

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS – PPGCEM**  
**DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PRISCILA SAYOKO SILVA WAKABAYASHI**

**ESTUDO FOTOELETROTÉRMICO E APLICAÇÃO EM**  
**OPTOELETRÔNICA DE MOLÉCULAS NÃO SIMÉTRICAS**  
**DERIVADAS DO NÚCLEO BENZOTIADIAZOL**

**CRICIÚMA**

**2026**

**PRISCILA SAYOKO SILVA WAKABAYASHI**

**ESTUDO FOTOELETROTÉRMICO E APLICAÇÃO EM  
OPTOELETRÔNICA DE MOLÉCULAS NÃO SIMÉTRICAS  
DERIVADAS DO NÚCLEO BENZOTIADIAZOL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó  
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Área de concentração: Tecnologia de materiais

**CRICIÚMA**

**2026**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

W146e Wakabayashi, Priscila Sayoko Silva.  
Estudo fotoeletrotérmico e aplicação em  
optoeletrônica de moléculas não simétricas derivadas  
do núcleo benzotiadiazol / Priscila Sayoko Silva  
Wakabayashi. - 2026.  
106 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul  
Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais, Criciúma, 2026.  
Orientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.  
Coorientação: Fabiano Severo Rodembusch.

1. Benzotiadiazol. 2. Optoeletrônica. 3. Materiais  
optoeletrônicos. 4. Reação de Sonogashira. 5.  
Carbazol. 6. Célula solar sensibilizada por corante.  
7. Sistemas de energia fotovoltaica. I. Título.

CDD 23. ed. 620.11295

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC


Priscila Sayoko Silva Wakabayashi

Estudo das propriedades fotoeletroquímicas e térmicas de moléculas não Simétricas derivadas do núcleo benzotiadiazol com aplicação em optoeletrônica.


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

Criciúma, SC, 26 de fevereiro de 2026