Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF)



**Figura 38.** Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )



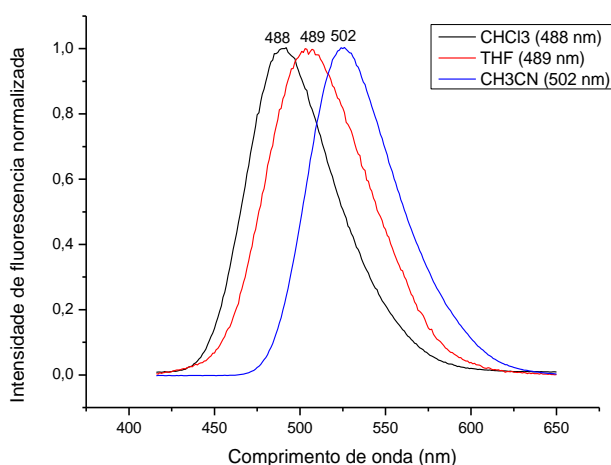
**Figura 39.** Espectro de absorção do composto 54 na região de UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )



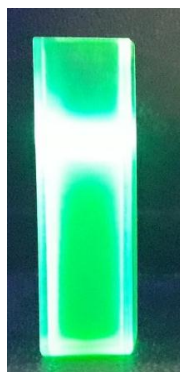
**Figura 40.** Espectro de absorção do composto 54 na região do UV-visível (THF)

A partir dos espectros de absorção e seus comprimentos de ondas foi possível analisar os espectros de fluorescência a partir da técnica de Fluorescência Estacionária. Primeiramente as bandas de emissão, devido a uma diminuição da energia no processo de excitação, tem que emitir em maiores comprimentos de onda mostrando deslocamentos batocrômicos que são justificados pelas características de transferência de carga nos estados excitados das moléculas obtidas. O deslocamento em relação ao comprimento de onda de absorção, corresponde a o Deslocamento de Stokes, o qual foi de 85, 89 e 119 nm para os solventes  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF respectivamente. Na maioria dos compostos (**55**, **56**, **57**, **60**, **61**, **62**) o Deslocamento de Stokes aumentou com a polaridade do solvente, mas em alguns dos compostos como o **54**, o deslocamento entre o  $\text{CHCl}_3$  e THF é maior em relação ao  $\text{CH}_3\text{CN}$ . As diferenças dos

deslocamentos são justificadas apenas pelo comportamento da molécula no solvente. É importante ressaltar que cada composto teve no caso do  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  duas bandas de absorção e para THF três bandas de absorção. Nos estudos de fluorescência foram feitos unicamente para a última banda de absorção devido a que nesse último máximo comprimento de onda de absorção era obtida a maior fluorescência possível para cada composto. Além disso, cada composto teve uma intensidade de fluorescência variável em cada solvente nas mesmas condições de concentração porém para efeitos de análise e cálculo todos os espectros foram normalizados (Figura 41).



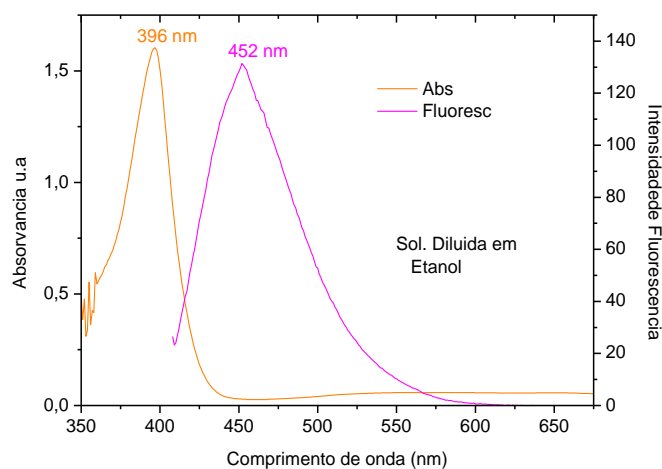
**Figura 41.** Espectro de fluorescência normalizada do composto **54** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF)



**Figura 42.** Imagem do composto **54** em  $\text{CHCl}_3$  sob irradiação de luz UV (365 nm cubeta de quartzo)

No caso do EtOH como solvente os espectros de absorção e emissão mudaram totalmente, com diminuição das intensidades das bandas (efeito hipocrômico) e perda total da fluorescência impossibilitando obter os valores de rendimento quântico e tempo de decaimento neste solvente. Por tanto o EtOH não foi usado como solvente para as posteriores medições dos demais compostos sintetizadas. A perda total de fluorescência pode ser devida à solvatação do núcleo de  $\text{BF}_2$  e por tanto perda da complexação que é o principal responsável pelas propriedades óticas dos  $\beta$ -dicetonatos

de difluoroboro. O espectro de fluorescência não foi normalizado com o objetivo de avaliar a perda total da fluorescência (Figura 43)



**Figura 43.** Espectro de absorção na região do UV-visível e emissão de fluorescência estacionária do composto **54** em solução  $10^{-5}$  M de etanol.

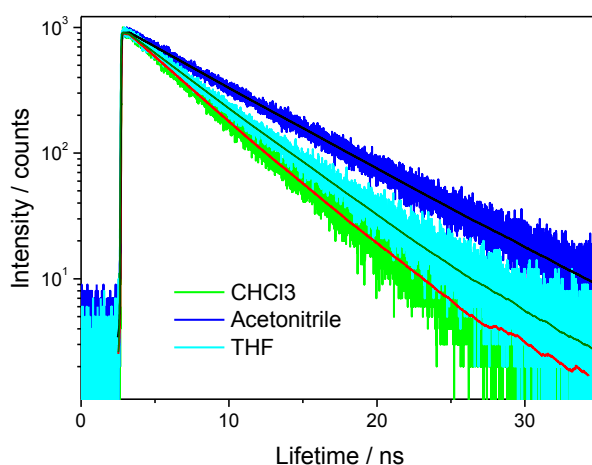
Partindo dos dados obtidos pelos estudos de absorção e emissão os rendimentos quânticos foram calculados a partir da Eq. 4 (Tabela 13). Os rendimentos estiveram relacionados com a polaridade do solvente, tendo em conta que esses valores quando são medidos em solução e não em estado sólido dependem do meio dissolvente (23). Para o composto **54** o rendimento maior foi em  $\text{CHCl}_3$  sendo de 0,33721 (33,721%), 0,21117 (21,117%) em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 0,20452 (20,452%) em THF. Nos demais compostos os rendimentos estiveram na faixa de 27-75 % em  $\text{CHCl}_3$ , 18-47% em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 7-55% em THF (Tabela 12).

Geralmente, as correlações das propriedades óticas são estabelecidas em relação ao caráter eletro-doador/ retirador dos grupos substituintes dos compostos porém nos compostos sintetizados no presente trabalho os grupos substituintes possuem maior caráter retirador de elétrons e estes grupos substituintes não mudam de forma considerável as bandas de emissão. São os substituintes com caráter electron-doador que produzem deslocamentos bato-crômicos pronunciados ao vermelho (30), (44). Por tanto não pode ser estabelecida a correlação entre propriedades e óticas em relação aos grupos substituintes.

Os rendimentos quânticos além de variar em função da polaridade dos solventes, variam com a presença dos halogênios e seu peso (30). A diferença entre os compostos **57** e **60** é a presença do átomo de F, apresentando uma diminuição considerável do rendimento quântico  $\Phi$  (Tabela 12). O mesmo comportamento foi observado para os

compostos **58** e **61**, onde o último possui F e nos compostos **55** e **62**, os quais possuem grupos metoxi e no **62** possui além um átomo de Cl na posição 2'. Todos os compostos sintetizados emitiram sempre na região do verde.

Os tempos de vida útil ( $t$ ) foram obtidos a partir da técnica de fluorescência resolvida no Tempo com excitação em 401 nm ajustando as curvas utilizando uma função monoexponencial (Figura 44). Esses valores também encontram-se relacionados com a polaridade dos solventes, para **54** o maior  $t$  foi de  $6,56 \pm 0,04$  ns para o  $\text{CH}_3\text{CN}$  como solvente, e para os solventes  $\text{CHCl}_3$  e THF de polaridade similares os  $t$  foram muito próximos entre eles. Observou-se um comportamento padrão nos demais compostos. Todas os compostos apresentaram um único tempo de decaimento, o que significa que só um processo está envolvido na excitação de cada molécula, o que significa que a molécula possui só um orbital molecular que absorve radiação e conseqüentemente emite a fluorescência, passando assim do seu estado singlete excitado  $S_1$  ao seu estado fundamental  $S_0$ .



**Figura 44.** Curva de decaimento da fluorescência do composto **54** nos solventes apróticos com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.

A partir das Eq. 5 e Eq. 6 foram calculados as taxas de decaimento radioativo e não radioativo. Na maioria dos compostos a taxa não radioativa foi maior em comparação com a radioativa. Esses valores são intrínsecos de cada composto, portanto, não podem ser comparados entre diferentes compostos, mas pode-se estabelecer uma comparação de uma mesma molécula nos diferentes solventes,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF. As maiores variações são observadas nos compostos com os maiores rendimentos quânticos, onde os valores de taxa radioativa foram maiores em relação à taxa não radioativa nos solventes onde cada um relata seu maior rendimento quântico. Como

exemplo, é o caso do composto **57** em  $\text{CHCl}_3$  ( $\Phi = 0,75012$ ;  $K_r = 0,156 \text{ ns}^{-1}$ ;  $K_{nr} = 0,052 \text{ ns}^{-1}$ ) e **55** em THF ( $\Phi = 0,55691$ ;  $K_r = 0,142 \text{ ns}^{-1}$ ;  $K_{nr} = 0,133 \text{ ns}^{-1}$ ) (Tabela 12). Também nos composto com os menores rendimentos quânticos nos solventes correspondentes a taxa de decaimento não radioativo foi predominante, como se observa para o composto **58** em THF ( $\Phi = 0,07757$ ;  $K_r = 0,018 \text{ ns}^{-1}$ ;  $K_{nr} = 0,216 \text{ ns}^{-1}$ ). Então, o decaimento do composto **57** acontece predominantemente por um processo de emissão de fluorescência em  $\text{CHCl}_3$  como solvente e em THF e  $\text{CH}_3\text{CN}$  os processos de decaimento predominantes são os não radioativos. E, da mesma forma, para o composto 58 nos três solventes os processos de decaimento não radioativos predominam, mas em THF, no qual o rendimento quântico foi menor em relação aos solventes  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a variação foi maior o que concorda com seu valor de emissão de fluorescência.

Portanto, com base nos resultados obtidos não se pode estabelecer uma correlação entre o caráter elétron-doador/retirador dos substituintes e as propriedades óticas, mas sim com a polaridade do solvente e presença de halogênios.

Por outro lado, foi sintetizado uma dicetona simples complexada com  $\text{BF}_2$  e o objetivo era comparar com a flavanona complexada **54**. Porém, depois de analisar a solução de dicetona, esta não apresentou fluorescência portanto não foi possível analisa-la por nenhuma das técnicas relatadas neste trabalho. Bukvetskii e colaboradores em 2013 relataram os dados de absorção e emissão da 2-hidroxi-dicetona e derivados (13). Os compostos apresentavam fluorescência, mas tempos de vida não mono exponenciais, senão três curvas exponenciais ( $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ ), o que poderia explicar por que no caso da dicetona simples complexada com  $\text{BF}_2$  não foi observada a emissão. O fato de apresentar três tempos de decaimento expressa os diferentes fenômenos de decaimento e possivelmente a degradação do composto no solvente o que leva à perda parcial ou total da fluorescência (9).

**Tabela 13.** Propriedades óticas em solução dos compostos sintetizados.

<b>Composto 54</b>								
<b>Solvente</b>	<b><math>\lambda_{abs}</math> (nm) <sup>(a)</sup></b>	<b><math>\epsilon</math> (mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>) (b)</b>	<b><math>\lambda_{em}</math> (nm) <sup>(c)</sup></b>	<b><math>\Phi</math> <sup>(d)</sup></b>	<b><math>t</math> (ns) <sup>(e)</sup></b>	<b>Kr (ns<sup>-1</sup>) <sup>(f)</sup></b>	<b>Knr (ns<sup>-1</sup>) <sup>(g)</sup></b>	<b>D. Stokes (nm) <sup>(h)</sup></b>
CHCl <sub>3</sub>	404	52.400,0	489	0,33721	4,20±0,03	0,08	0,157	85
CH <sub>3</sub> CN	404	25.670,0	502	0,20452	6,56±0,04	0,031	0,121	98
THF	369	288.920,0	488	0,21117	4,58±0,03	0,046s	0,172	119
<b>Composto 55</b>								
CHCl <sub>3</sub>	418	87.140,0	484	0,50929	3,56±0,001	0,142	0,137	46
CH <sub>3</sub> CN	417	26.620,0	496	0,46429	4,47±0,002	0,103	0,119	79
THF	414	63.200,0	482	0,55691	3,91±0,001	0,142	0,113	68
<b>Composto 56</b>								
CHCl <sub>3</sub>	420	166.640,0	485	0,31762	3,69±0,03	0,085	0,184	65
CH <sub>3</sub> CN	420	136.010,0	497	0,21586	4,54±0,03	0,047	0,172	77
THF	416	14.490,0	483	0,36177	3,96±0,03	0,091	0,161	67
<b>Composto 57</b>								
CHCl <sub>3</sub>	430	4.710,0	494	0,75012	4,78±0,03	0,156	0,052	64
CH <sub>3</sub> CN	433	9.430,0	507	0,33749	5,78±0,04	0,058	0,114	74



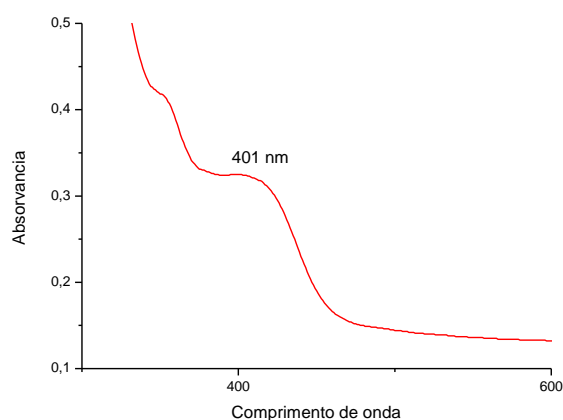
THF	432	82.100,0	490	0,40149	5,25±0,03	0,076	0,114	57
<b>Composto 58</b>								
CHCl <sub>3</sub>	430	91.300,0	495	0,47797	4,16±0,03	0,114	0,125	65
CH <sub>3</sub> CN	430	45.140,0	513	0,36432	5,35±0,03	0,068	0,119	83
THF	435	260.380,0	495	0,07757	4,27±0,03	0,018	0,216	60
<b>Composto 59</b>								
CHCl <sub>3</sub>	410	91.150,0	489	0,35751	3,91±0,002	0,091	0,164	79
CH <sub>3</sub> CN	410	159.510,0	499	0,18627	6,26±0,03	0,029	0,129	89
THF	374	4.949,0	487	0,27184	4,46±0,03	0,060	0,163	113
<b>Composto 60</b>								
CHCl <sub>3</sub>	432	167.700,0	495	0,3492	4,88±0,04	0,071	0,133	63
CH <sub>3</sub> CN	430	105.440,0	507	0,34243	5,89±0,04	0,058	0,111	77
THF	431	255.730,0	491	0,09793	4,88±0,03	0,020	0,184	60
<b>Composto 61</b>								
CHCl <sub>3</sub>	429	22.020,0	496	0,30428	4,15±0,03	0,073	0,167	67
CH <sub>3</sub> CN	428	60.170,0	512	0,32155	5,32±0,03	0,060	0,127	84
THF	429	260.260,0	496	0,10864	4,28±0,03	0,025	0,208	67
<b>Composto 62</b>								

CHCl <sub>3</sub>	422	161.860,0	487	0,27644	3,69±0,03	0,074	0,196	65
CH <sub>3</sub> CN	418	136.600,0	496	0,47881	4,44±0,03	0,107	0,117	78
THF	420	253.620,0	483	0,24643	3,98±0,03	0,061	0,189	63

(a) Máximo de absorção; (b) Absortividade molar; (c) Máximo de emissão; (d) Rendimento quântico; (e) Tempo de decaimento; (f) Taxa radioativa; (g) Taxa não radioativa; (h) Deslocamento de Stokes

### 5.5.2 Estudo das propriedades óticas dos compostos 54-62 em estado sólido por meio da absorção no UV-visível

Uma das características mais significativas dos difluoroboro flavanonas é que sua emissão é altamente sensível aos meios circundantes, como polaridade, viscosidade e constante dielétrica. Mas no estado sólido, as propriedades de emissão estão intimamente relacionadas aos modos de empacotamento molecular. Foram analisadas os compostos sintetizados por meio da fabricação de filmes (pela técnica de *spin-coating*) mediante a técnica espectroscópica de absorção no UV-visível. Nos diferentes compostos foram observados deslocamentos nas bandas de absorção de cada um. Nos compostos **54** e **60** se observou um deslocamento hipsocrômico (para o azul) em relação ao pico de absorção do monômero em solução. Isto corresponde aos agregados do tipo H significando que os compostos sob o filme encontram-se empilhados formando colunas o que produz esse deslocamento para menores comprimentos de onda (1). Nos compostos **55**, **56** e **58** foram observados deslocamentos batocrômicos, exibindo máximos de absorção ótica deslocados para o vermelho em comparação com o monômero em solução ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF) o que corresponde a agregados do tipo J (1). Como exemplo, tem-se o espectro de absorção no UV-visível do composto **54** no estado sólido (Figura 45). No espectro observa-se uma banda em 401 nm, deslocada para menor comprimento de onda (deslocamento hipsocrômico) em relação ao espectro de absorção em solução, mas também pode se observar um ombro em aproximadamente 320 nm. Essa banda não pode ser atribuída nem pode se definir um comprimento de onda devido ao fato de se encontram na região do vidro que atua como branco. Portanto, o único comprimento de onda considerado foi em 401 nm.



**Figura 45.** Espectro de absorção do composto 54 em filme na região do UV-visível

### 5.5.3 Caracterização eletroquímica

A sobreposição de orbitais moleculares produz dois níveis energéticos denominados *HOMO* y *LUMO* e a diferença entre eles caracteriza o *gap* (relacionado ao visível) da molécula em estudo com valores que vão desde 1,2 eV a 3,5 eV os quais correspondem com a faixa espectral da luz do infravermelho ao ultravioleta (8).

A curva redox é mostrada na Figura 46 e os níveis de energia de orbital de fronteira correspondentes com base nos dados redox estão resumidos na Tabela 14. Uma solução de CH<sub>3</sub>COOH (0,1 M) foi usada como eletrólito de suporte, o os valores foram obtidos a uma velocidade de varredura de 200 m.s<sup>-1</sup> com um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como padrão.

A traves da fabricação de um filme pela técnica de *spin-coating* como eletrodo de trabalho em uma montagem de medição de voltametria cíclica foi possível obter o nível energético *HOMO* das moléculas **54-62**. O voltograma da molécula **54** obtido pode-se observar na Figura 46 com destaque no cruzamento das curvas onde é possível obter o valor de 5,49 eV correspondente ao *HOMO* (valor corrigido a partir dos potenciais dos eléctrodos) com aplicação das Eq. 8 e 9 e a partir da Eq. 11 pode se graficar  $(\alpha u)^2$  vs hu (eV) (Figura 47) e obter assim o valor da energia do *gap*  $E_{gap}$  (2,78 eV) e finalmente por diferença entre o valor de *HOMO* e a  $E_{gap}$  se obte o valor de LUMO sendo no caso de 54 de 2,71 eV. Os valores de *HOMO* e *LUMO* estão na Tabela 14 (46).

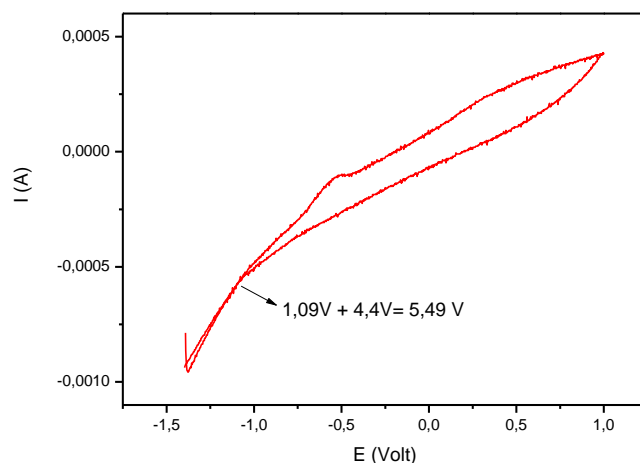


Figura 46. Voltograma do composto **54** (filme)

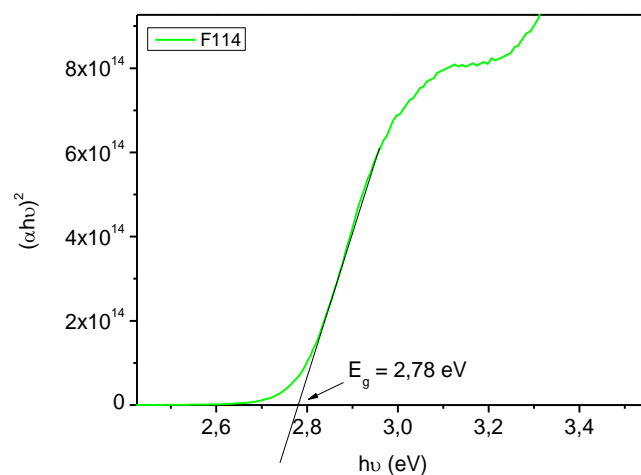


Figura 47. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto **54** (filme)

Tabela 14. Valores calculados *HOMO* e *LUMO* para cada molécula sintetizada

Composto	$E_{\text{gap}}$ (V)	<i>HOMO</i> (V)	<i>LUMO</i> (V)
<b>54</b>	2,78	5,49	2,71
<b>55</b>	2,72	5,50	2,83
<b>56</b>	2,72	5,35	2,63
<b>57</b>	2,93	5,63	2,70
<b>58</b>	2,59	5,66	3,07
<b>59</b>	2,78	5,33	2,55
<b>60</b>	2,57	5,68	3,11
<b>61</b>	2,65	5,59	2,94
<b>62</b>	2,68	5,33	2,46

## 6 Considerações finais

O presente trabalho resultou na síntese de novas difluoroboro-flavanonas com diferentes padrões de substituição. Os novos compostos obtidos tiveram as suas propriedades óticas estudadas.

Durante a síntese realizada, foram obtidas nove flavanonas com ótimos rendimentos, sendo duas inéditas, e nove difluoroboro-flavanonas inéditas, com rendimentos satisfatórios (48-75 %). Os compostos obtidos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135, COSY, HSQC,  $^{19}\text{F}$  e difração de raios X. Cada uma das difluoroboro-flavanonas obtidas foi analisada pelas técnicas de absorção de UV-visível e emissão de fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo em três solventes:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e THF. Foram obtidos os valores de rendimento quântico e tempo de decaimento, tendo o composto **57** apresentado o maior valor de rendimento (0,75012) em  $\text{CHCl}_3$  e um tempo de decaimento de  $4,78 \pm 0,03$  nanosegundos. Todas os compostos apresentaram um único tipo de decaimento, o que permitiu determinar que o processo de emissão é devido a uma espécie e um processo de decaimento só. Não pode ser estabelecida uma relação entre os padrões de substituição das moléculas obtidas e as propriedades óticas observadas, devido ao fato de só apresentarem interações com o solvente, mais que com a natureza os grupos substituintes (doador-aceitor), portanto, a relação existente foi estabelecida entre cada molécula e a polaridade do solvente utilizado. Foram calculados os valores de *HOMO* e *LUMO* para cada molécula a partir de voltametria cíclica e espectroscopia de absorção no UV-visível com o fim de quantificar a energia do elétron no seu estado excitado até o seu estado fundamental.

Os resultados das propriedades óticas obtidos foram consideravelmente relevantes o que permite continuar o estudo das novas difluoroboro-flavanonas objetivando sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

## 7. Bibliografia

1. LI D. et al. **Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs)**. 2013. Chem. Soc. Rev. Vol. 42, p. 8416-8433.
2. CHEN P-Z. et al. **Difluoroboron  $\beta$ -diketonate dyes: Spectroscopic properties and applications**. 2017. Coord. Chem. Rev. Vol. 350, p. 196-216.
3. KAJIWARA Y. et al. **Efficient simultaneous emission from RGB-emitting organoboron dyes incorporated into organic–inorganic hybrids and preparation of white light-emitting materials**. 2013. J. Mater. Chem. C.
4. DALY M. et al. **Blue thermally activated delayed fluorescence from a biphenyl difluoroboron  $\beta$ -diketonate**. 2016. RSC Adv. Vol. 6, p. 81631-81635.
5. WARD J. et al. **The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor–acceptor charge-transfer molecules**. 2016. Chem. Commun. Vol 52, p. 2612-2615.
6. SAE YOUN L. et al. **OLEDs, Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence**. 2014. Ang. Chem Int. Vol. 52, p. 1-7.
7. WANG T. et al. **Waterborne polyurethanes prepared from benzophenone derivatives with delayed fluorescence and room-temperature phosphorescence**. 2018. Polym. Chem., Vol. 9, p. 1303-1308.
8. ATSUSHI S. et al. **New Fluorescence Domain “Excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecules with Fused p-Orbitals in Crystals**. 2015. Chem. Eur. J., Vol. 21, p. 18128 – 18137.
9. FRANCES L. **Sensitization of lanthanide ions by triarylboron functionalized  $\beta$ -diketones**. Canada. 2014. p. 80.
10. BERNARD V. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. 2001. Francia. p. 383.
11. CURCIO S. **Caracterização de filmes de Ftalocianina de hidróxido de alumínio com adição de nanotubos de carbono de paredes multiplex**

**funcionalizados para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos.** Ouro Preto. 2019.

**12. NIU L-Y. BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine.** 2012. J. Am. Chem. Soc. Vol.134, p. 18928–18931.

**13. FEDORENKO E. o-Hydroxydibenzoylmethanate of boron difluoride: A complex with multi-stimuli-responsive emission effects.** 2019. Mol. and Biom. Spectroscopy. Vol. 223, p. 117-367.

**14. Morgan G. e Tunstall R. Researches on Residual Affinity und Coordination. Part XXI. Boron  $\beta$ -Diketones-Difluorides.** 1924. Researches on Residual Affinity and Coord, p. 1963-1967.

**15. CHOW Y. Spectroscopic and electrochemical properties of 1,3-diketoneboron derivatives.** 1996. J. Ph. Org. Chem. Vol. 9, p. 7-16.

**16. MORRIS W. et al. Stimuli responsive furan and thiophene substituted difluoroboron b-diketone materials.** 2016. J. Ph. Chem, Vol. 1, p. 158 – 166.

**17. SHOKOVA E. et al. 1,3-Diketones. Synthesis and Properties.** 2015. Russ. J. Org. Chem. Vol. 51, Num. 6, p. 773–847.

**18. GELFAND N. et al. The molecular structure and absorption spectrum of hydroxy substituted dibenzoylmethanatorboron difluoride in solution: A theoretical and experimental study.** 2018. J. Mol. Struct. Vol. 1151, p. 177-185.

**19. GUIEU S. et al. Synthesis, Post-Modification and Fluorescence Properties of Boron Diketone Complexes.** 2018. Eur. J. Org. Chem, Vol. 14, P. 3423 – 3426.

**20. VIGATO A. et al. The evolution of -diketone or -diketophenol ligands and related complexes.** 2009. Coord. Chem. Rev. Vol. 253, p.1099–1201.

**21. HU J. et al. A simple approach to aggregation-induced emission.** 2013 Tet. Letters. Vol. 54, p. 4167–4170.

**22. YUAN O. et al. The photoaddition of 1,3-diketoneboron difluorides with benzene derivatives.** 1991. Can. J. Chem. Vol. 69, p. 423-231.

**23. ZHANG G. et al. Multi-Emissive Difluoroboron Dibenzoylmethane Polylactide Exhibiting Intense Fluorescence and Oxygen-Sensitive Room-Temperature Phosphorescence.** 2007. J. Am. Chem. Soc. Vol. 129, p. 8942-8943.



24. ZHANG G. et al. **Polymorphism and Reversible Mechanochromic Luminescence for Solid-State Difluoroboron Avobenzone**. 2013. J. Am. Chem. Soc. Vol. 132, p. 2160–2162.

25. HU J. **A simple approach to aggregation-induced emission**. Tetrahedron Lett. Vol. 54, p. 4167–4170.

26. ZHANG G. et al. **Multi-Emissive Difluoroboron Dibenzoylmethane Polylactide Exhibiting Intense Fluorescence and Oxygen-Sensitive Room-Temperature Phosphorescence**. J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, p. 8942-8943.

27. ZHANG G. et al. **Polymorphism and Reversible Mechanochromic Luminescence for Solid-State Difluoroboron Avobenzone**. 2010. J. Am. Chem. Soc. Vol. 132, p. 2160–2162.

28. XU S. et al. **Aromatic Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Complexes: Effects of  $\pi$ -Conjugation and Media on Optical Properties**. 2013. Am Chem Soc. Vol. 52, p. 3597-3619.

29. MAMIYA M. et al. **Photochemically assisted synthesis and photophysical properties of difluoroboronated  $\beta$ -diketones having fused four benzene rings; chrysene and pyrene**. 2016. Photochem. Photobio. Science, Vol.15, P. 928 -936.

30. MAYORAL M. et al. **Alkoxy-substituted difluoroboron benzoylmethanes for photonics applications: A photophysical and spectroscopic study**. 2011. Dalton, Vol. 40, p. 377-380

31. ATSUSHI L. et al. **White light emission from a single component system: remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanoboron difluoride**, 2012. Tetrahedron Lett., Vol. 52, p.4138-4141.

32. YAMAGUCHI Y. et al. **How the  $\pi$  Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency**. 2008. J. Am. Chem. Soc. Vol. 130, p. 13867–13869.

33. EUNSUN K. et al. **Borondifluoride complexes of hemicurcuminoids as bio-inspired push-pull dyes for bioimaging**, 2016. Org. Biom. Chem, Vol. 14, P. 1311 – 1324.

34. KONONEVICH Y. et al. **Synthesis and Photophysical Properties of Alkoxysilyl Derivatives of Dibenzoylmethanoboron Difluoride**. 2013. Heteroatom Chem, Vol. 24, P. 271 – 282.

35. LIU C. et al. **Synthesis, characterization and properties of furan containing difluoroboron complexes.** 2016. RSC Adv, Vol. 6, P. 92341 – 92348.
36. KONONEVICH Y. et al. **Synthesis and photophysical properties of halogenated derivatives of (dibenzoylmethanato)boron difluoride.** 2017. Spectrochimica Acta Mol. Biom. Vol. 175, p. 177–184.
37. ONO K. et al. **Synthesis and photoluminescence properties of BF<sub>2</sub> complexes with 1,3-diketone ligands.** 2007. Tetrahedron, Vol. 63, p. 9354–9358.
38. SAGAWA S. et al. **Quantitative evaluation of thermodynamic parameters for thermal back-reaction after mechanically induced fluorescence change.** 2013. RSC Adv, Vol. 3, P. 19785 – 19788.
39. RAN C. et al. **Design, Synthesis, and Testing of Difluoroboron-Derivatized Curcumins as Near-Infrared Probes for in Vivo Detection of Amyloid- $\beta$  Deposits.** 2009. J. Am. Chem. Soc. Vol. 131, p. 15257–15261.
40. MO H. et al. **Color Tuning of Avobenzene Boron Difluoride as an Emitter to Achieve Full-Color Emission.** 2016. Adv. Funct. Mater. Vol. 26, p. 6703–6710.
41. MIZUNO Y. et al. **(Dibenzoylmethanato)boron Difluoride Derivatives Containing Triphenylamine Moieties: A New Type of Electron-Donor/p- Acceptor System for Dye-Sensitized Solar Cells.** 2014. Chem. Eur. J. Vol. 20, p. 13286 – 13295.
42. DIOGO G. **Sintese e Avaliacao Antichagastica de Flavanonas Bioactivas.** Ouro Preto-Brasil. 2019
43. IAN J. B. et al. **Retrieval of Crystallographically-Derived Molecular Geometry Information.** 2004. J. Chem. Inf. Comput. Sci. Vol. 44, p. 2133-2144.
44. MACRAE C. F. et al. **Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction.** 2020. J. Appl. Cryst., Vol. 53, p. 226-235.
45. B. V. BUKVETSKII. et al. **Cristal structure and luminescence properties of 4-(4-benzoyloxy-2-hydroxyphenyl)-2,2-difluoro-6-phenyl-1,3,2-dioxaborine.** 2013. Russian Chem. Bulletin, Vol. 62, Num. 9, p. 1992-1998.
46. TAUC J. et al. **Optical properties and electronic structure of amorphous germanium.** 1966. Physica Status Solidi, Vol. 15, p. 627-637.

## 8. Anexos I.

### 8.1 Caracterização espectroscópica do composto 54

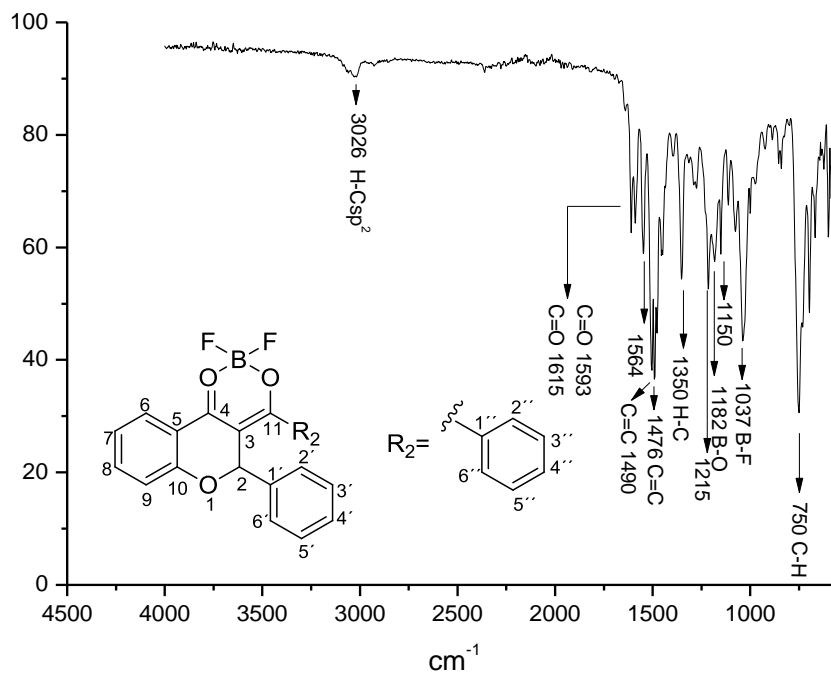


Figura 48. Espectro de absorção do composto 54 na região do infravermelho (Via ATR)

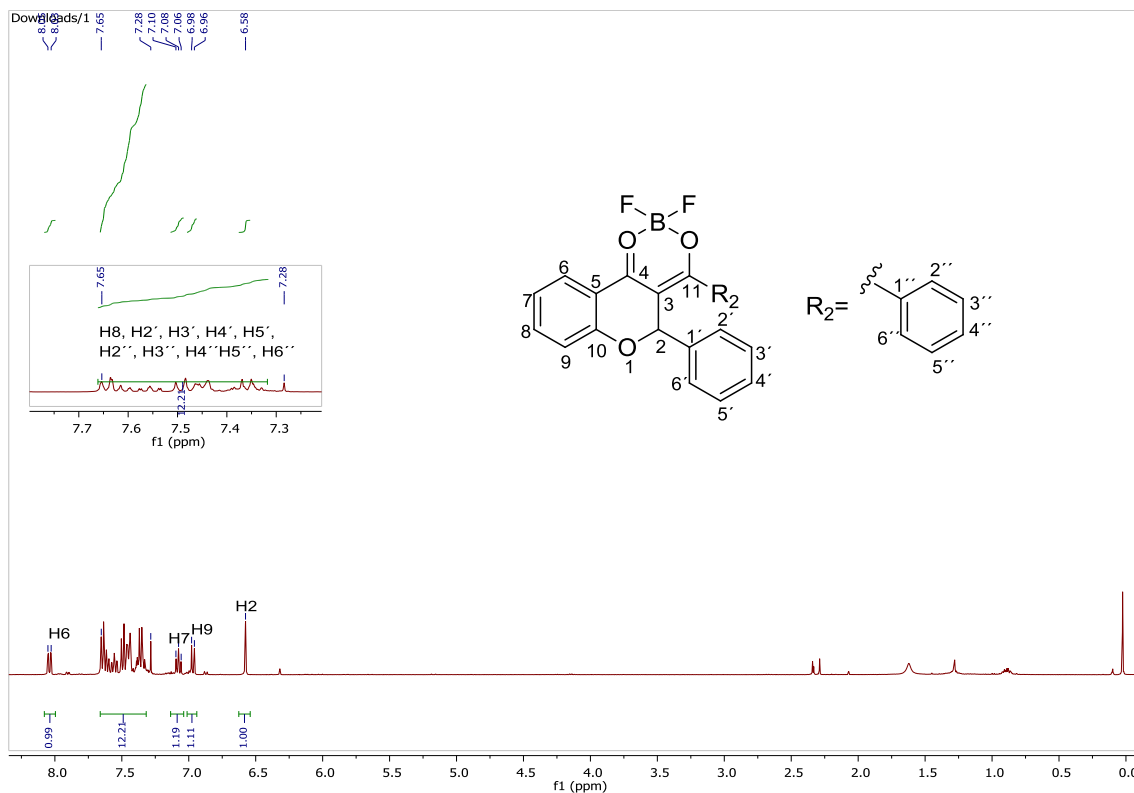


Figura 49. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 54 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

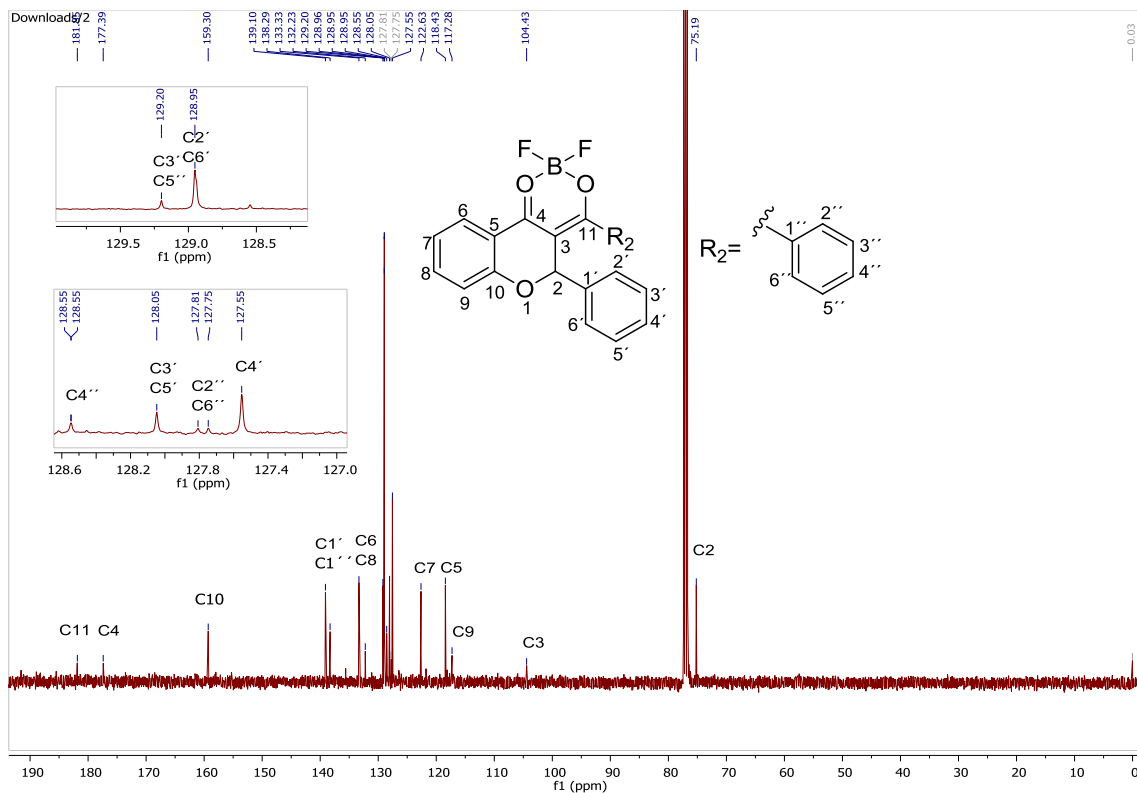


Figura 50. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto **54** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

## 8.2 Caracterização espectroscópica do composto 55

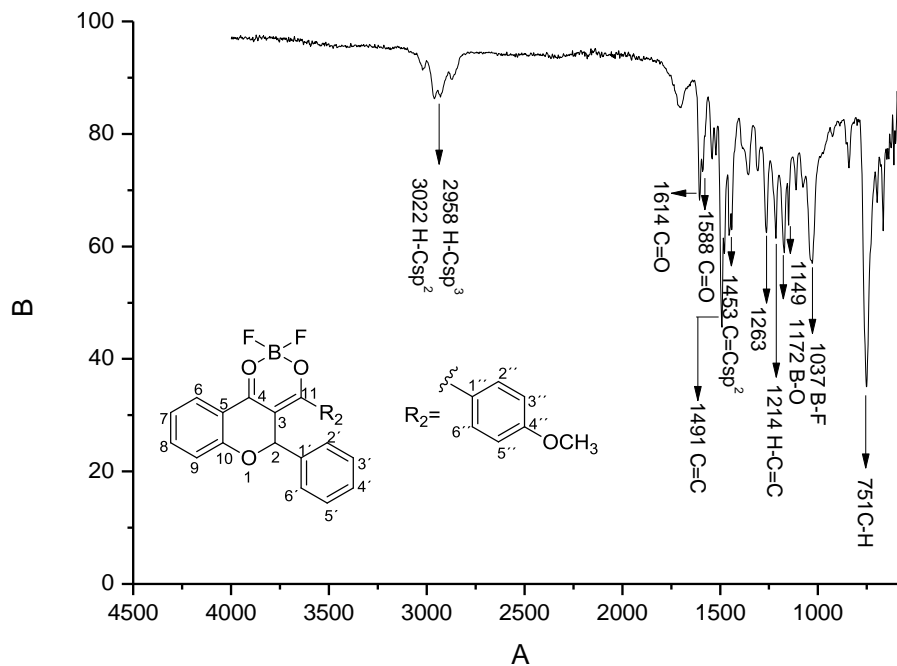


Figura 51. Espectro de absorção do composto 55 na região do Infravermelho (Via ATR)

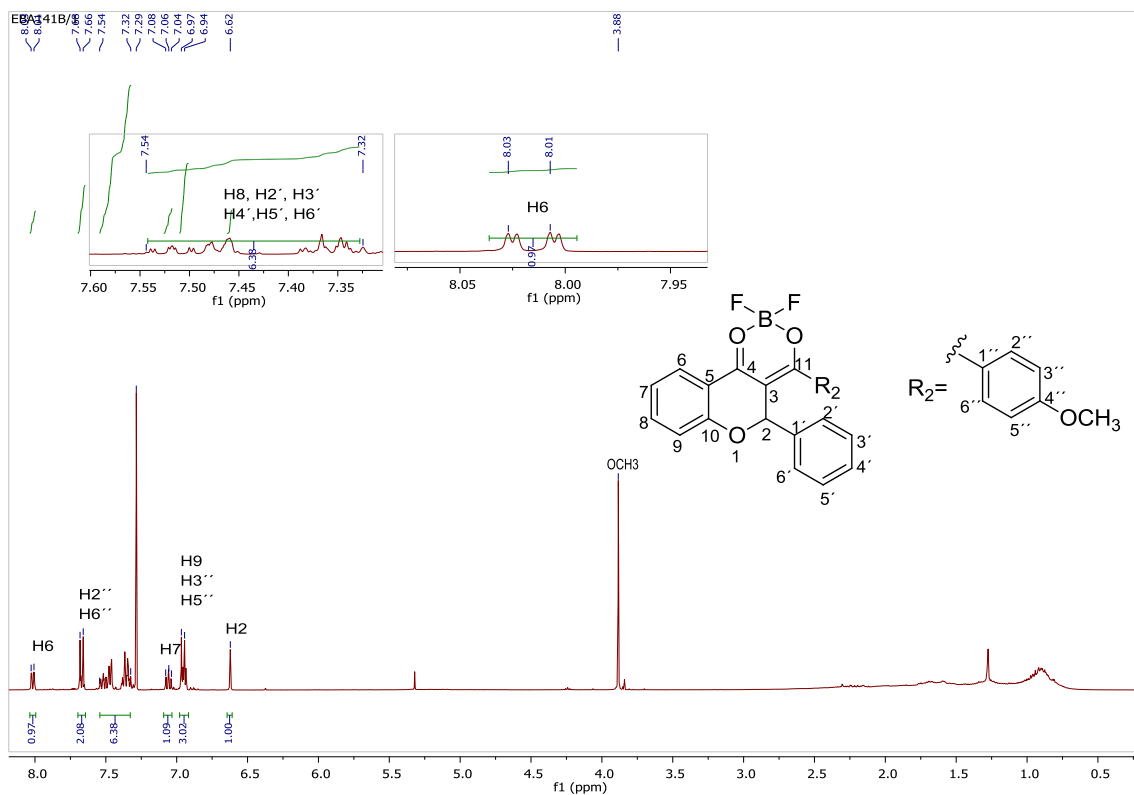


Figura 52. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 55 (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz)

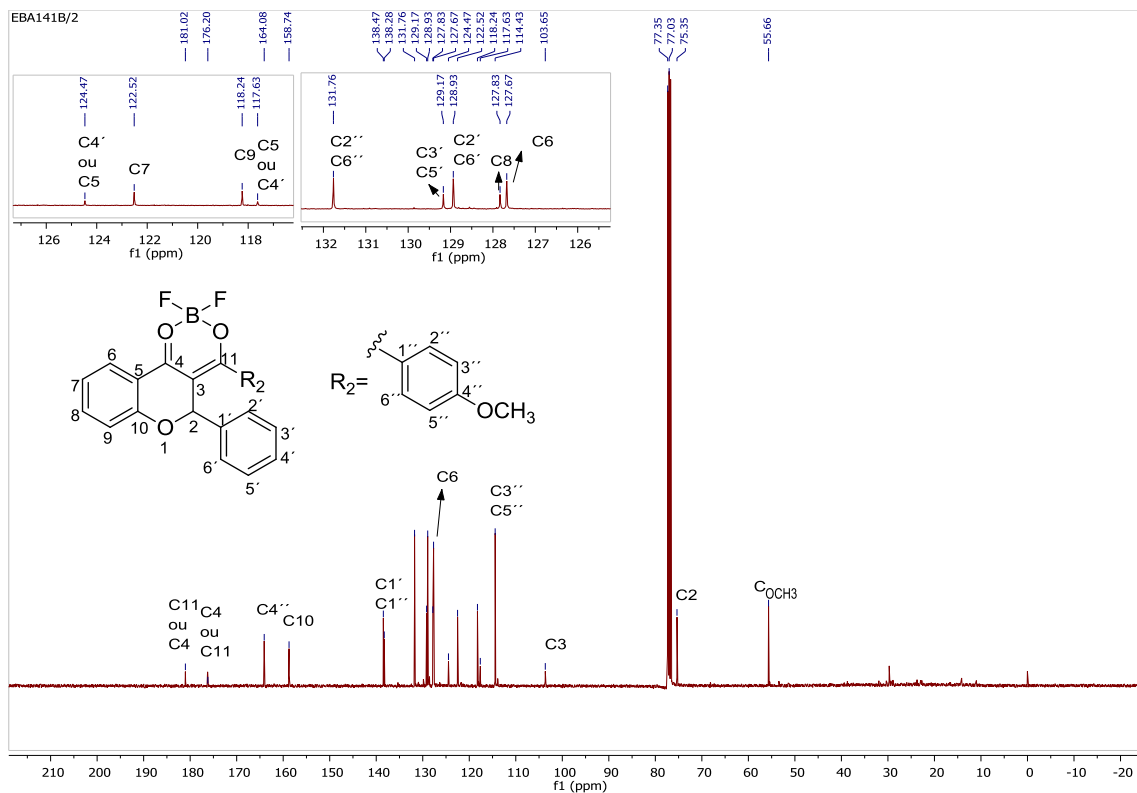


Figura 53. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 55 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

### 8.3 Caracterização espectroscópica do composto 56

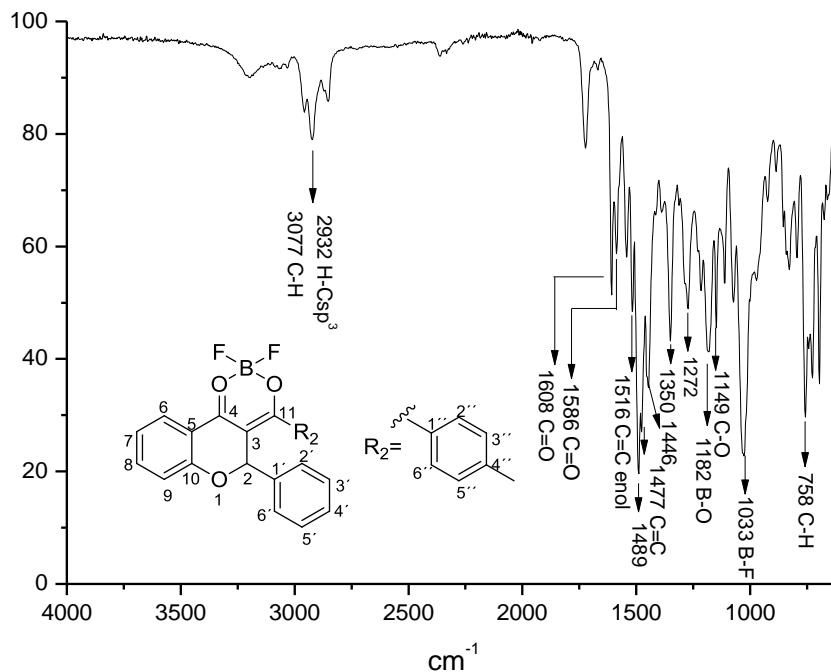


Figura 54. Espectro de absorção do composto 56 na região do Infravermelho (Via ATR)

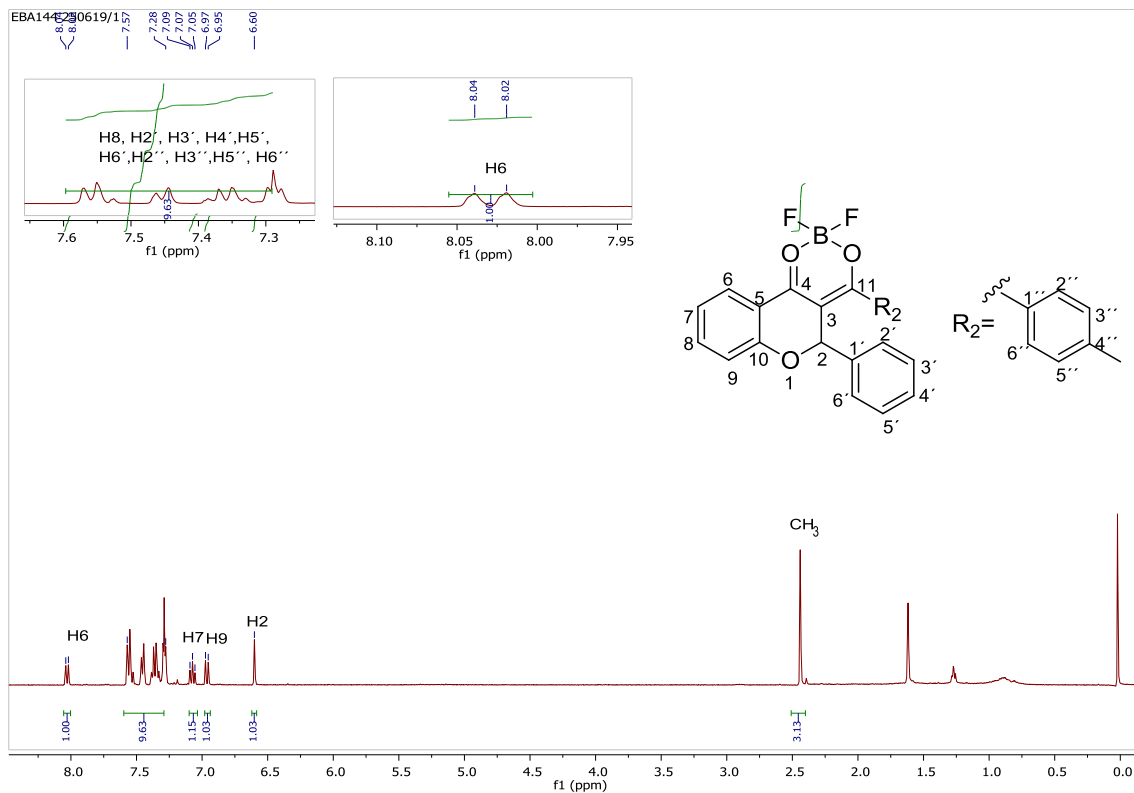


Figura 55. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 56 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

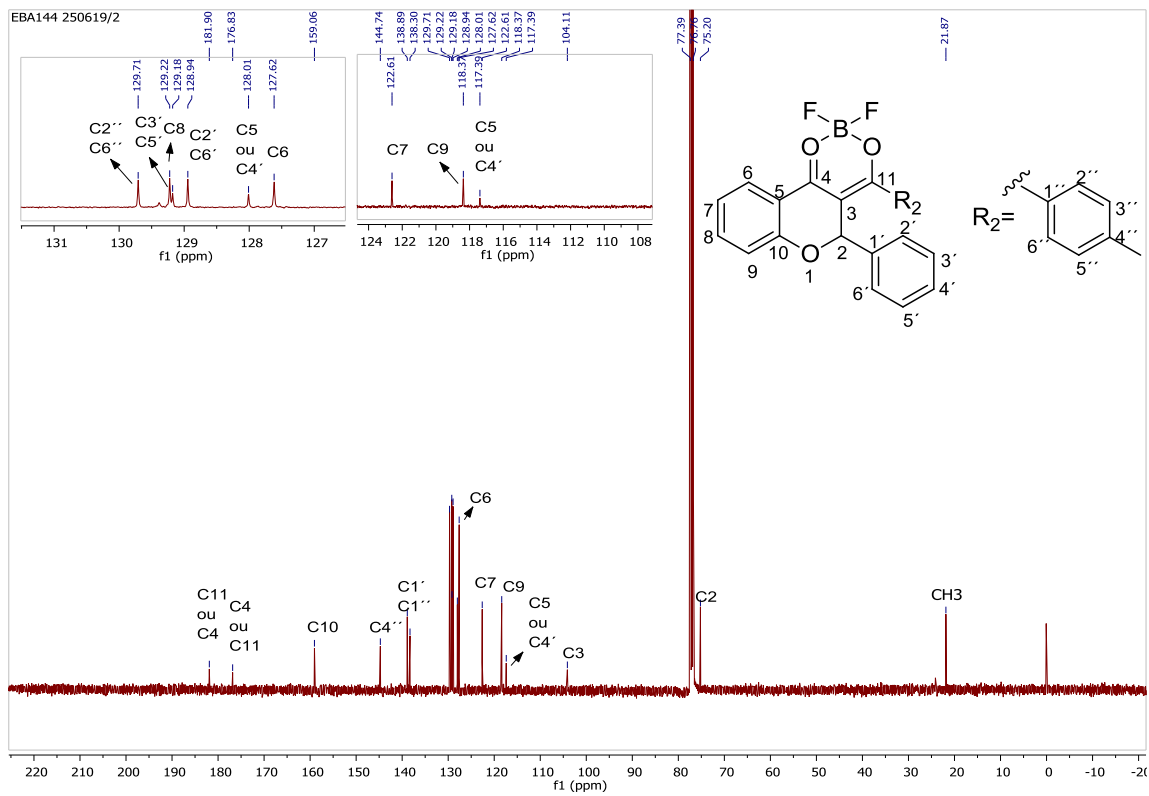


Figura 56. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 56 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)



## 8.4 Caracterização espectroscópica do composto 57

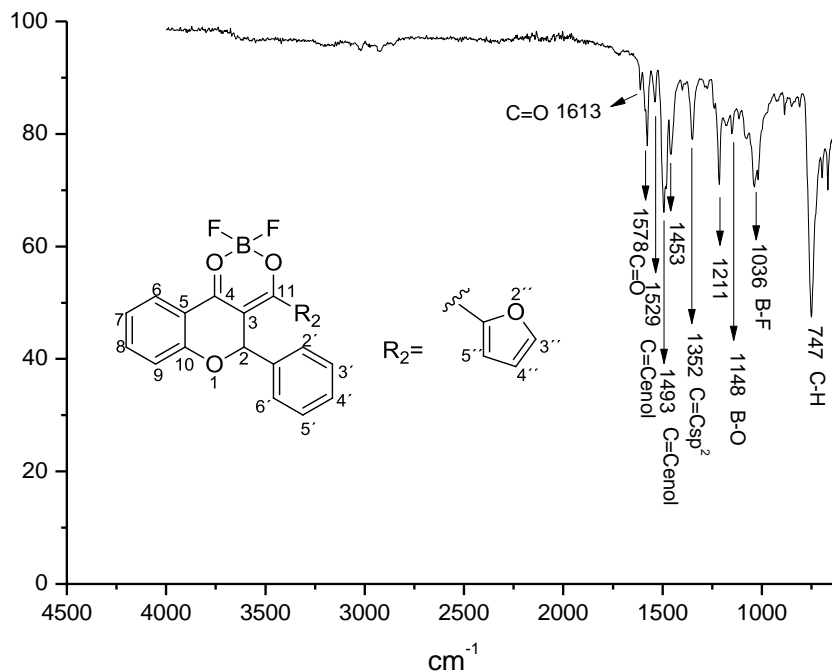


Figura 57. Espectro de absorção do composto 57 na região do infravermelho (Via ATR)

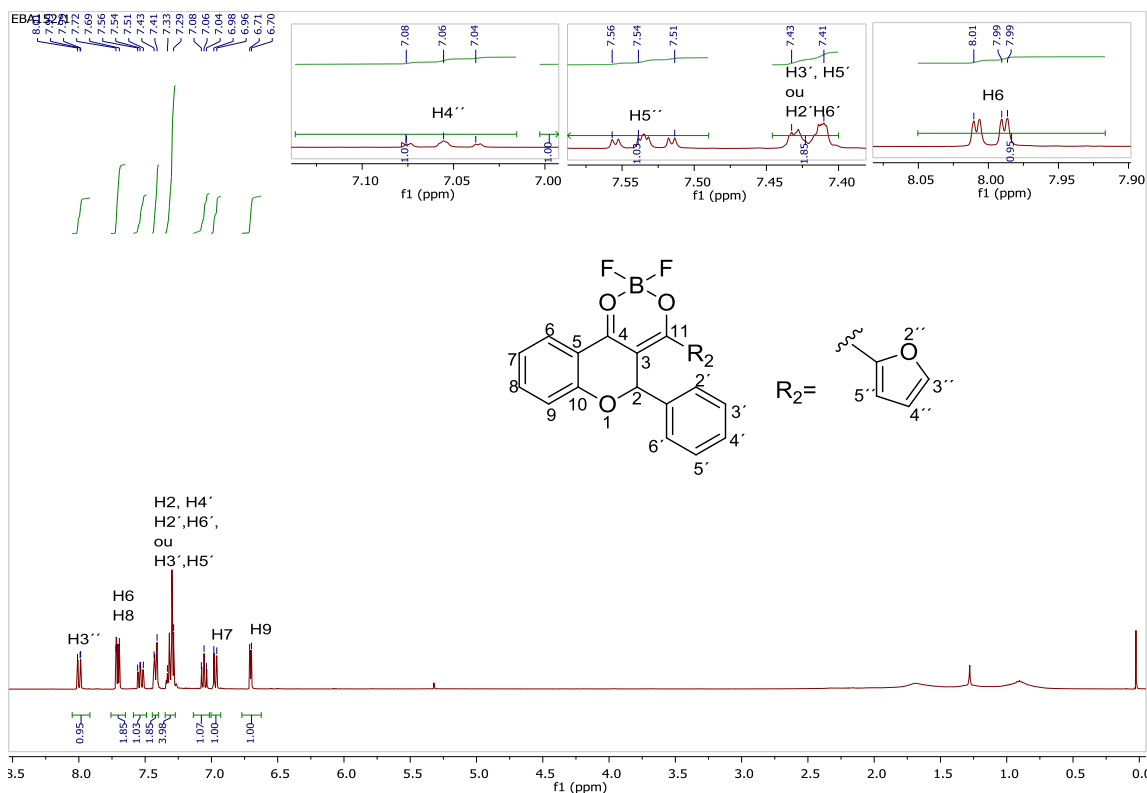


Figura 58. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 57 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

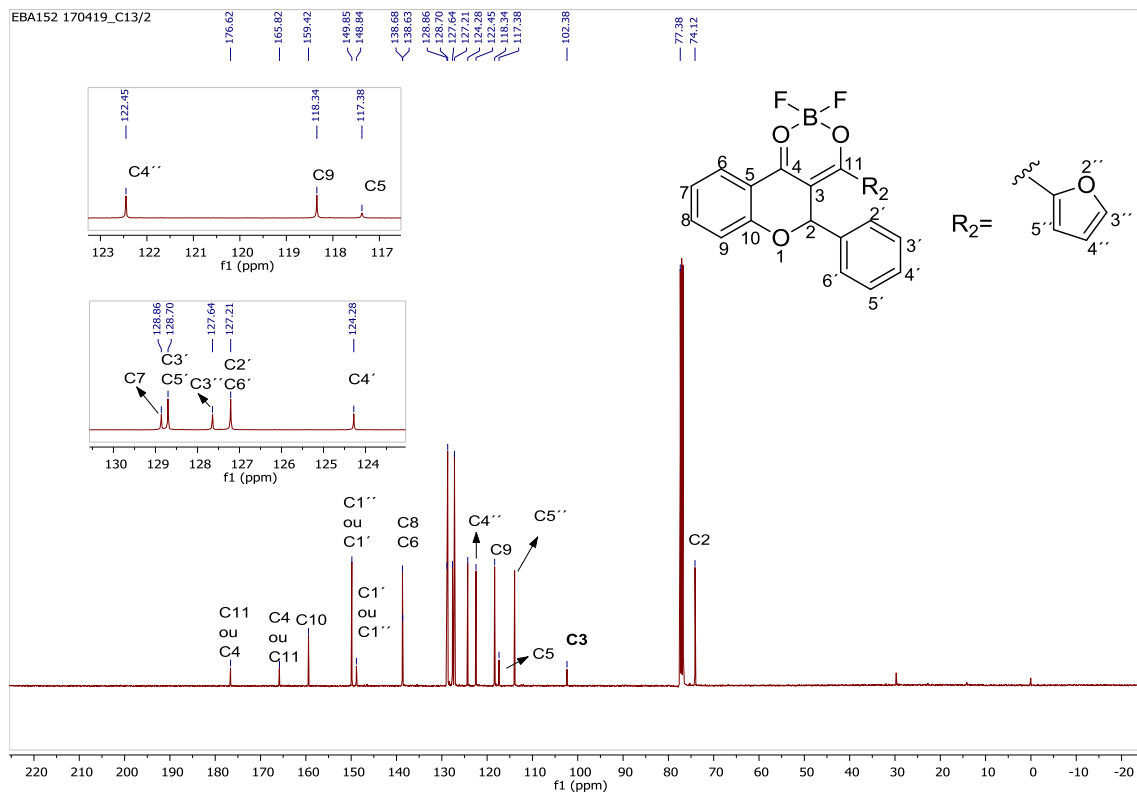


Figura 59. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto 57 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

## 8.5 Caracterização espectroscópica do composto 58

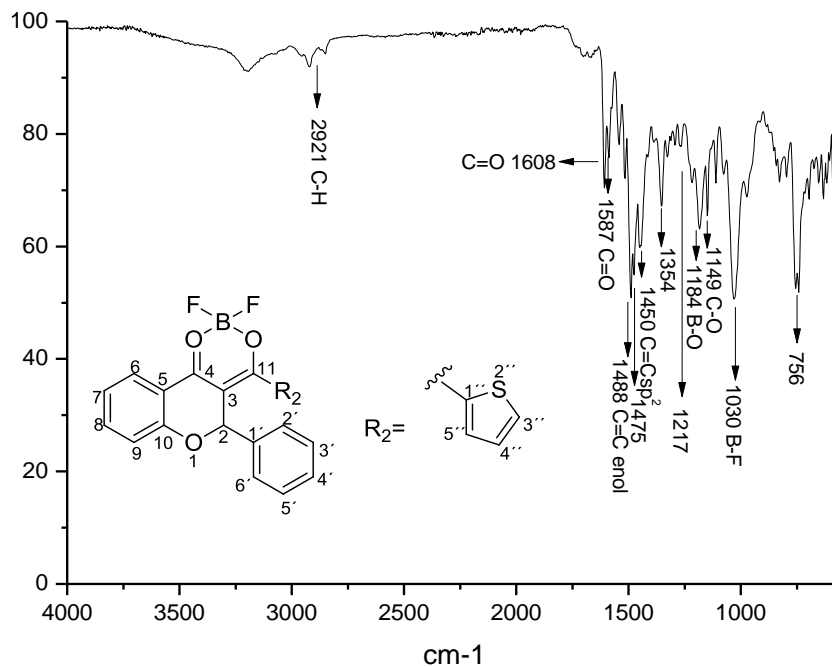


Figura 60. Espectro de absorção do composto 58 na região do Infravermelho (Via ATR)

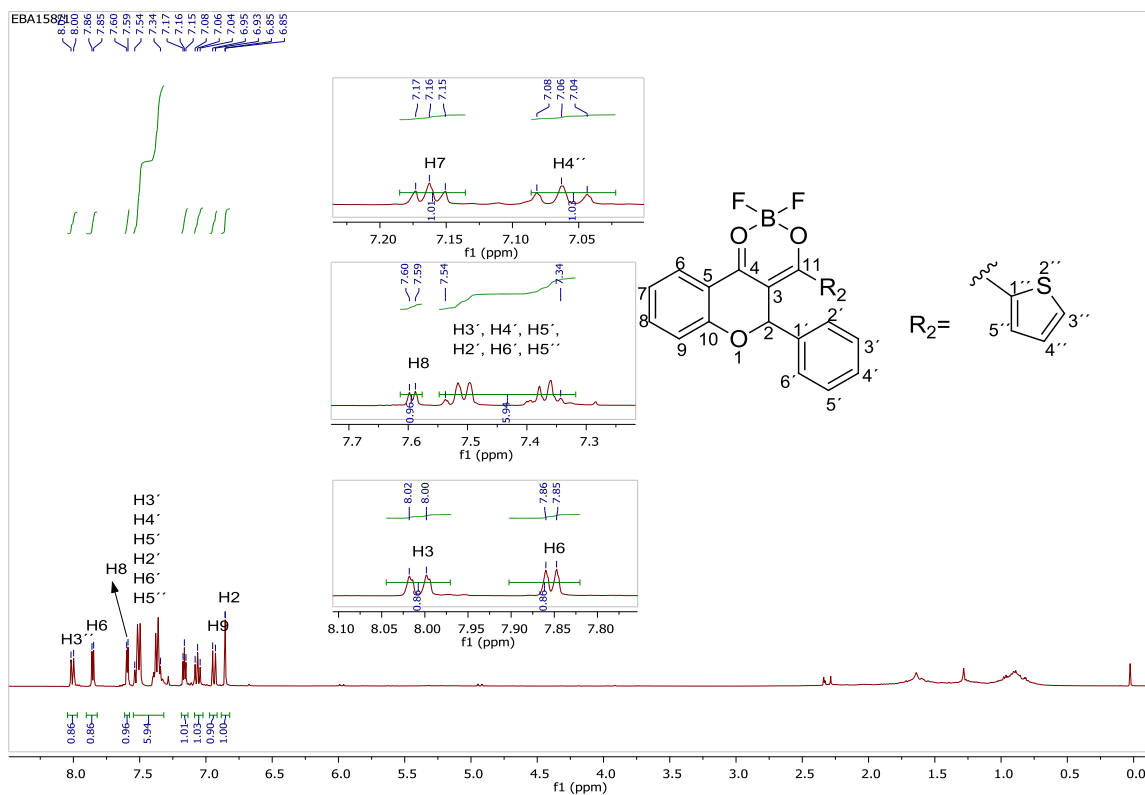


Figura 61. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 58 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

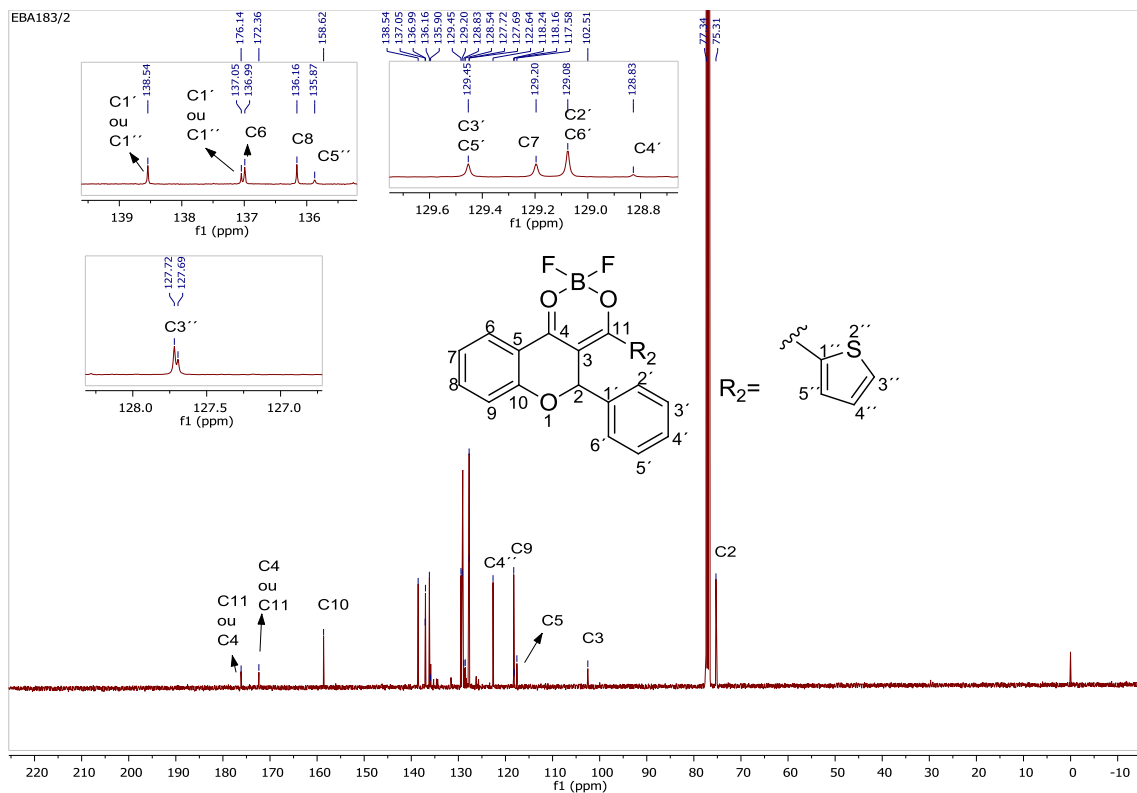


Figura 62. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 58 (CDCl<sub>3</sub> em 400 MHz)

## 8.6 Caracterização espectroscópica do composto 59

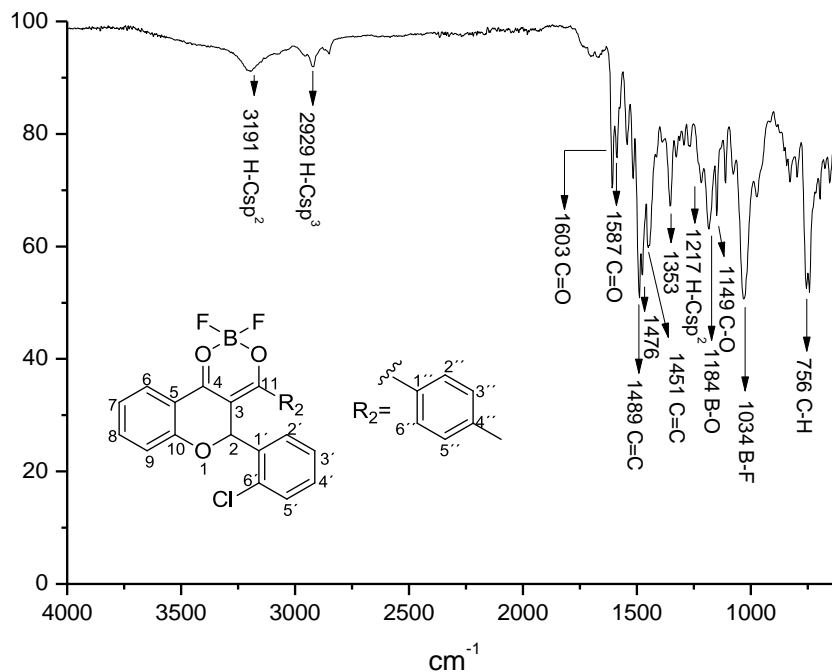


Figura 63. Espectro de absorção do composto 59 na região do infravermelho (Via ATR)

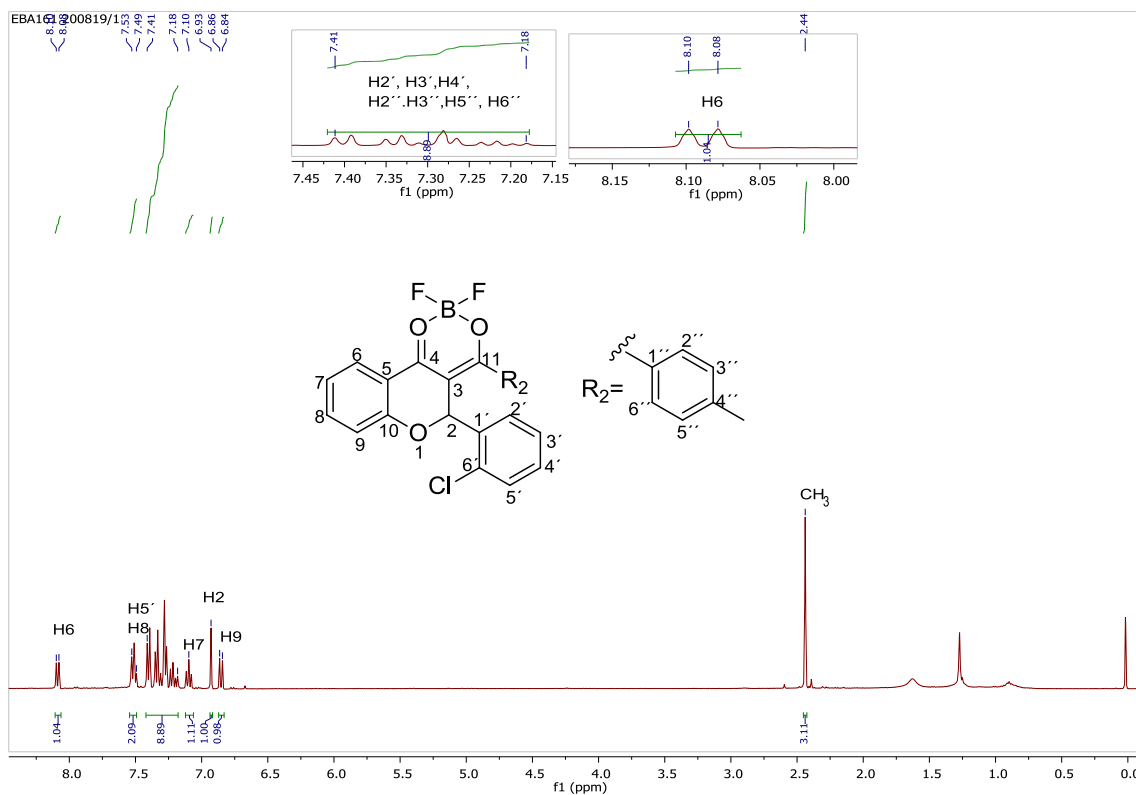


Figura 64. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 59 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

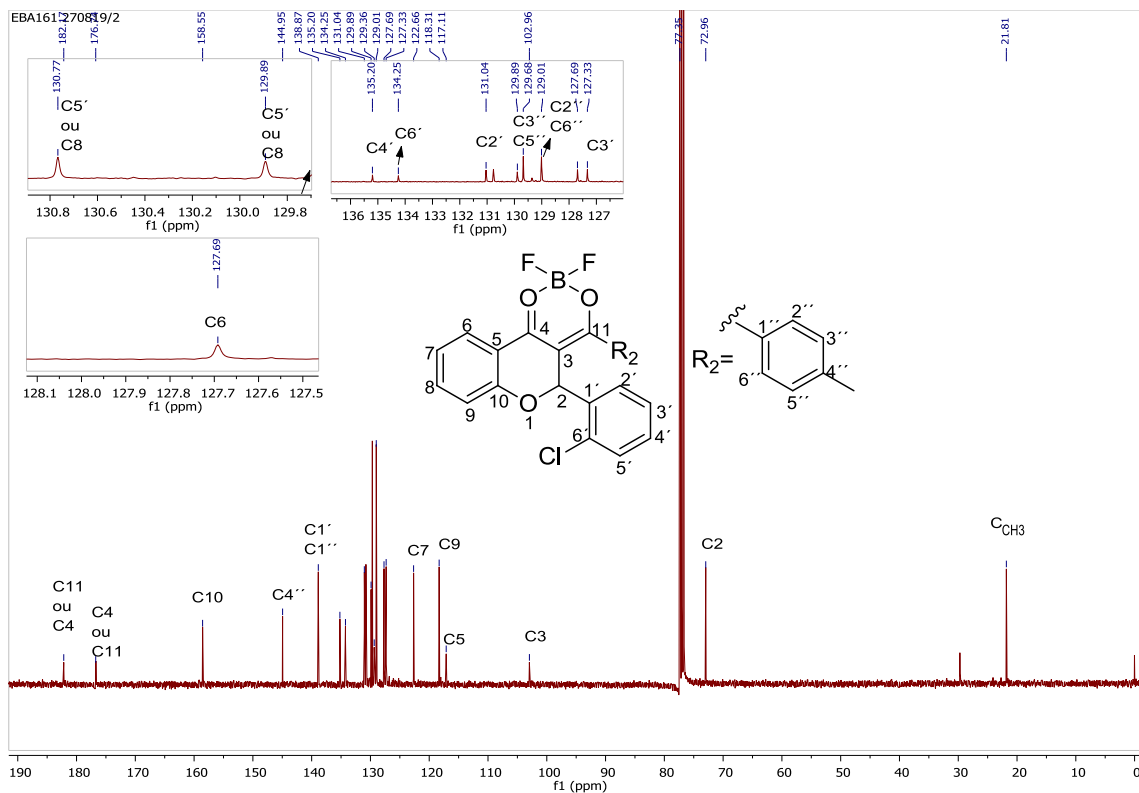


Figura 65. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 59 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

## 8.7 Caracterização espectroscópica do composto 60

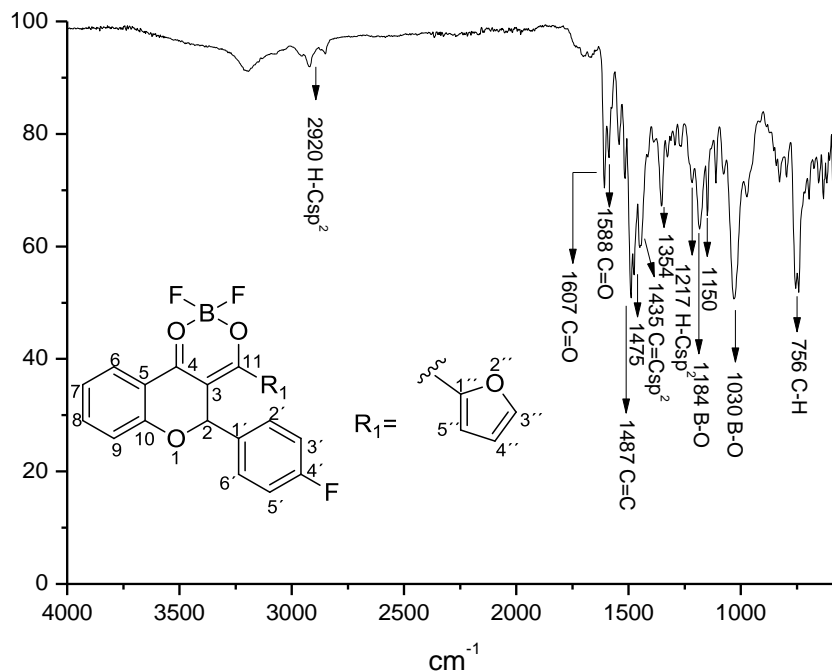


Figura 66. Espectro de absorção do composto 60 na região do Infravermelho (Via ATR)

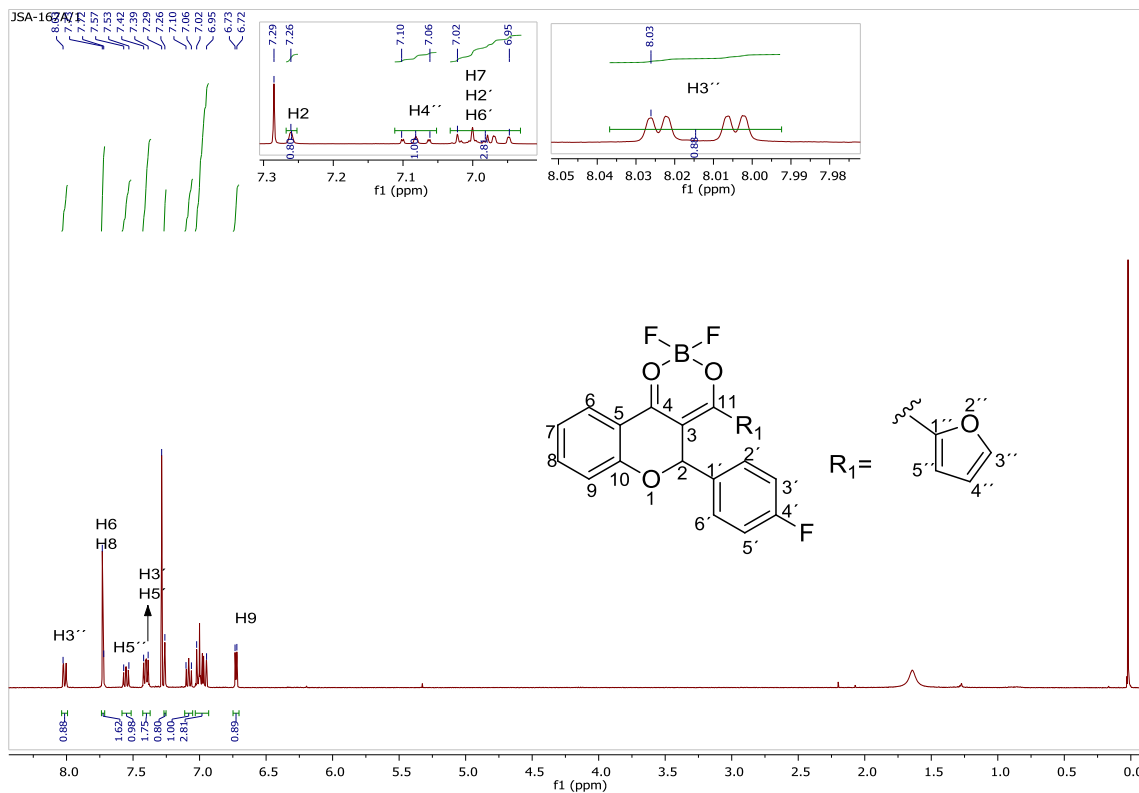


Figura 67. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 60 ( $\text{CDCl}_3$  em 400 MHz)

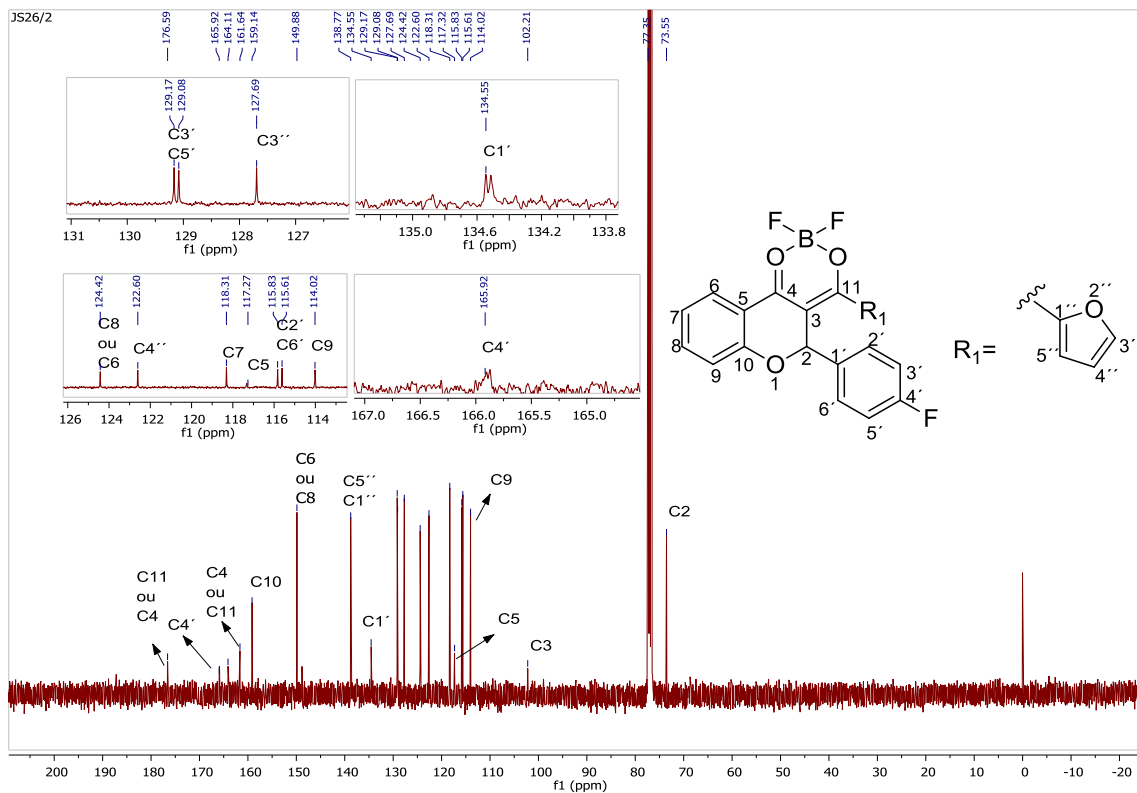


Figura 68. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 60 (CDCl<sub>3</sub> em 400 MHz)



## 8.8 Caracterização espectroscópica do composto 61

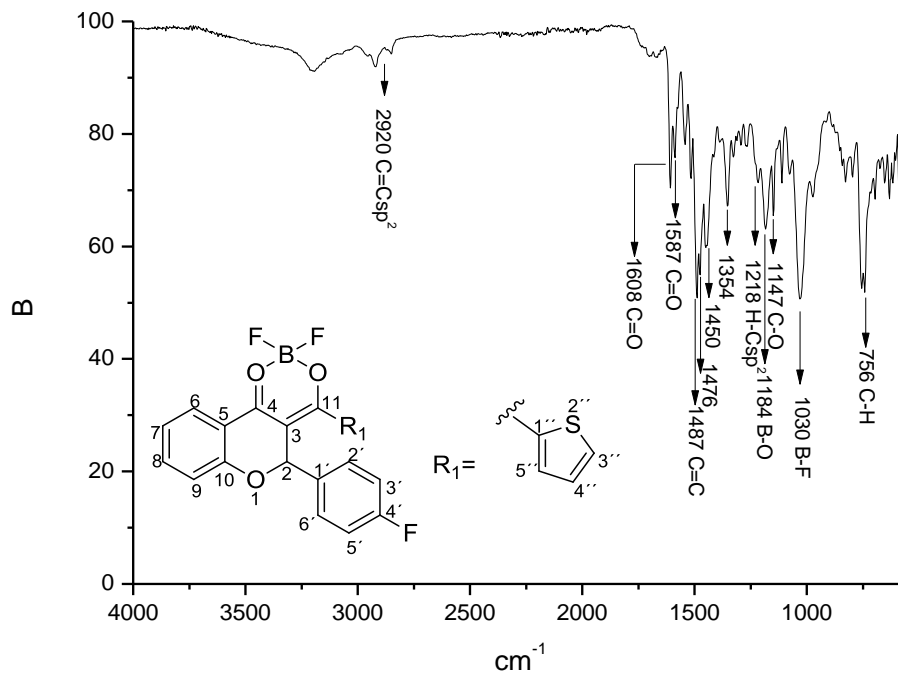


Figura 69. Espectro de absorção do composto 61 na região do infravermelho (Via ATR)

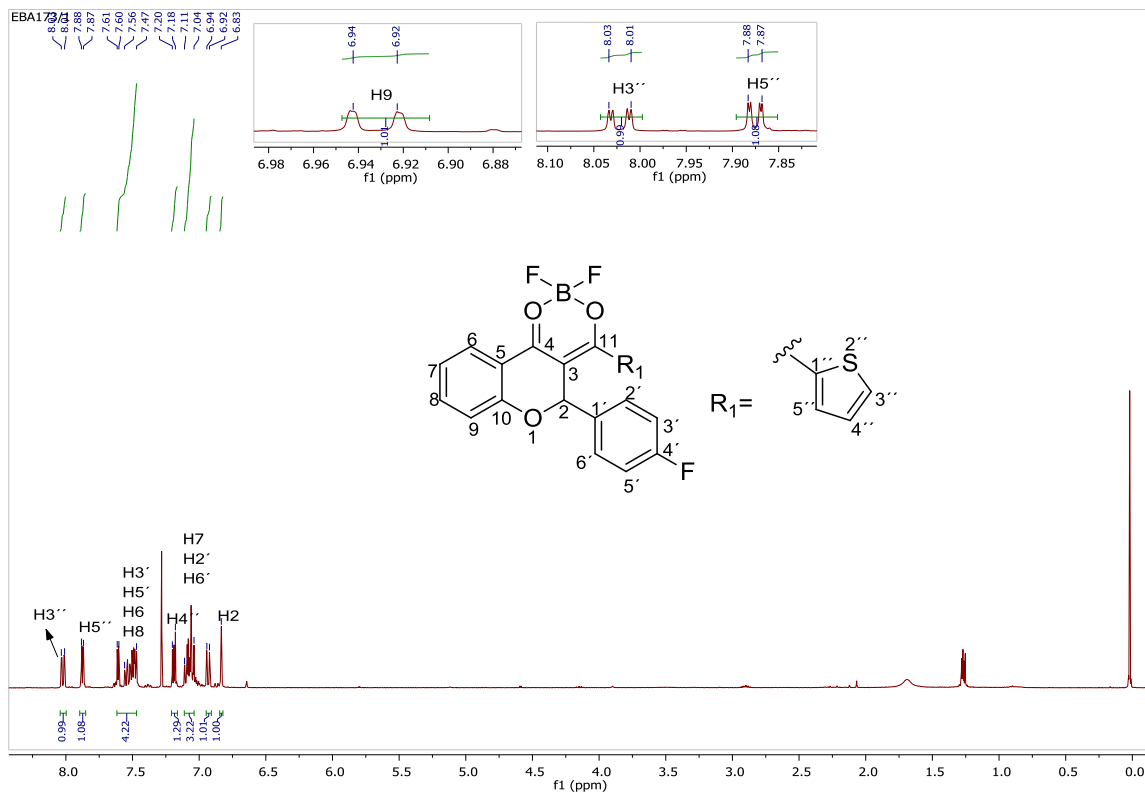


Figura 70. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 61 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

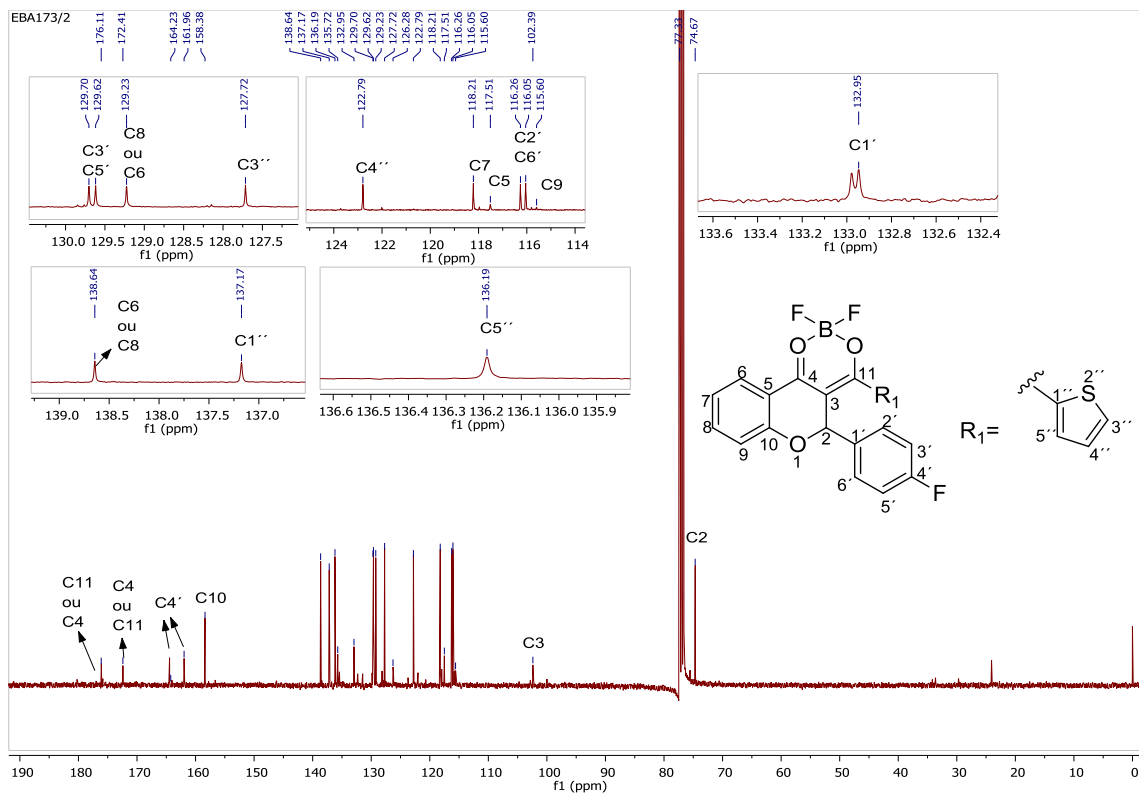


Figura 71. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 61 (CDCl<sub>3</sub> em 400 MHz)

## 8.9 Caracterização espectroscópica do composto 62

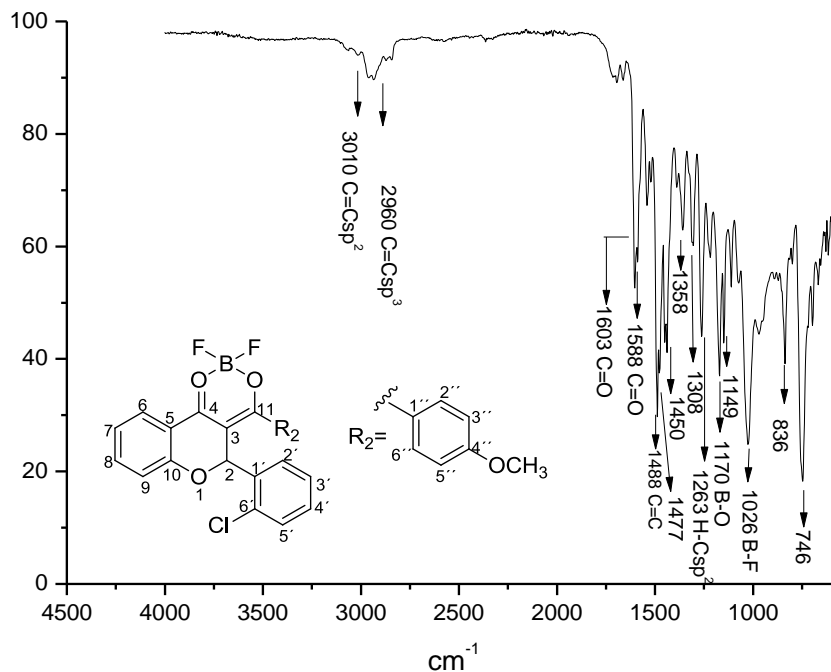


Figura 72. Espectro de absorção do composto 62 na região do infravermelho (Via ATR)

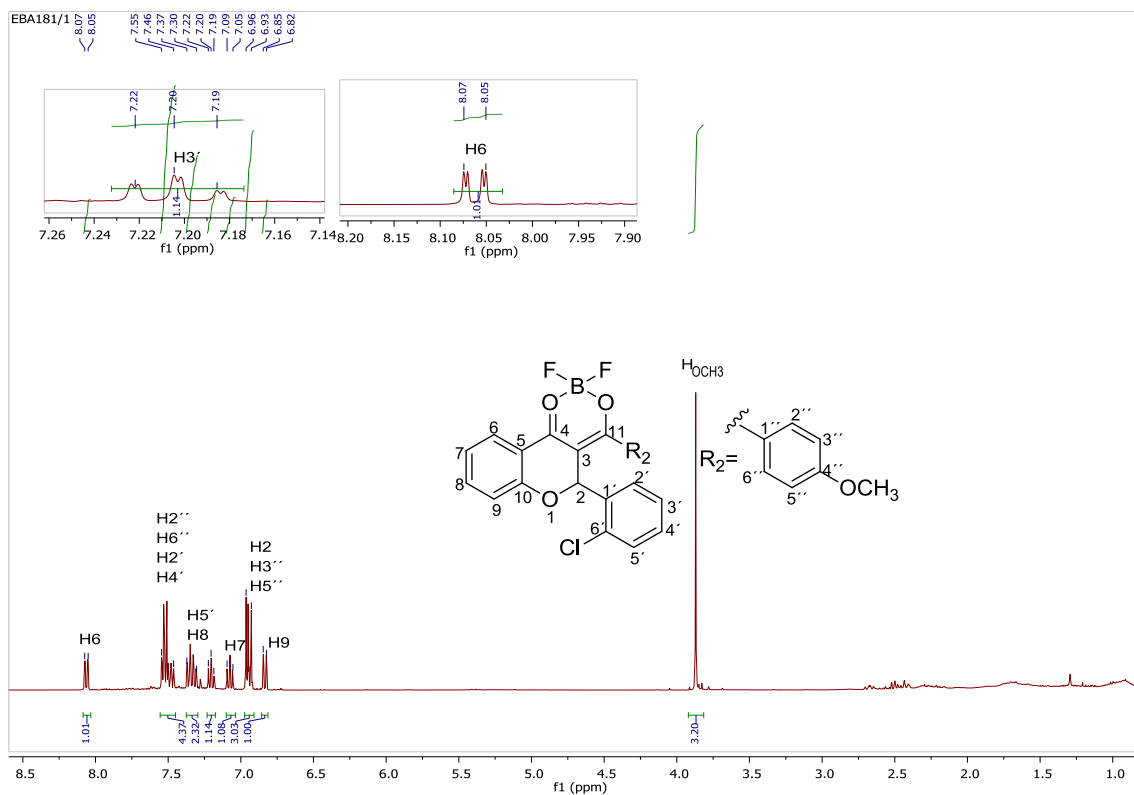


Figura 73. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 62 (CDCl<sub>3</sub> em 400 mHz)

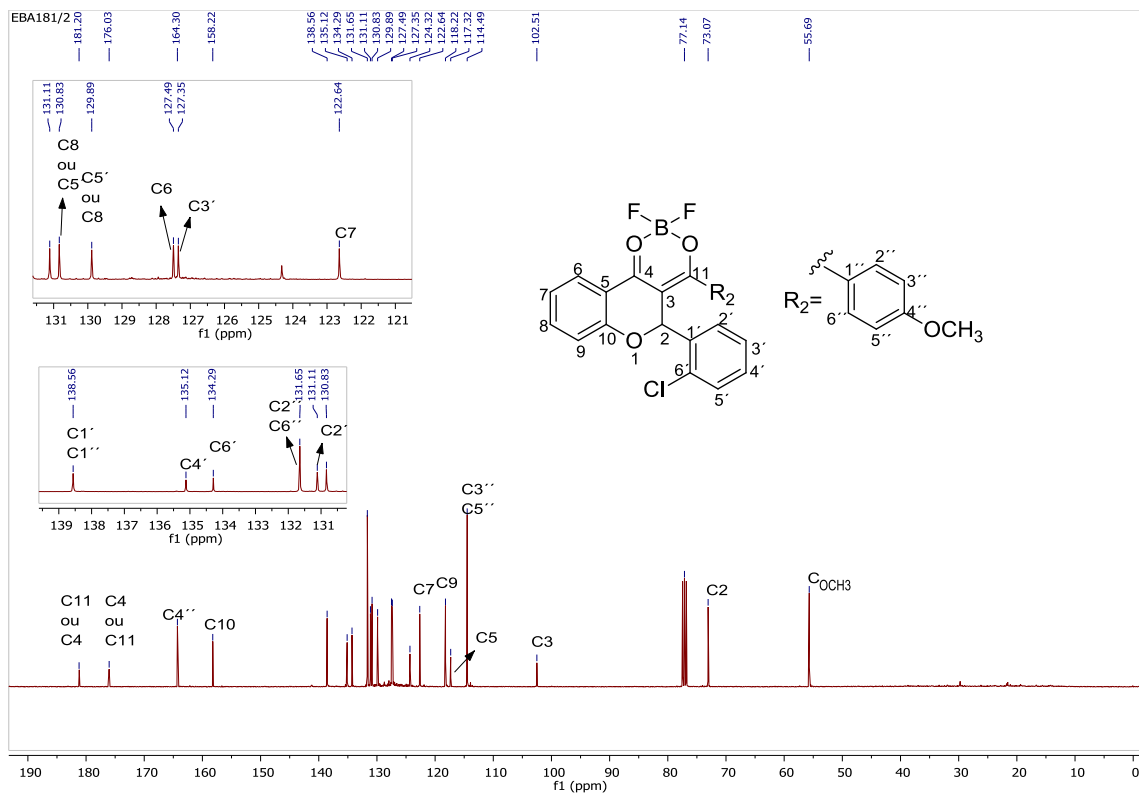


Figura 74. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto 62 ( $\text{CDCl}_3$  em 400 m

## 9 Anexos II

### 9.1 Caracterização espectroscópica do composto 49

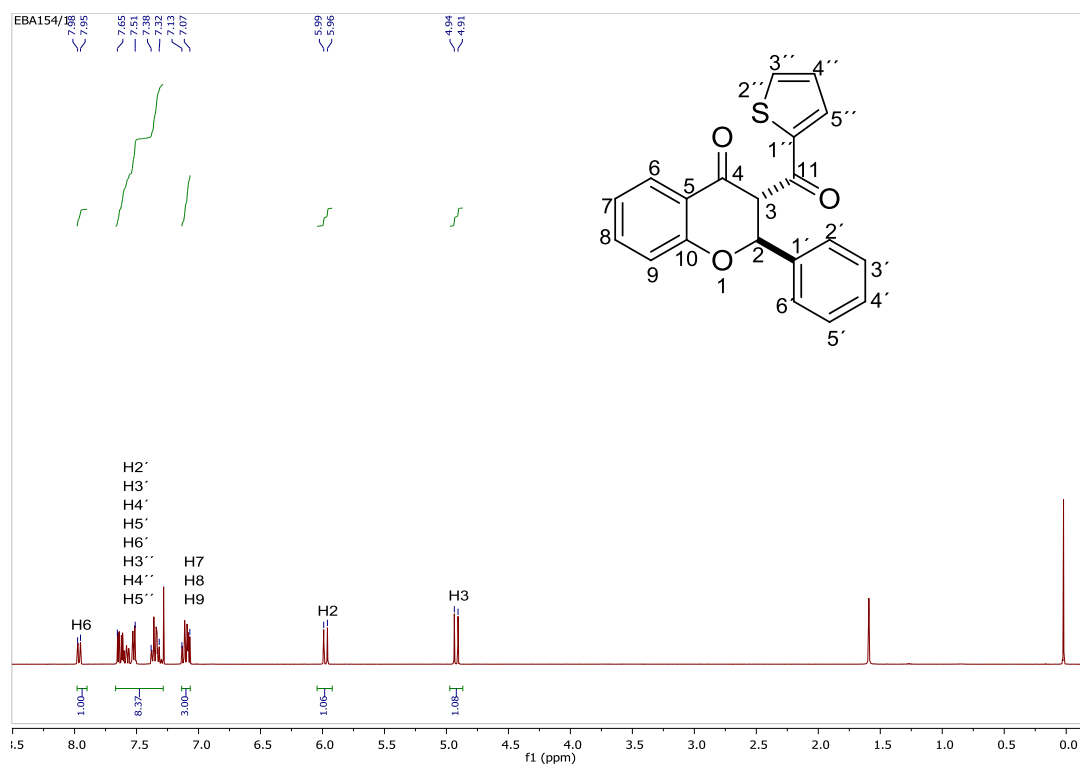


Figura 75. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 49 ( $\text{CDCl}_3$  em 400 mHz)

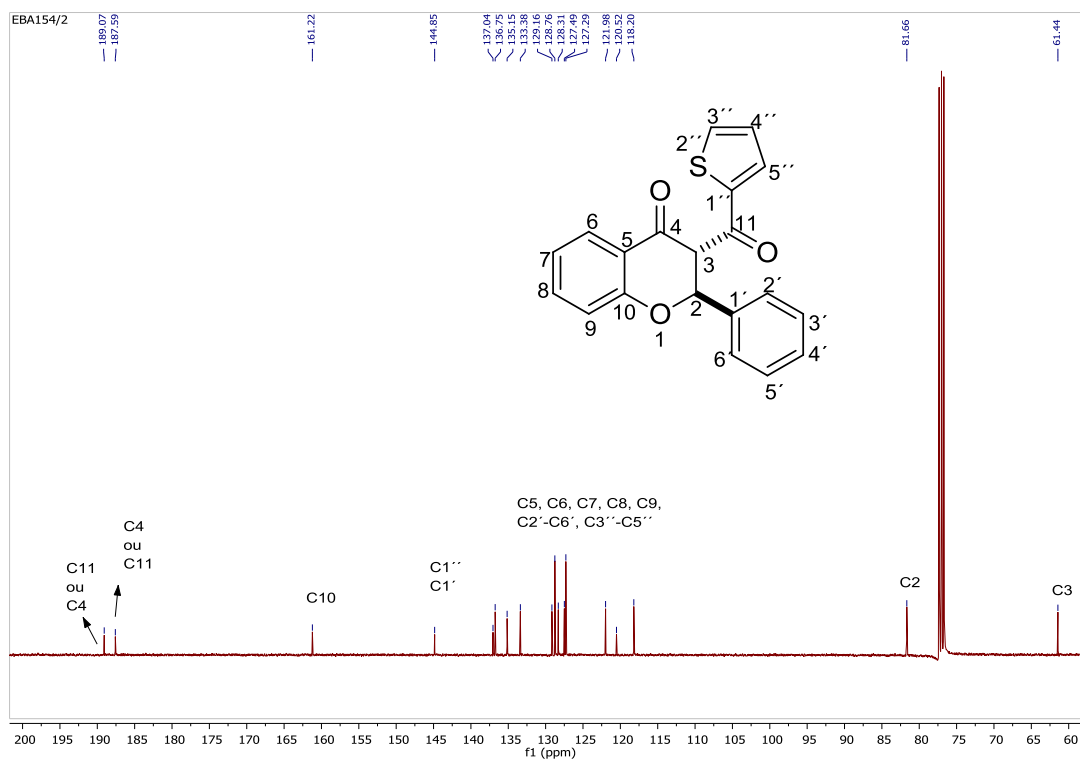


Figura 76. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto 49 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 mHz)

## 9.2 Caracterização espectroscópica do composto 52

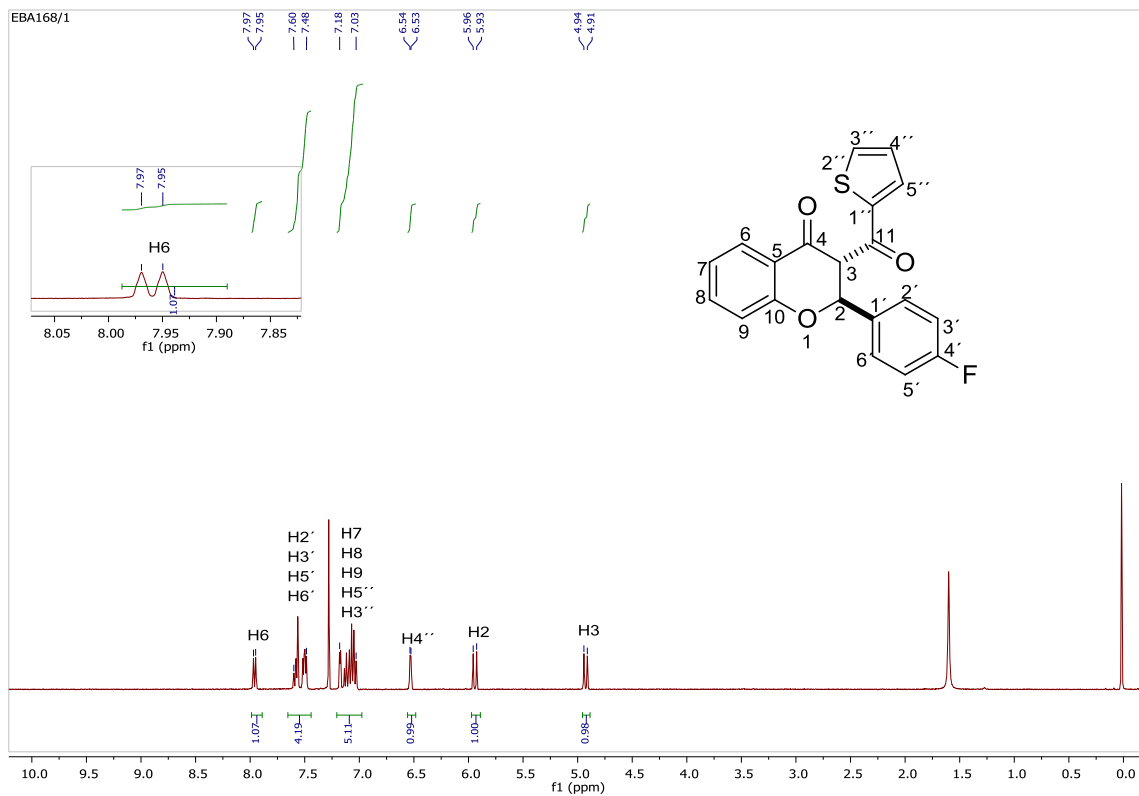


Figura 77. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto 52 ( $\text{CDCl}_3$  em 400 MHz)

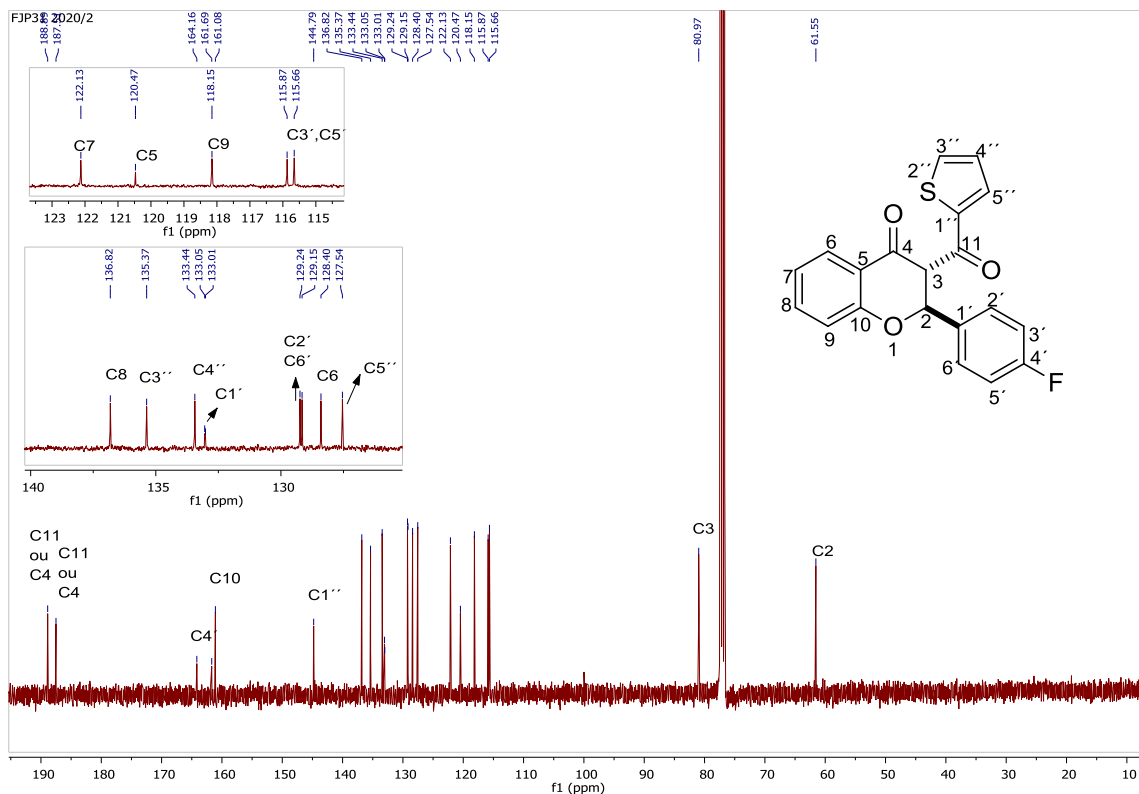
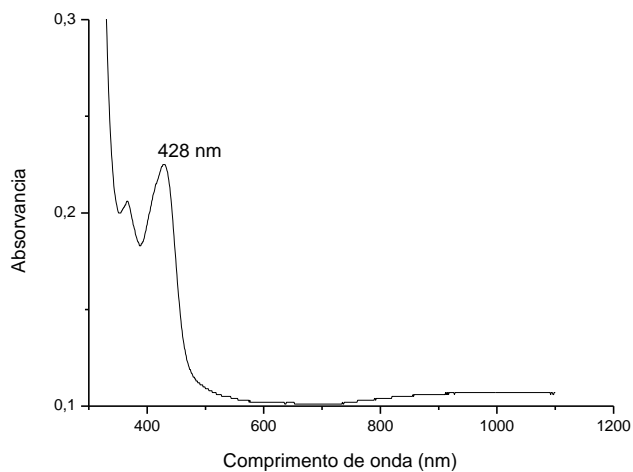


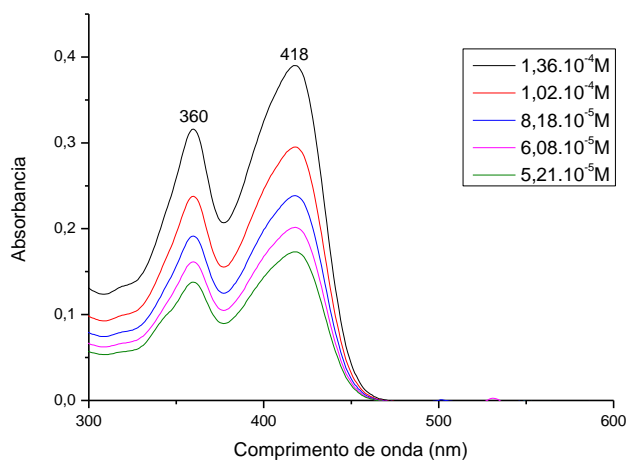
Figura 78. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto 52 ( $\text{CDCl}_3$  em 400 MHz)

## 10 Anexo III

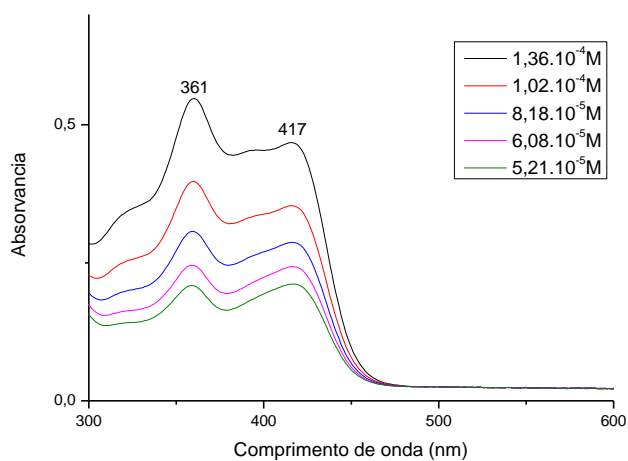
### 10.1 Análise foto-físico do composto 55



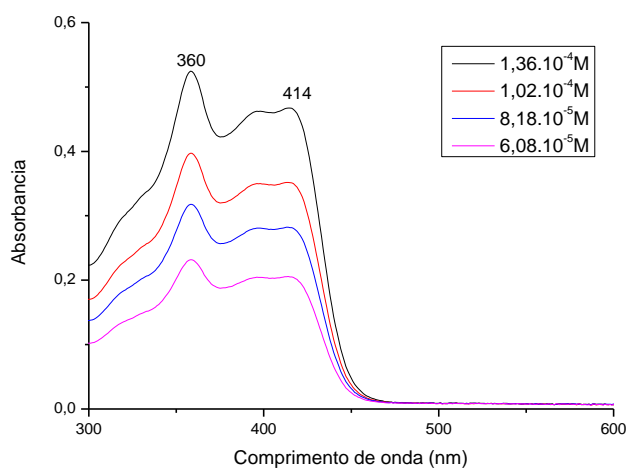
**Figura 79.** Espectro de absorção do composto 55 na região do UV-visível em estado sólido



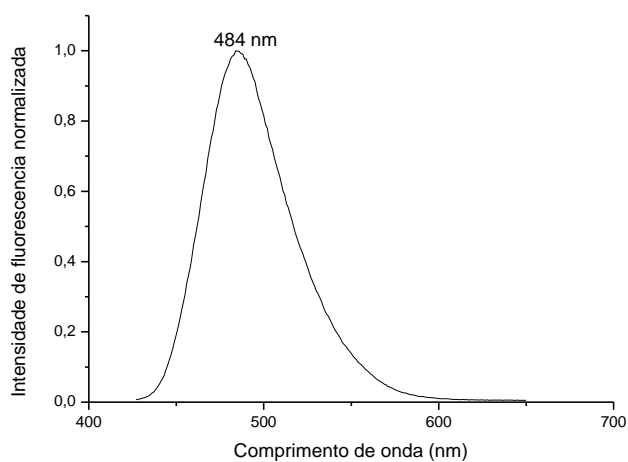
**Figura 80.** Espectro de absorção do composto 55 na região do UV-visível em  $\text{CHCl}_3$



**Figura 81.** Espectro de absorção do composto 55 na região do UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

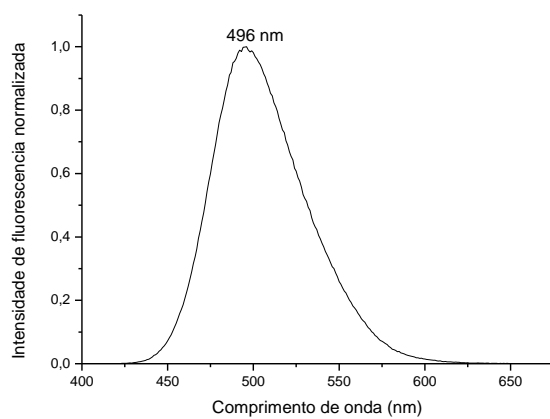


**Figura 82.** Espectro de absorção do composto 55 na região no UV-visível (THF)

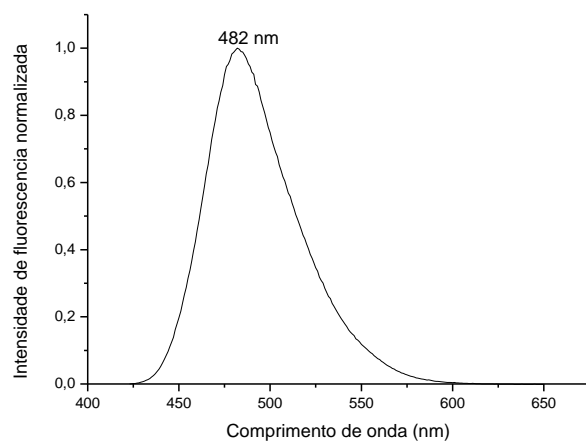


**Figura 83.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 ( $\text{CHCl}_3$ )



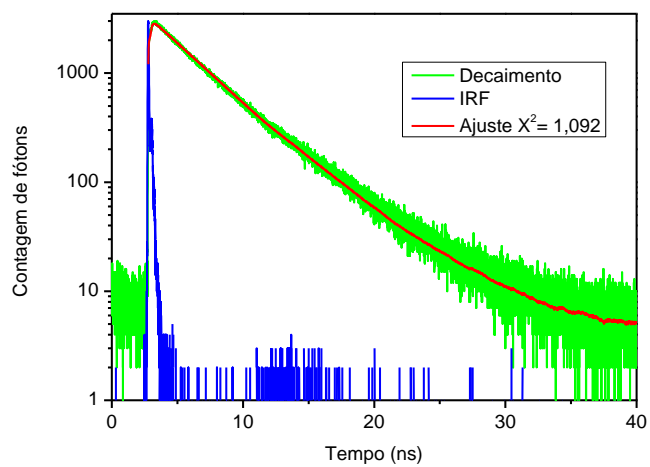


**Figura 84.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 (CH<sub>3</sub>CN)

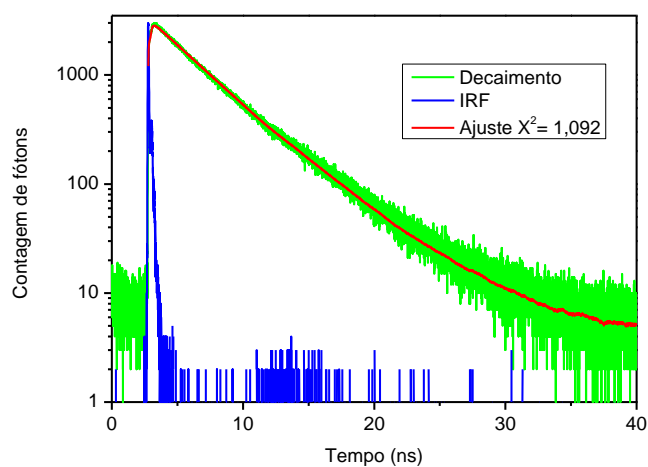


**Figura 85.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 55 (THF)

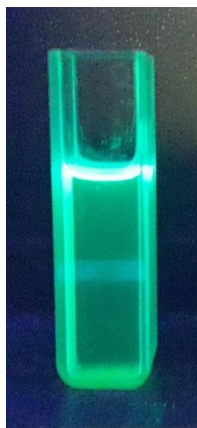
**Figura 86.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em  $\text{CHCl}_3$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.



**Figura 87.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 88.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 55 em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 89.** Imagem do composto 55 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 10.2 Análise foto-físico do composto 56

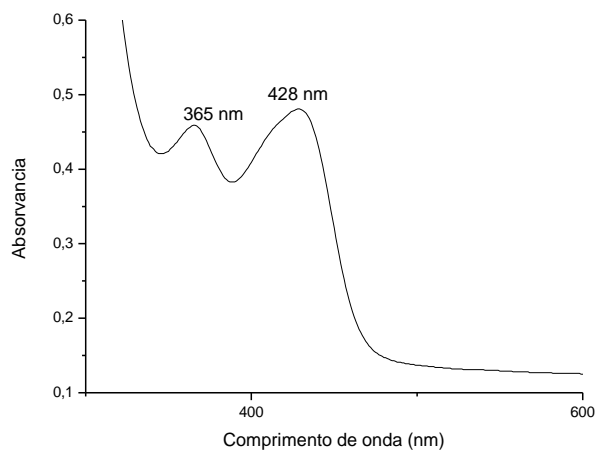


Figura 90. Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível no estado sólido

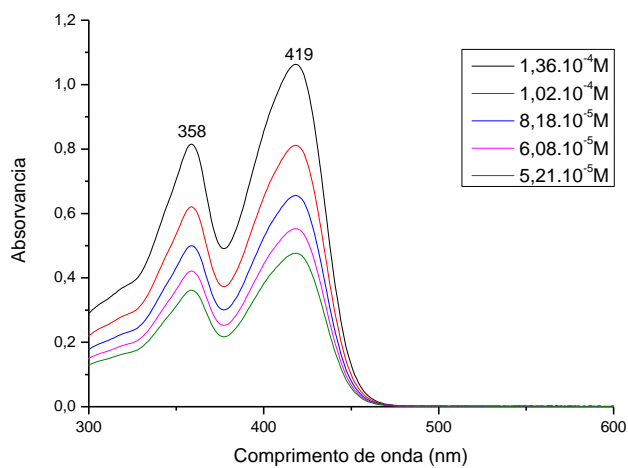


Figura 91. Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

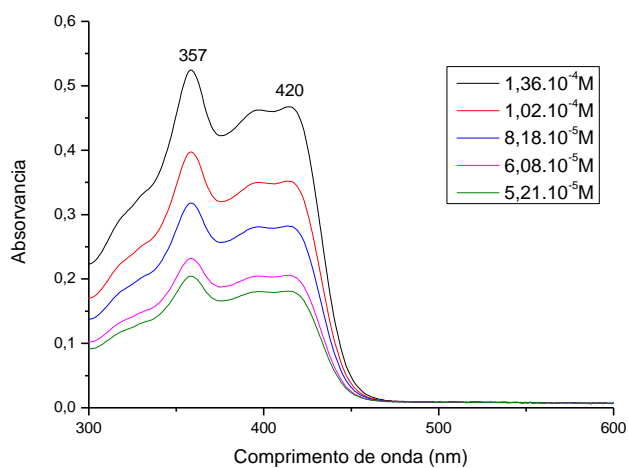
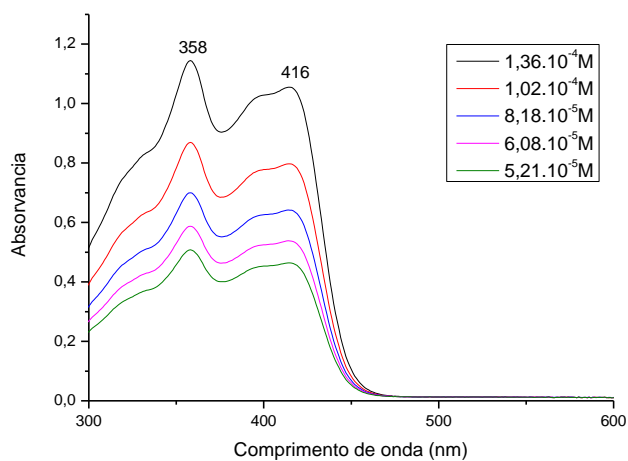
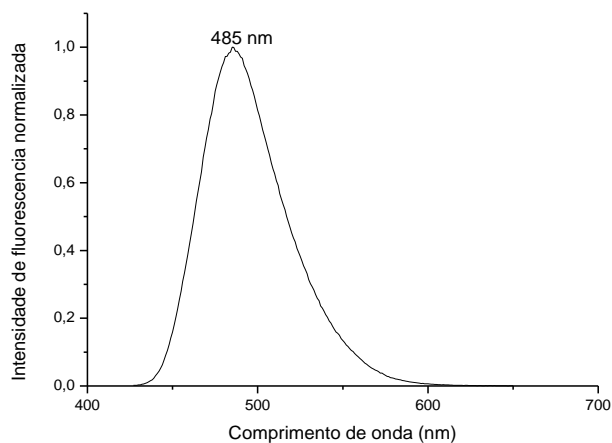


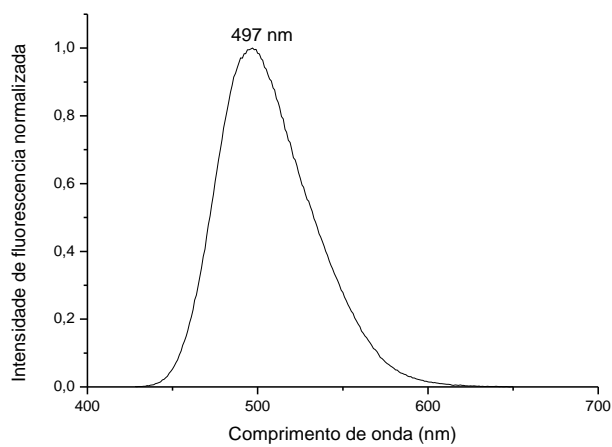
Figura 92. Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )



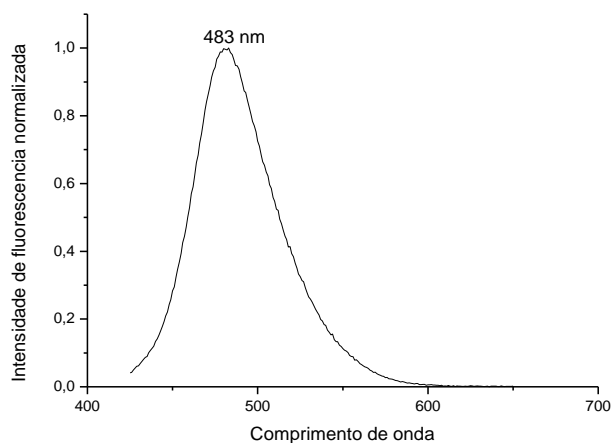
**Figura 93.** Espectro de absorção do composto 56 na região do UV-visível (THF)



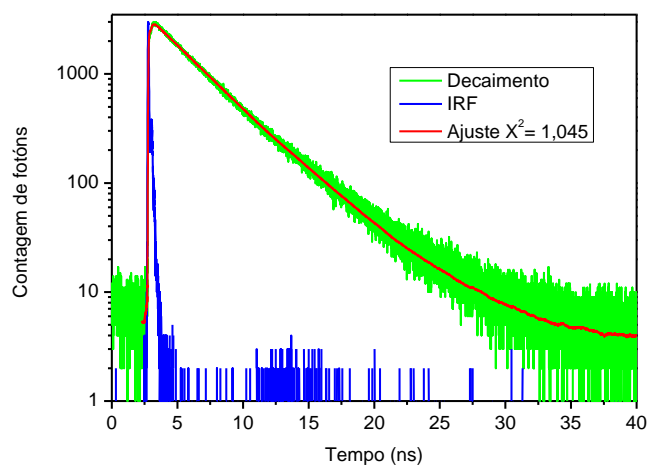
**Figura 94.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 56 em  $\text{CHCl}_3$



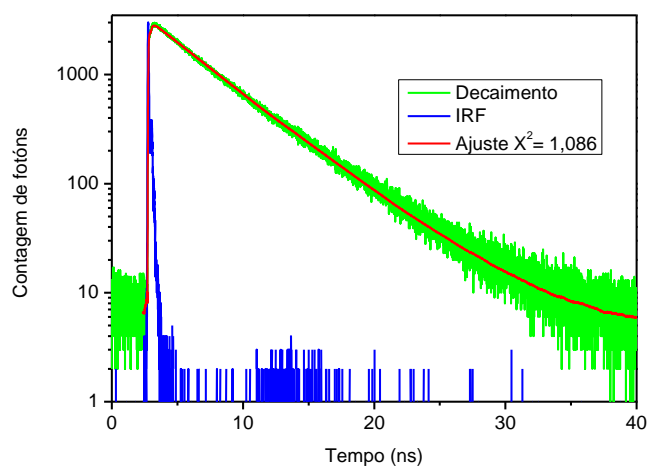
**Figura100.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 56 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



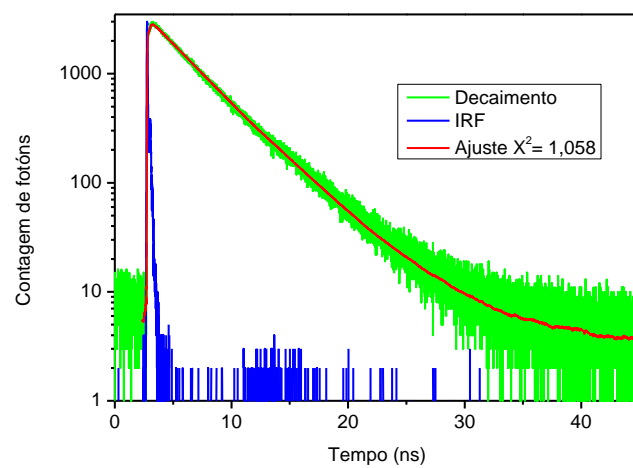
**Figura 95.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 56 em THF



**Figura 96.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 56 em  $\text{CHCl}_3$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 97.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 56 em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial

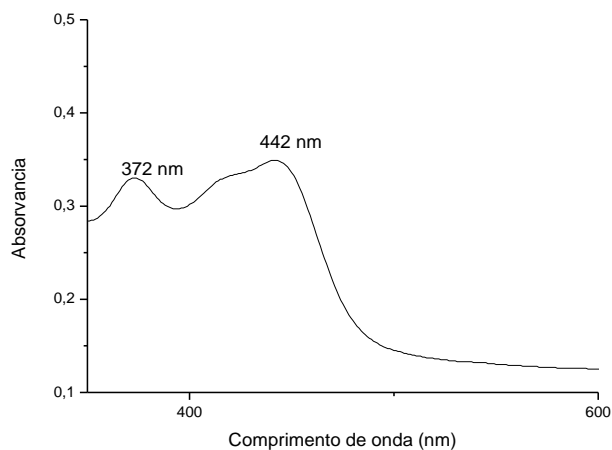


**Figura 98.** Curva de decaimento da fluorescência do composto **56** em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial

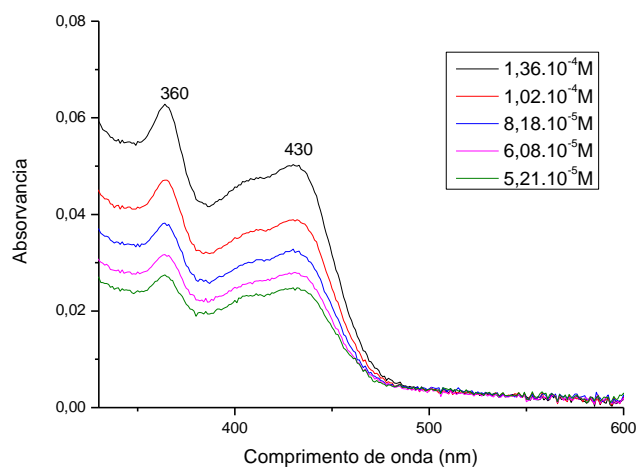


**Figura 99.** Imagem do composto **56** sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

### 10.3 Análise foto-físico do composto 57

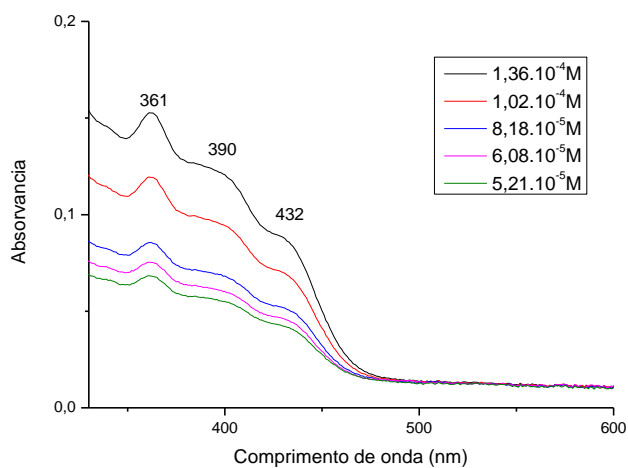


**Figura 100.** Espectro de absorção do composto 57 na região do UV-visível no estado sólido

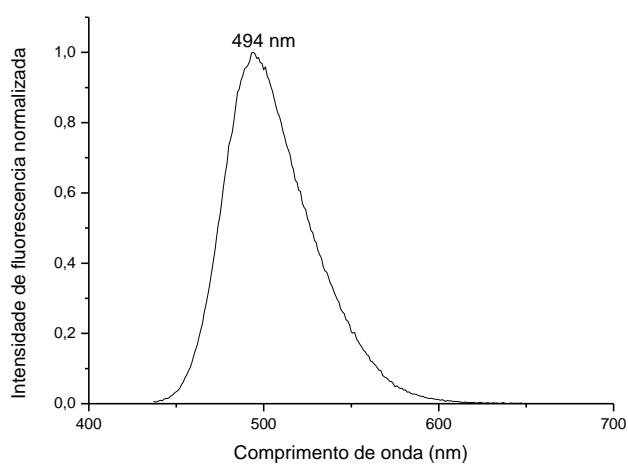


**Figura 101.** Espectro de absorção do composto 57 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

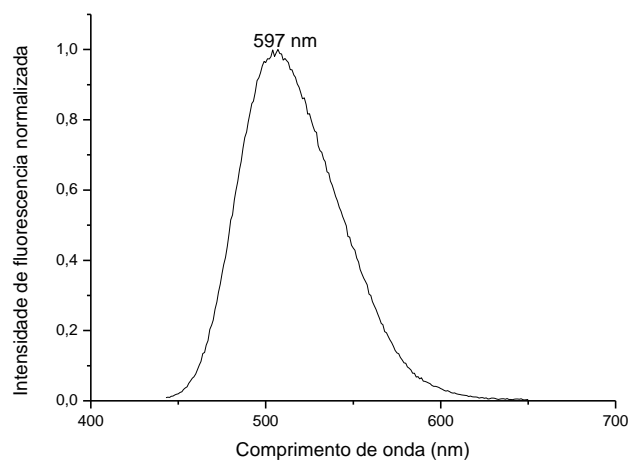




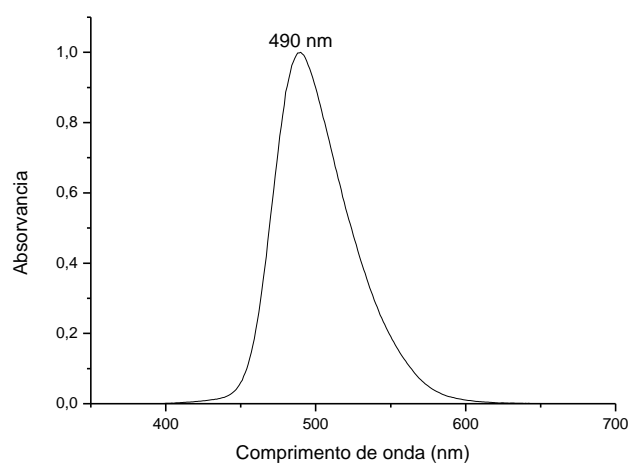
**Figura 102.** Espectro de absorção do composto 57 no UV-visível (THF)



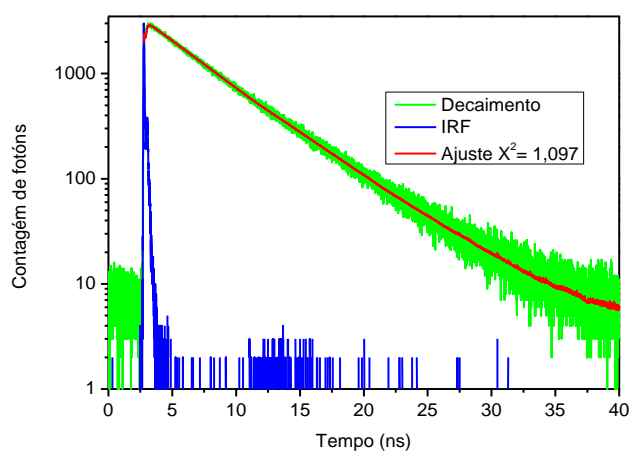
**Figura 103.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CHCl<sub>3</sub>



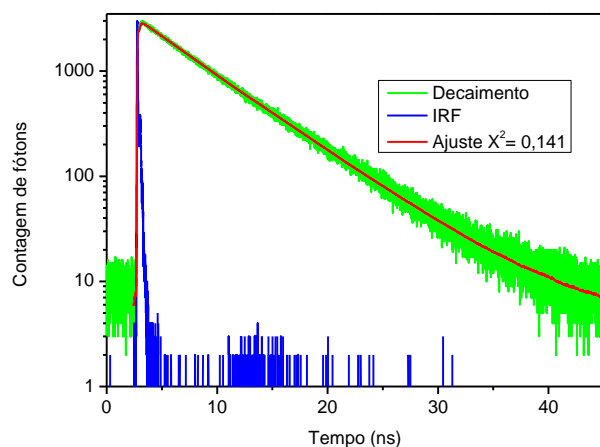
**Figura 104.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CH<sub>3</sub>CN



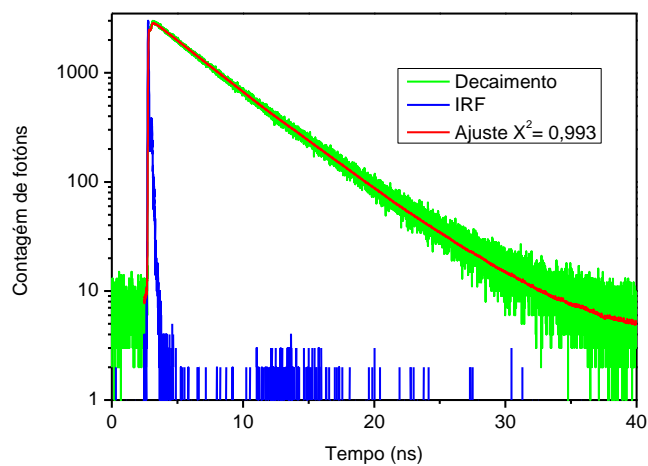
**Figura 105.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em THF.



**Figura 106.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CHCl<sub>3</sub>



**Figura 107** .Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em CH<sub>3</sub>CN



**Figura 108**. Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 57 em THF



**Figura 109**. Imagem do composto 57 com irradiação de luz UV 364 nm em cubeta de quartzo

## 10.4 Análise foto-físico do composto 58

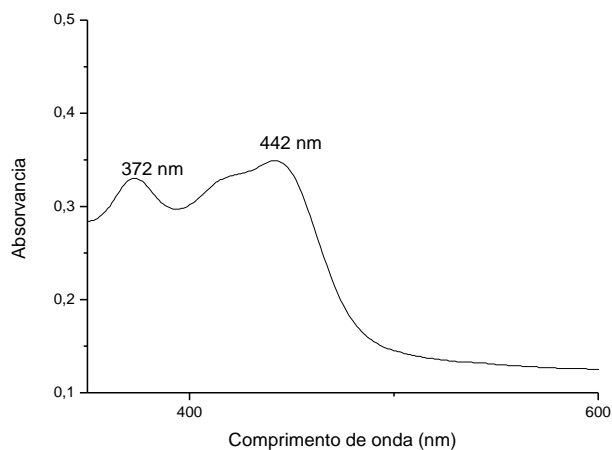


Figura 110. Espectro de absorção do composto 58 na região de UV-visível no estado sólido

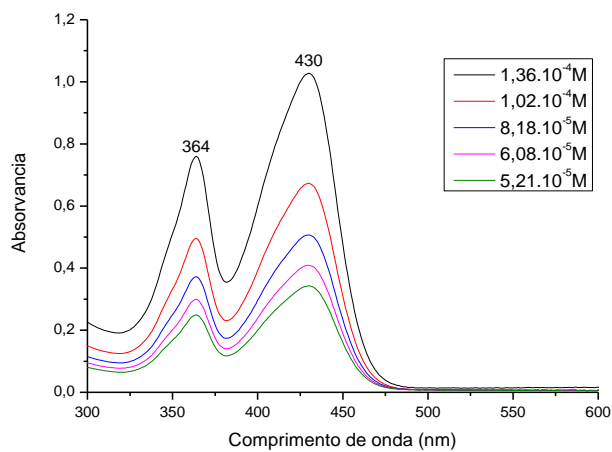


Figura 111. Espectro de absorção do composto 58 na região do UV-visível em  $\text{CHCl}_3$

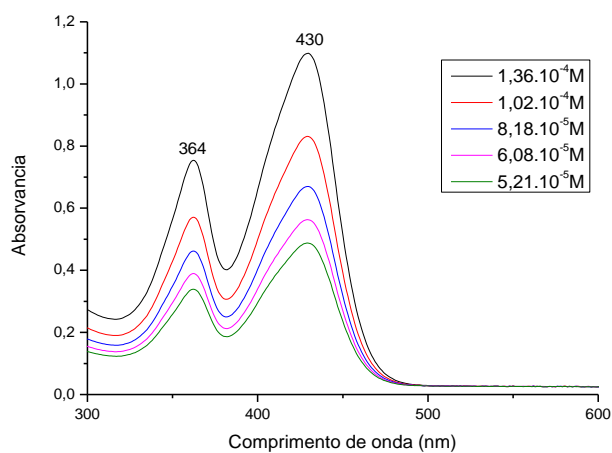
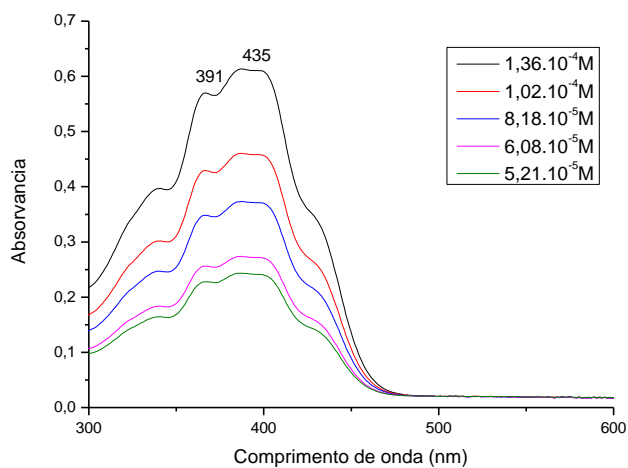
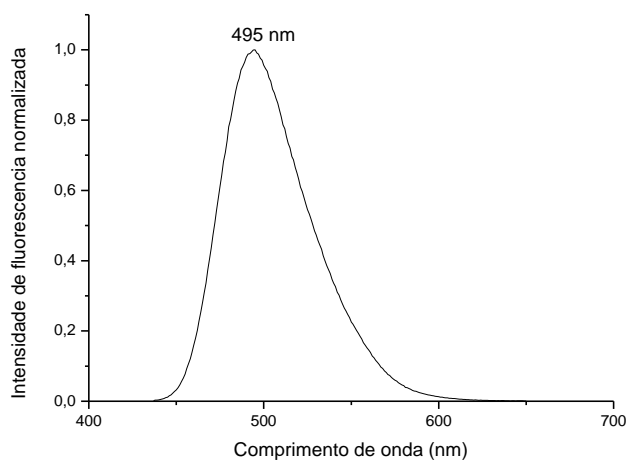


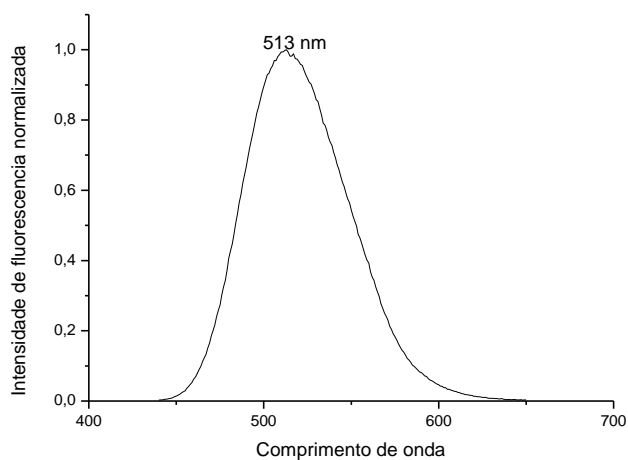
Figura 118. Espectro de absorção do composto 58 na região do UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )



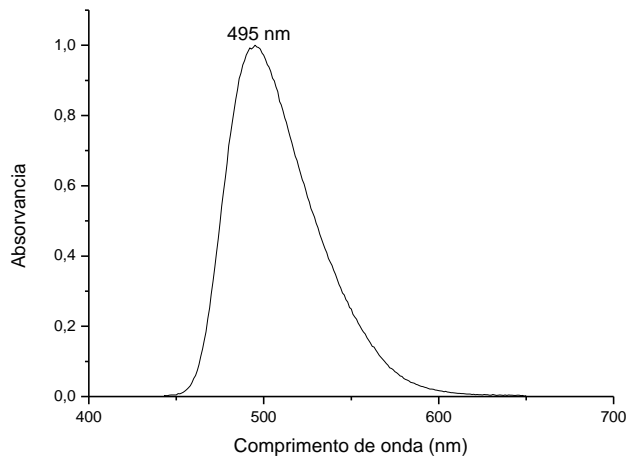
**Figura 112.** Espectro de absorção do composto 58 na região do UV-visível (THF)



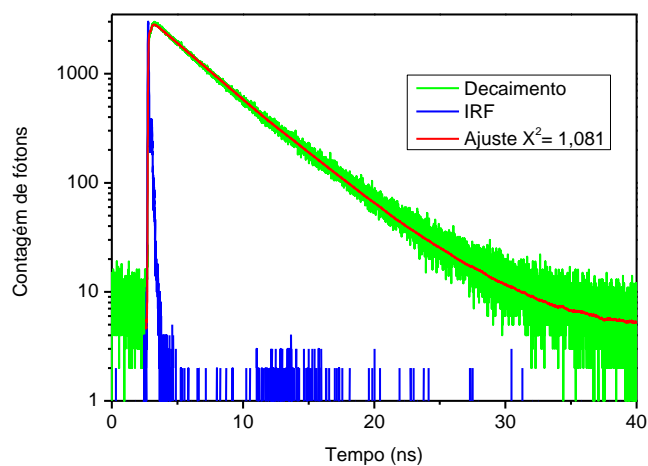
**Figura 113.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CHCl<sub>3</sub>



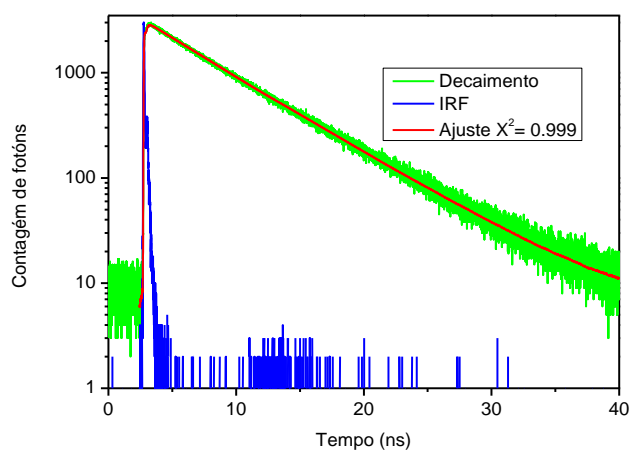
**Figura 114.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em CH<sub>3</sub>CN



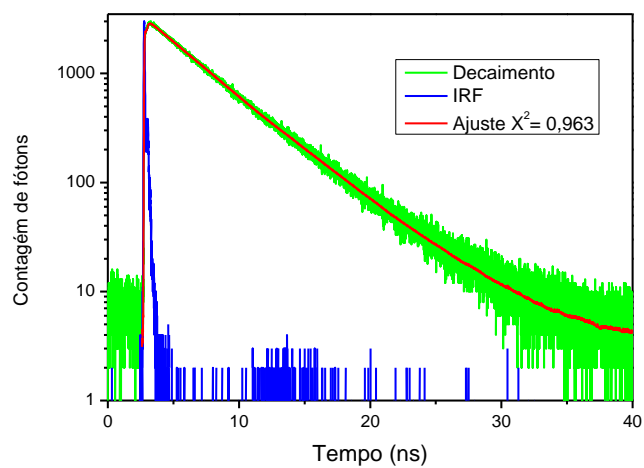
**Figura 115.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em THF



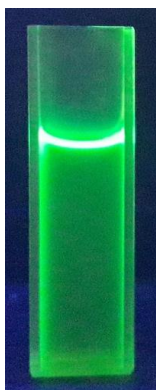
**Figura 116.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em  $\text{CHCl}_3$



**Figura 117.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Figura 118.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 58 em THF



**Figura 119.** Imagem do composto 58 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 10.5 Análise foto-físico do composto 59

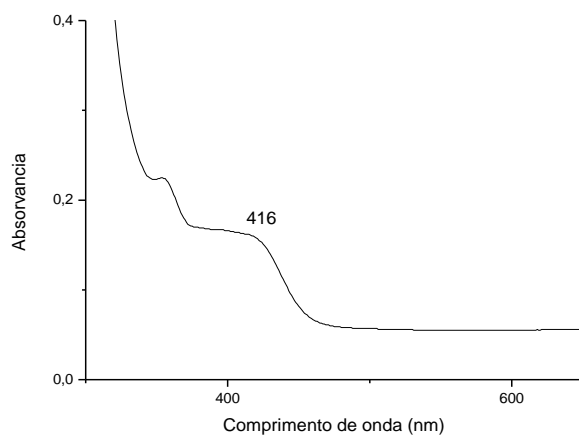


Figura 120. Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível em estado sólido

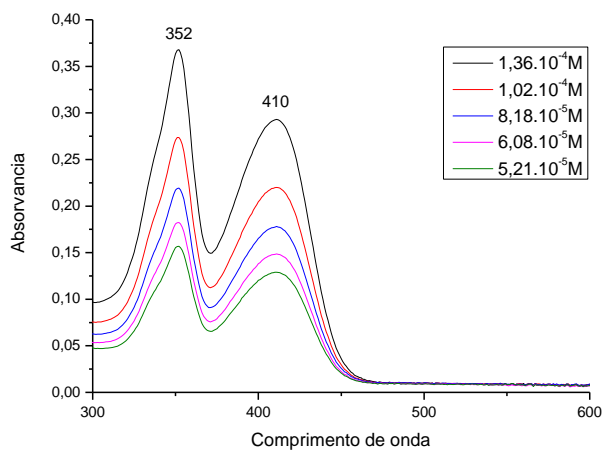


Figura 121. Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

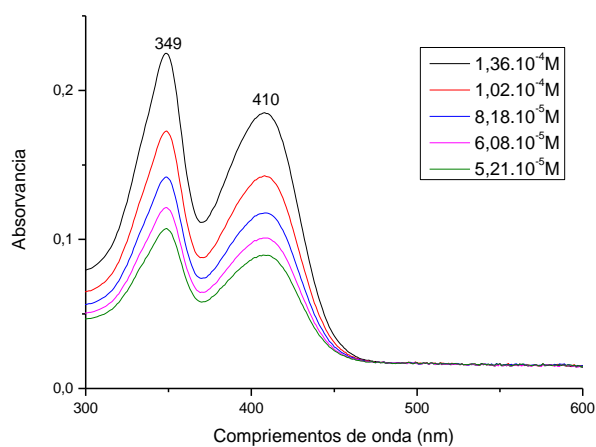
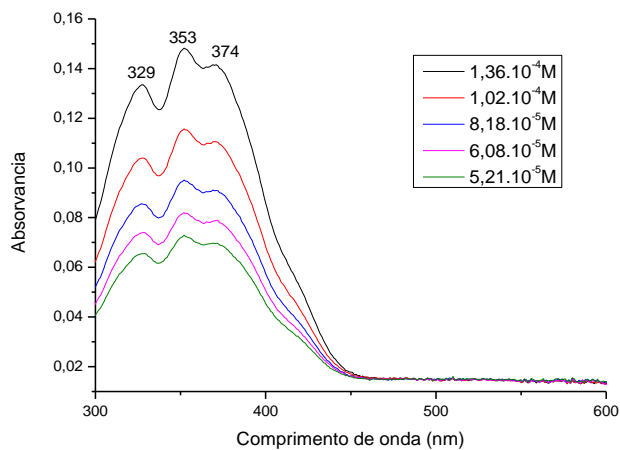
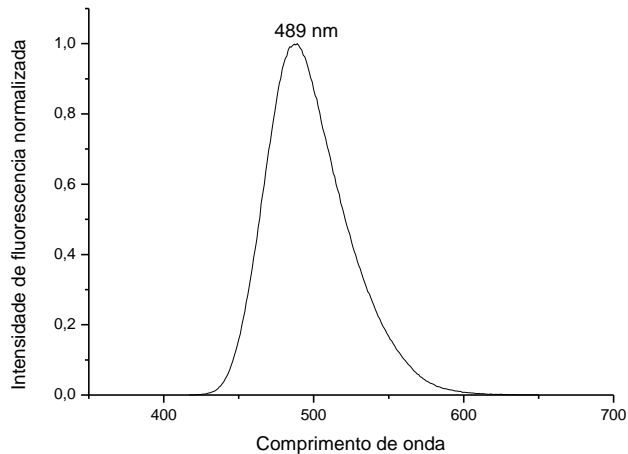


Figura 122. Espectro de absorção do composto 59 na região do no UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

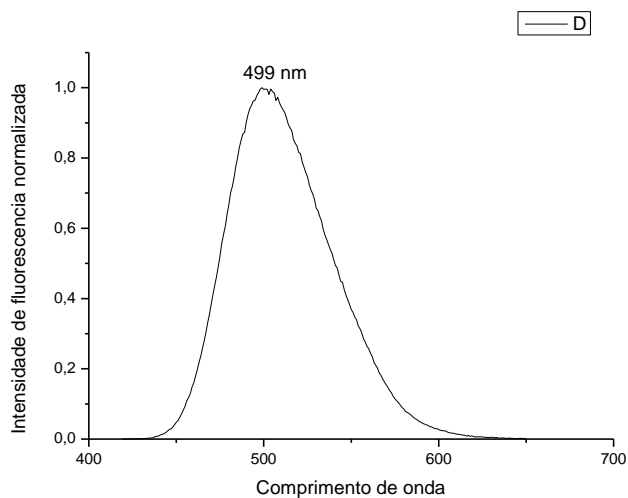




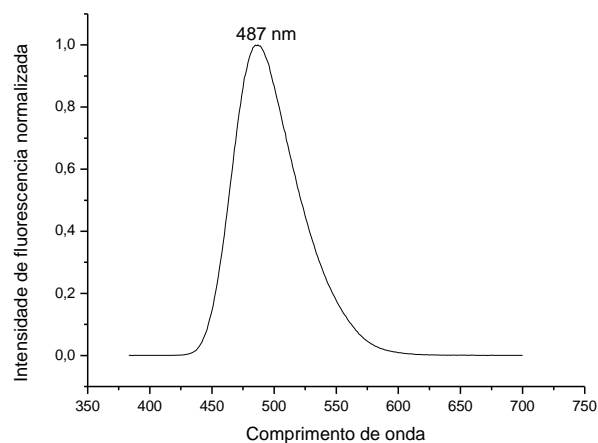
**Figura 123.** Espectro de absorção do composto 59 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )



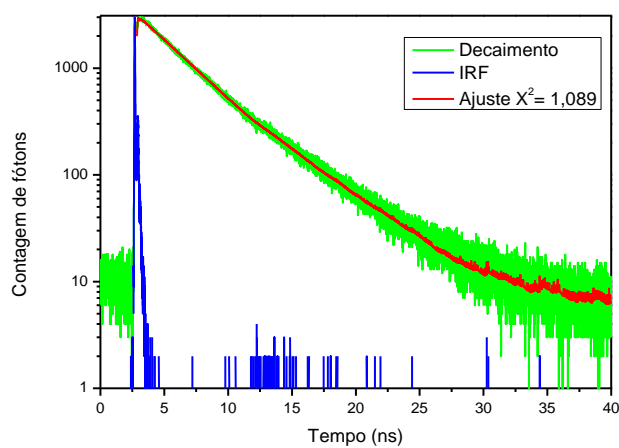
**Figura 124.** Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em  $\text{CHCl}_3$



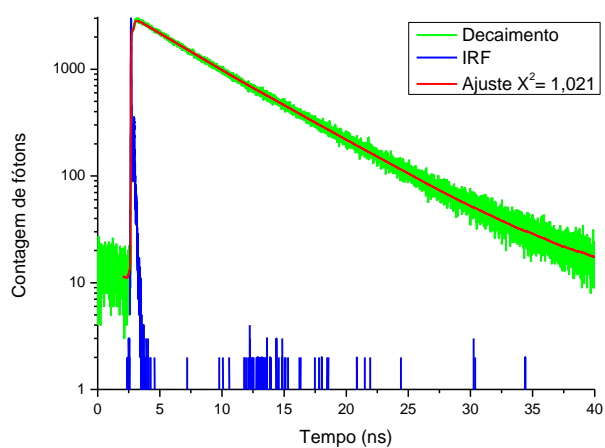
**Figura 125.** Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



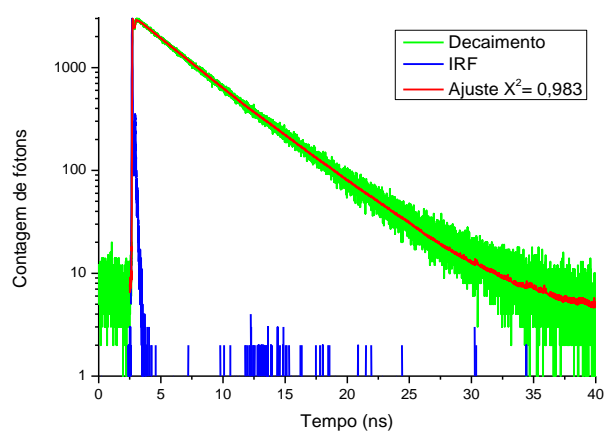
**Figura 126.** Espectro de emissão de fluorescência do composto 59 em THF



**Figura 127.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 59 em  $\text{CHCl}_3$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 128.** Curva de decaimento da fluorescência do composto 59 em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 129.** Curva de decaimento da fluorescência do composto **59** em THF com excitação em 401 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial



**Figura 130.** Imagem do composto **59** sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 10.6 Análise foto-físico do composto 60

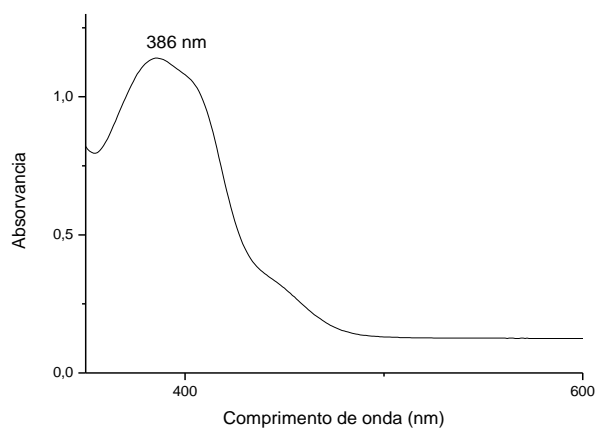


Figura 131. Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível no estado sólido

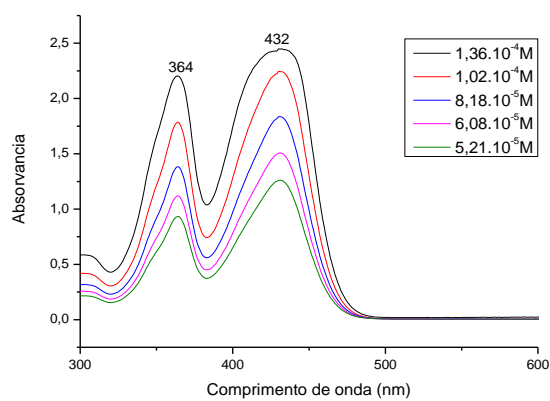


Figura 132. Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

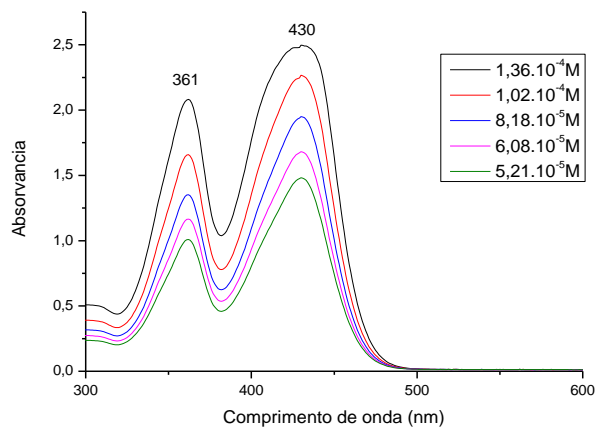
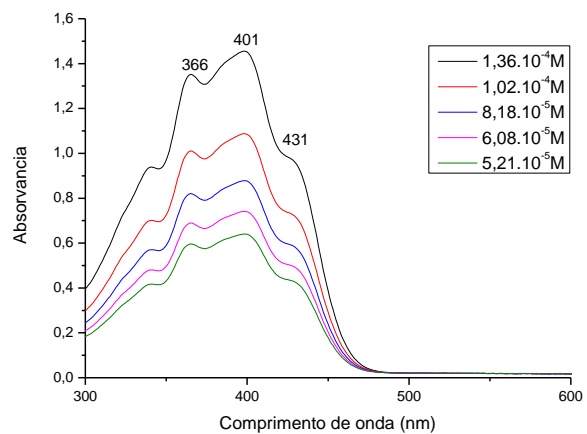
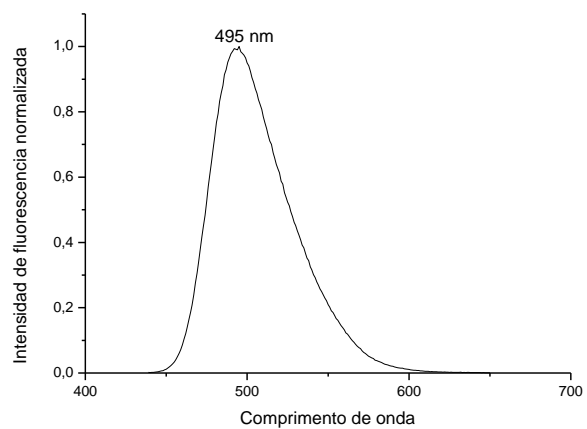


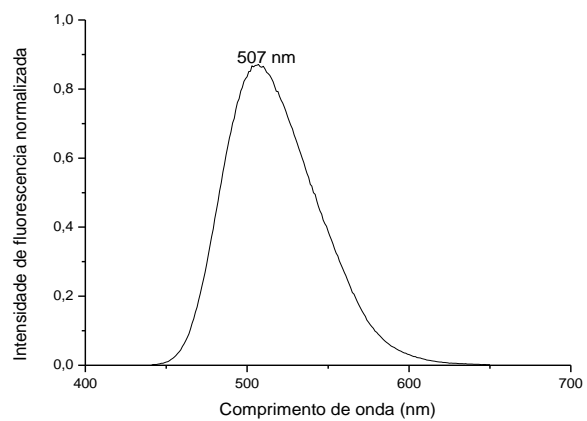
Figura 133. Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )



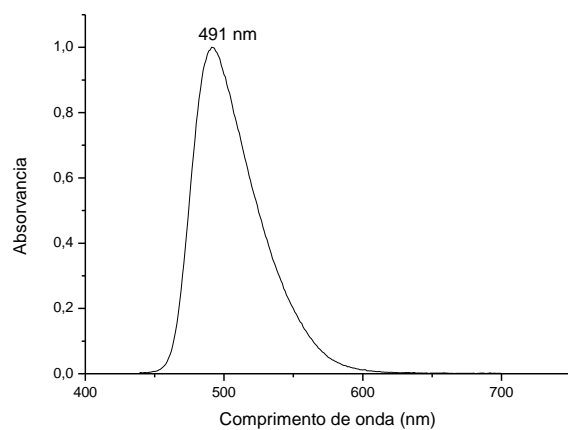
**Figura 134.** Espectro de absorção do composto 60 na região do UV-visível (THF)



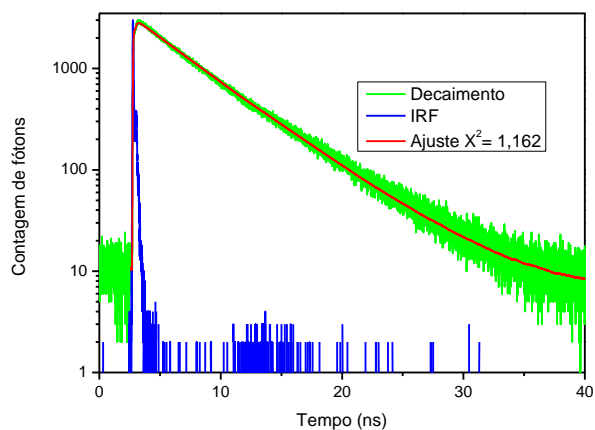
**Figura 135.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em  $\text{CHCl}_3$



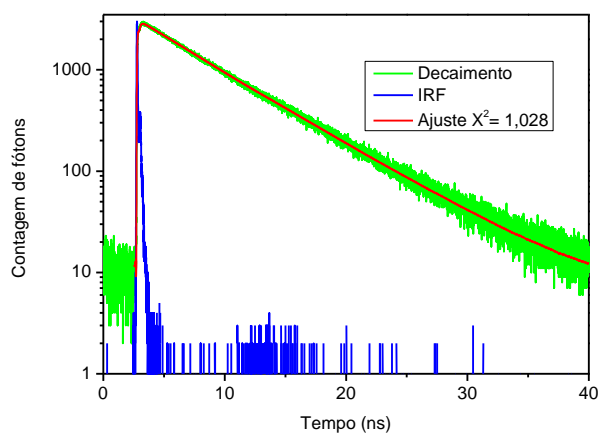
**Figura 136.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



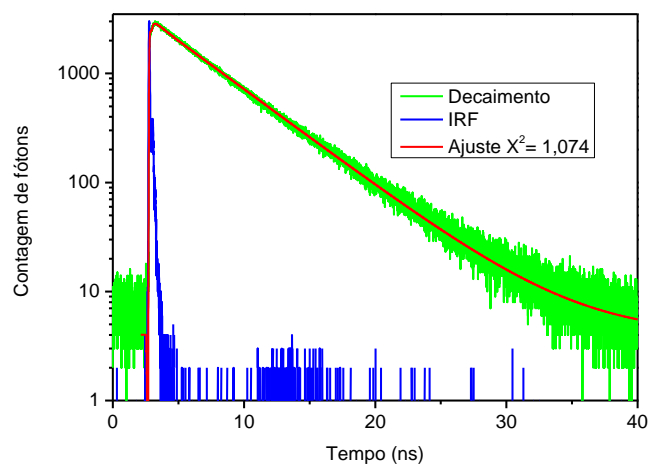
**Figura 137.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em THF



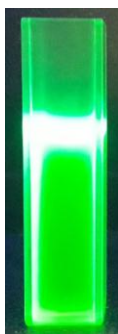
**Figura 138.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em  $\text{CHCl}_3$



**Figura 139.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Figura 140.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 60 em THF



**Figura 141.** Imagem do composto 60 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 10.7 Análise foto-físico do composto 61

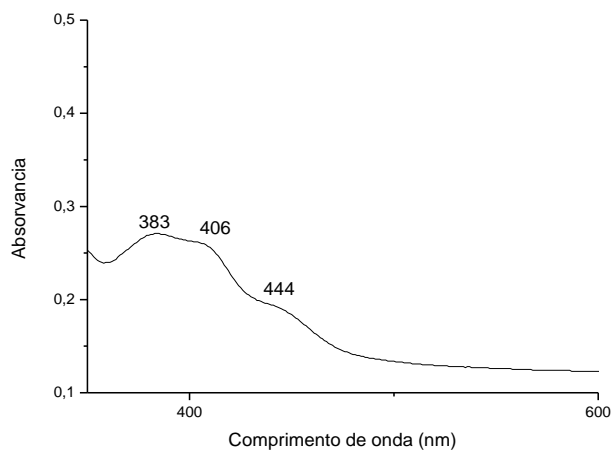


Figura 142. Espectro de absorção do composto 61 na região do UV-visível no estado sólido

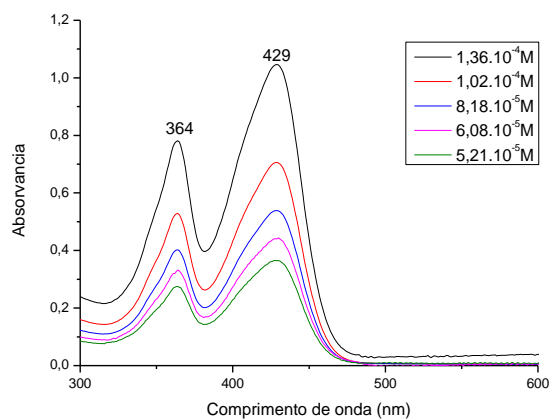


Figura 143. Espectro de absorção no UV-visível do composto 61 em  $\text{CHCl}_3$

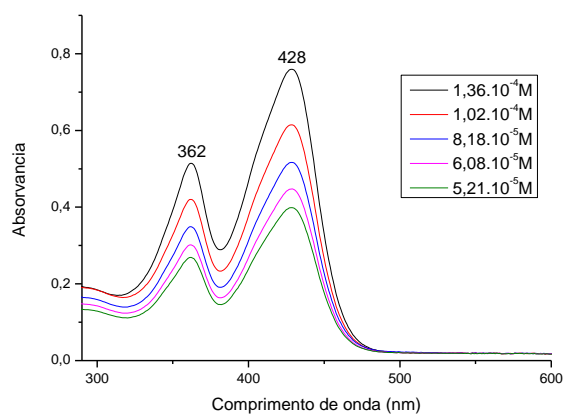
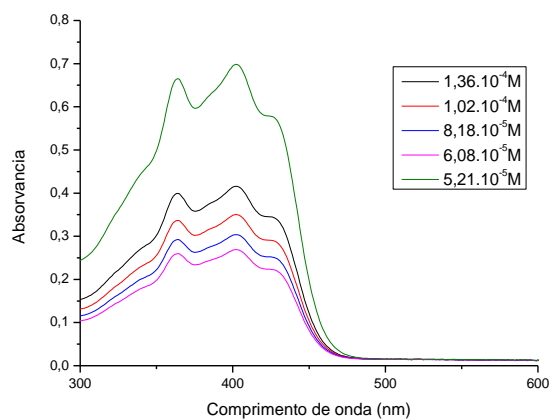
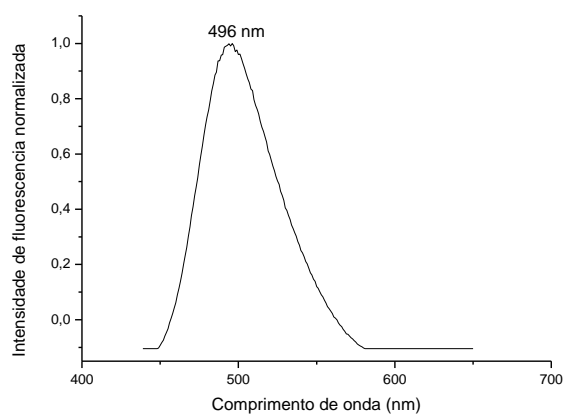


Figura 144. Espectro de absorção do composto 61 na região UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

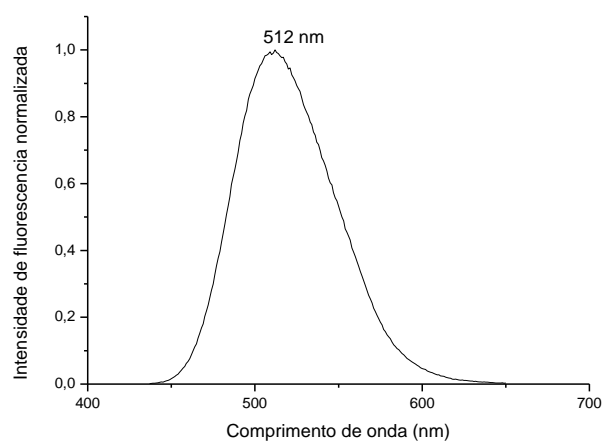




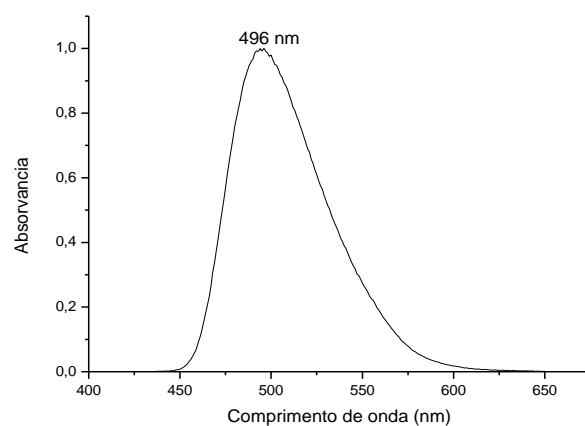
**Figura 145.** Espectro de absorção do composto 61 na região de UV-visível do composto 61 em THF



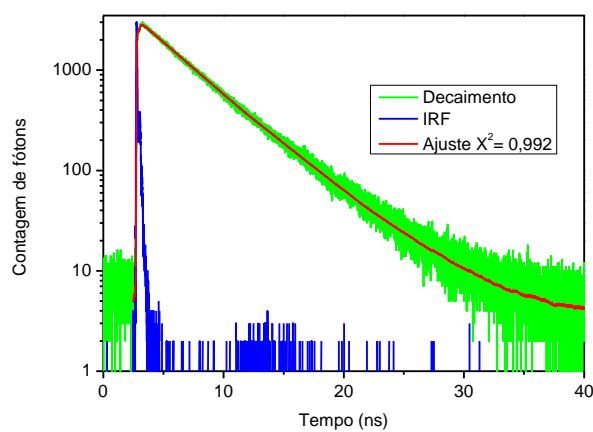
**Figura 146.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em  $CHCl_3$



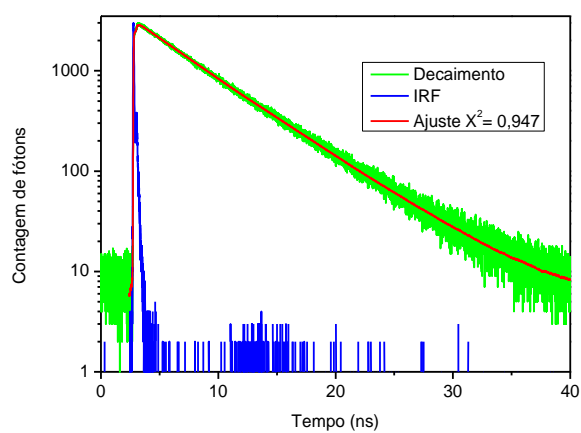
**Figura 147.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em  $CH_3CN$



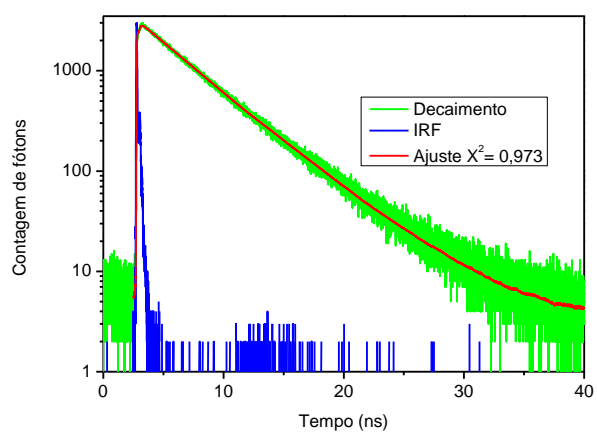
**Figura 148.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em THF



**Figura 149.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em  $\text{CHCl}_3$



**Figura 150.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Figura 151.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 61 em THF



**Figura 152.** Imagem do composto 61 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 10.8 Análise foto-físico do composto 62

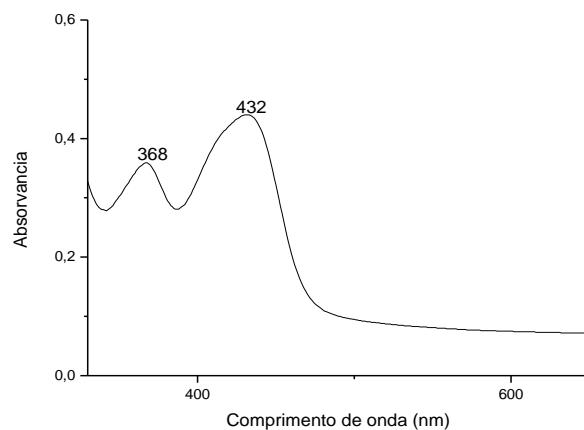


Figura 153. Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível em estado sólido

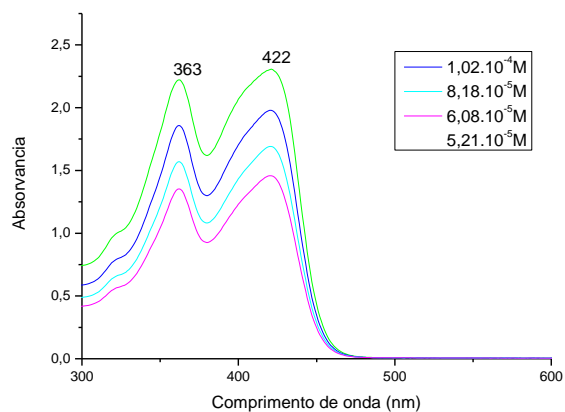


Figura 154. Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível ( $\text{CHCl}_3$ )

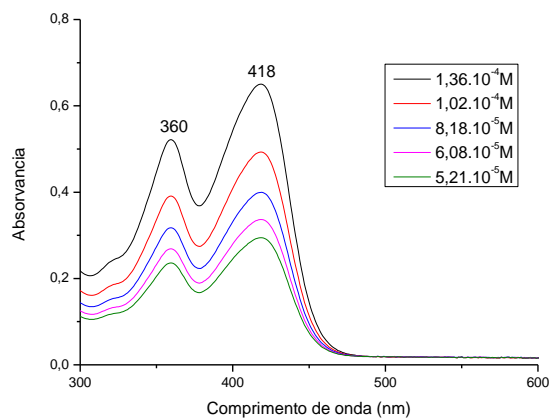
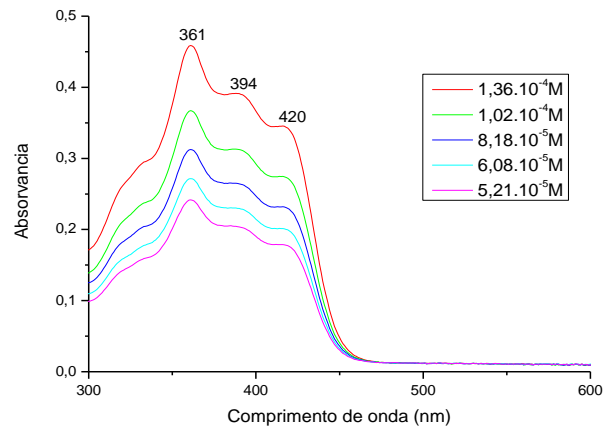
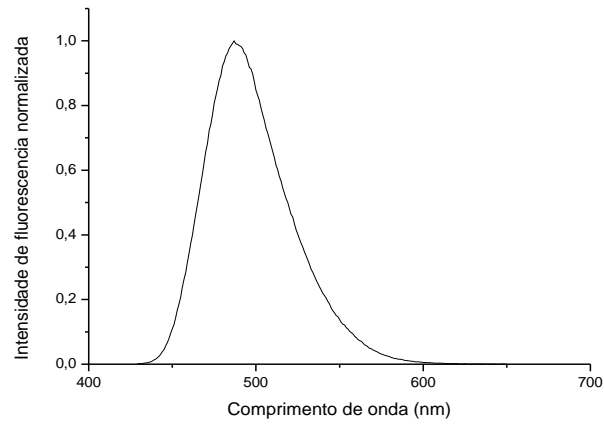


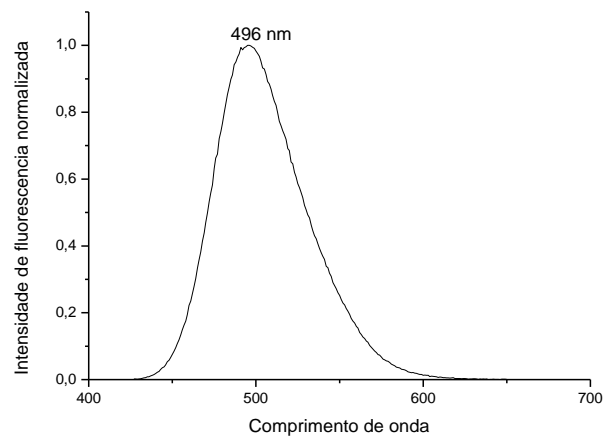
Figura 155. Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )



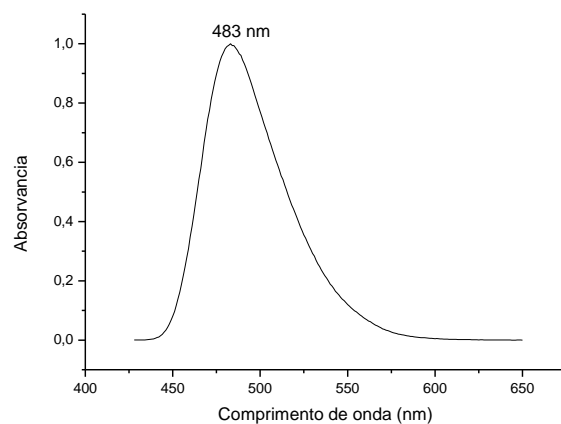
**Figura 156.** Espectro de absorção do composto 62 na região do UV-visível (THF)



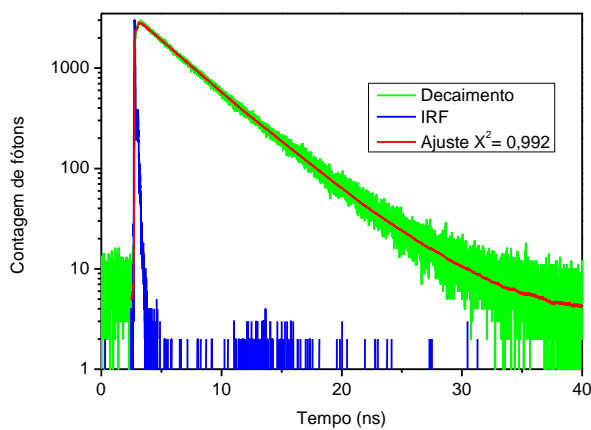
**Figura 157.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em  $\text{CHCl}_3$



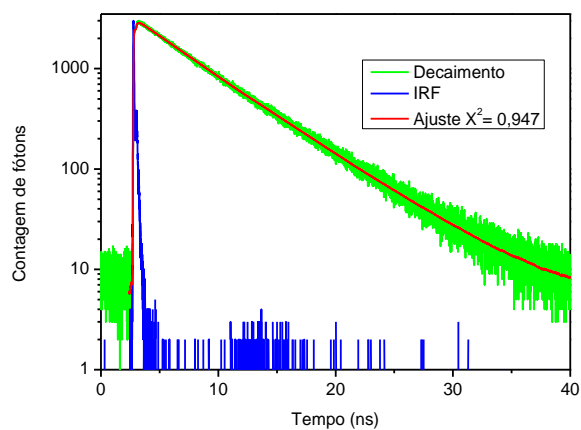
**Figura 164.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



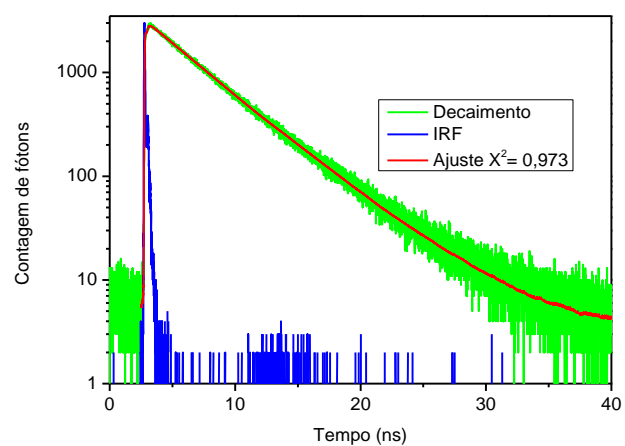
**Figura 158.** Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em THF



**Figura 159.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em  $\text{CHCl}_3$



**Figura 160.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Figura 161.** Curva de decaimento da fluorescência resolvida no tempo do composto 62 em THF



**Figura 162.** Imagem do composto 62 sob irradiação de luz UV (365 nm em cubeta de quartzo)

## 11 Anexo IV

### 11.1 Análise eletroquímica do composto 55. Voltametria cíclica

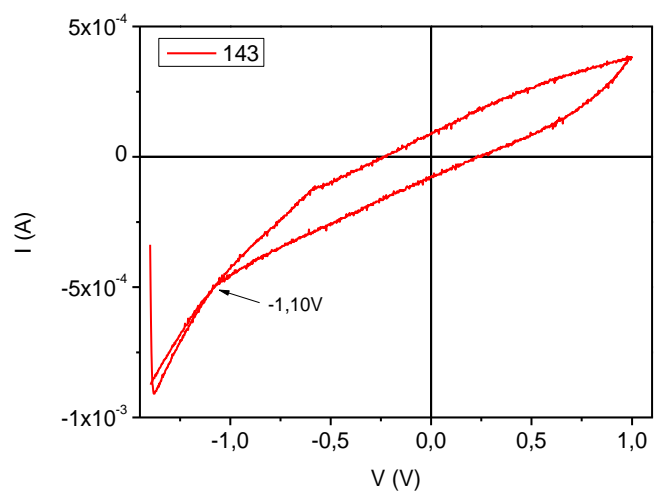


Figura 163. Voltograma do composto 55 (filme)

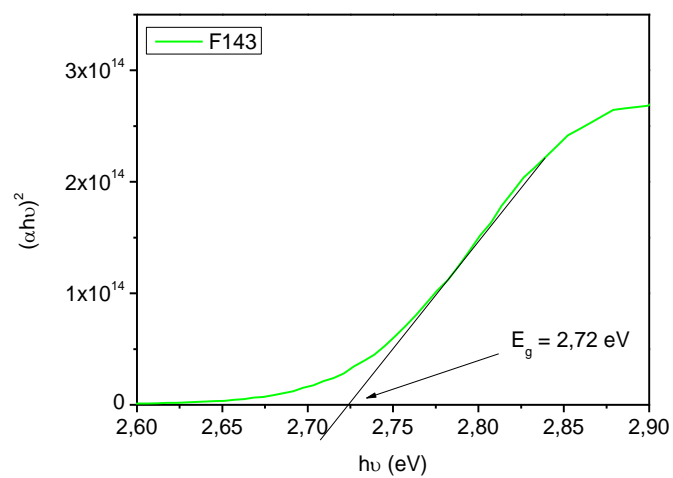


Figura 164. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto 55



## 11.2 Análise eletroquímica do composto 56. Voltametria cíclica

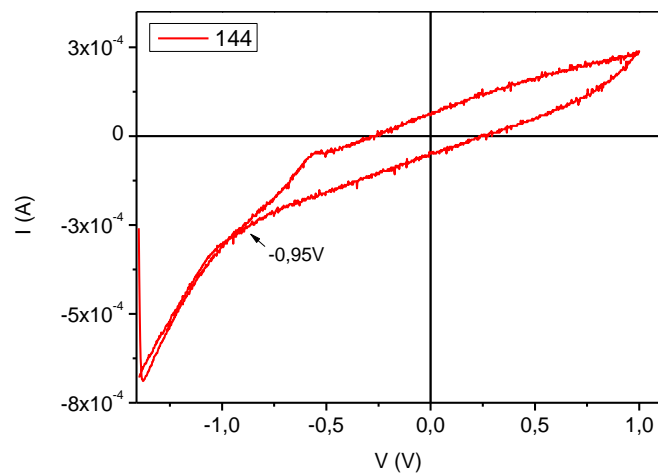


Figura 165. Voltograma do composto 56

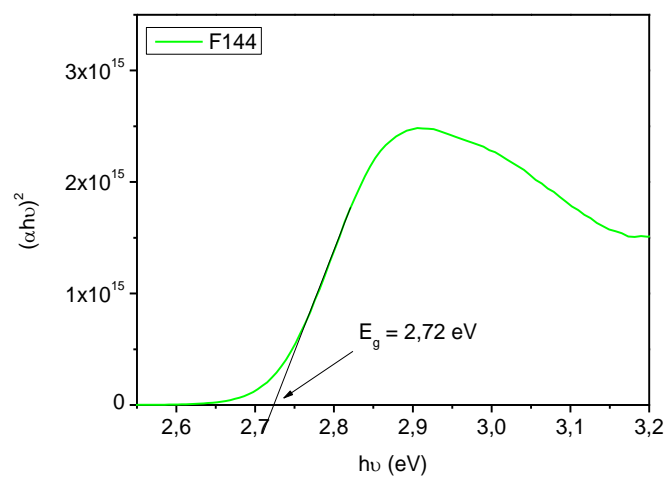


Figura 166. Gráfico  $(\alpha hu)^2$  vs  $hu$  (eV) do composto 56

### 11.3 Análise eletroquímica do composto 57. Voltametria cíclica

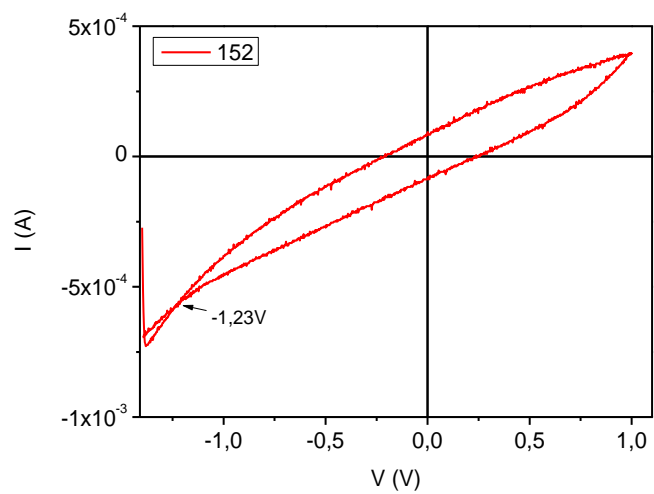


Figura 167. Voltograma do composto 57

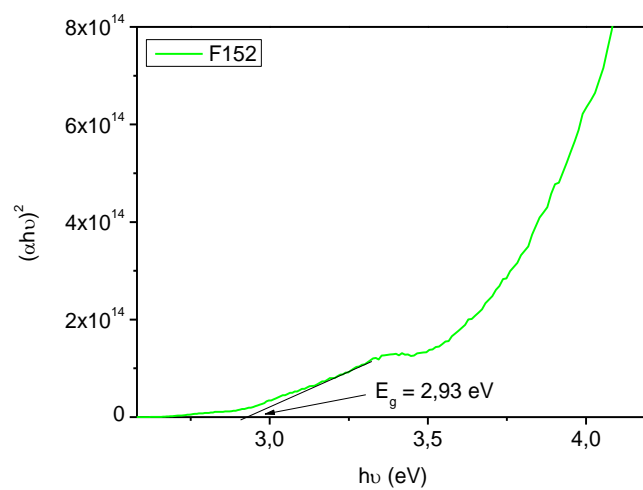


Figura 168. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto 57

#### 11.4 Análise eletroquímica do composto 58. Voltametria cíclica

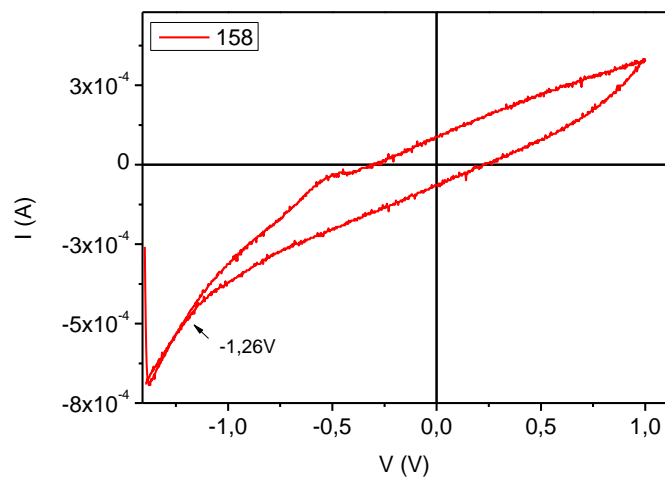


Figura 169. Voltograma do composto 58

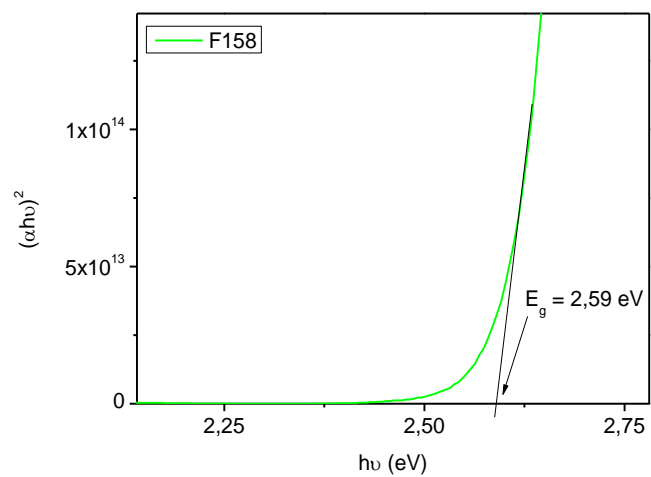


Figura 170. Gráfico  $(\alpha hu)^2$  vs  $hu$  (eV) do composto 58

### 11.5 Análise eletroquímica do composto 59. Voltametria cíclica

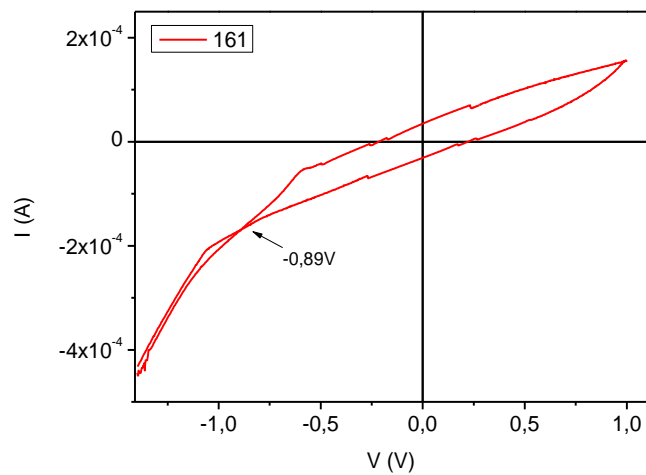


Figura 171. Voltograma do composto 59

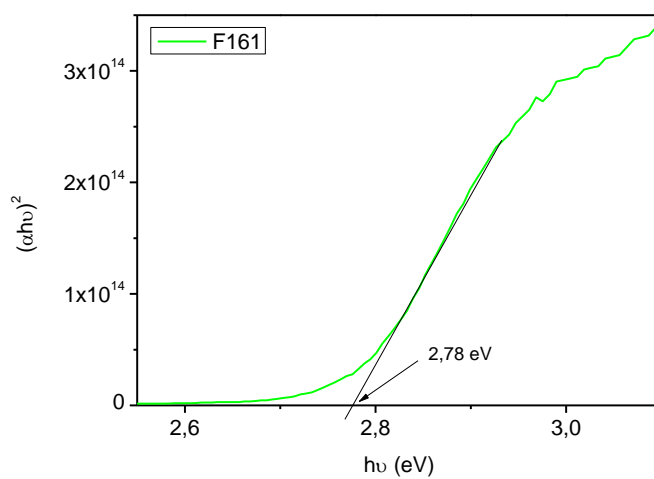


Figura 172. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto 59

## 11.6 Análise eletroquímica do composto 60. Voltametria cíclica

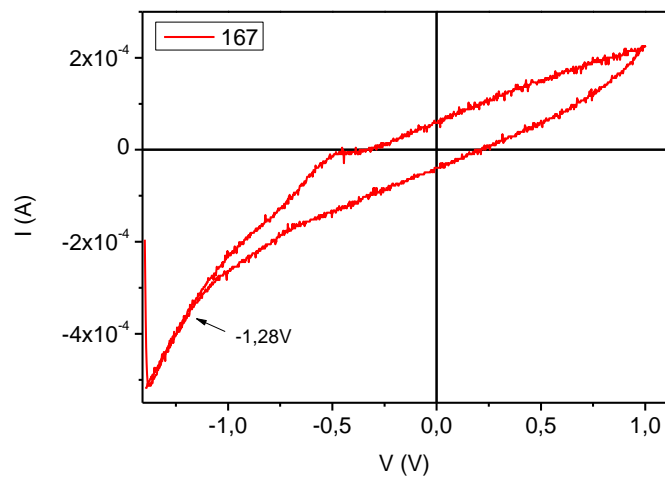


Figura 173. Voltograma do composto 60

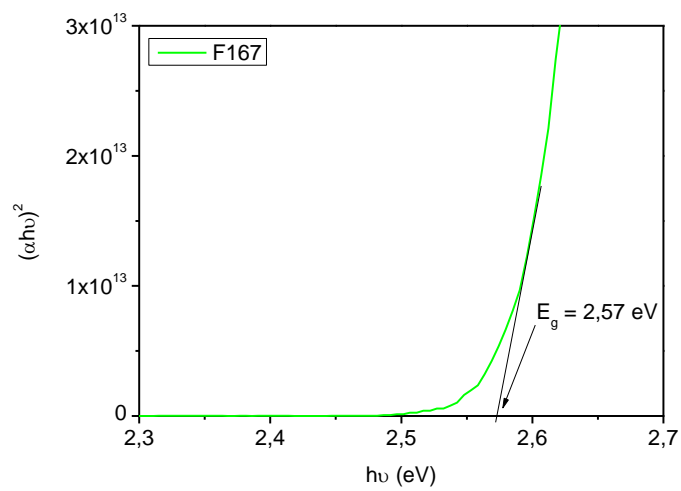


Figura 174. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto 60

### 11.7 Análise eletroquímica do composto 61. Voltametria cíclica

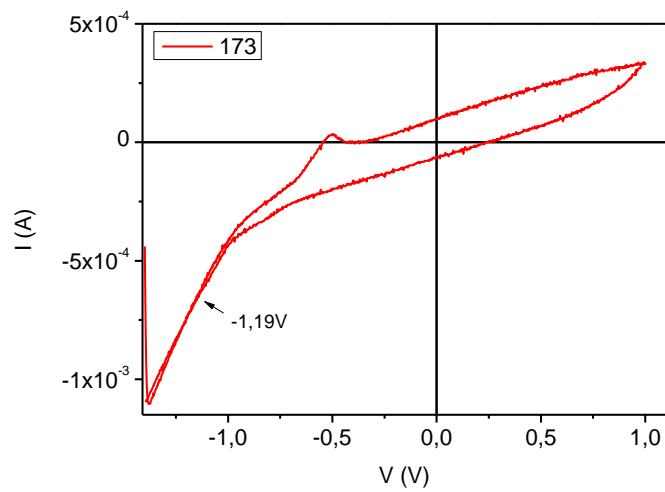


Figura 175. Voltograma do composto 61

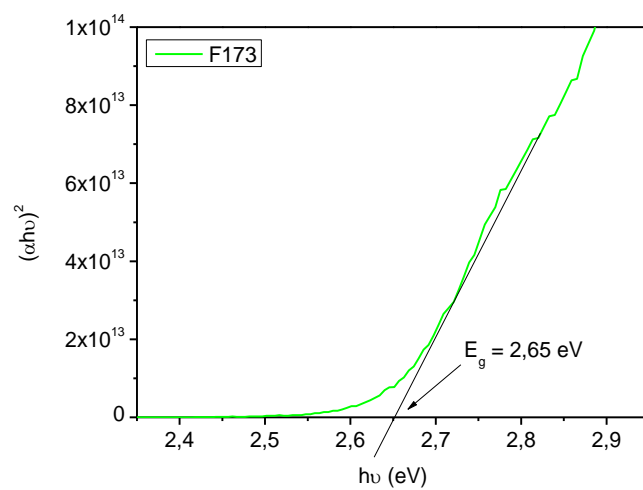


Figura 176. Gráfico  $(\alpha hu)^2$  vs  $hu$  (eV) do composto 61

### 11.8 Análise eletroquímica do composto 62. Voltametria cíclica

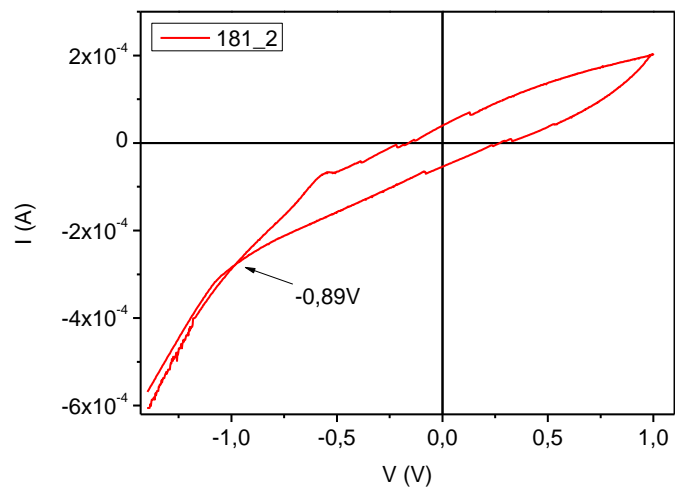


Figura 177. Voltograma do composto 62

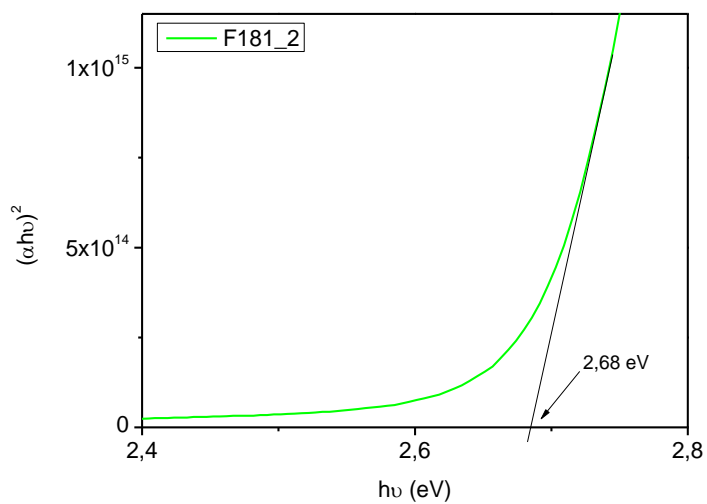


Figura 178. Gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (eV) do composto 62

12 Anexo V

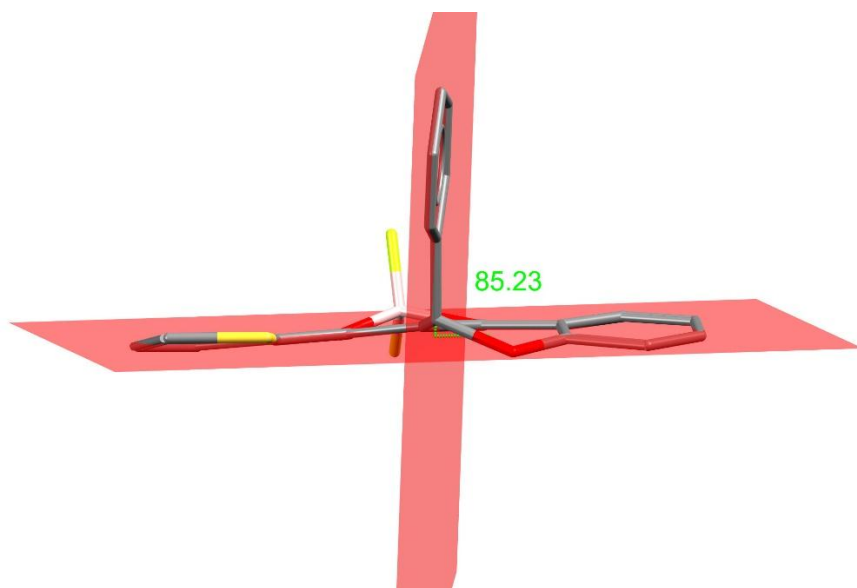


Figura 179. Conformação molecular do composto 1



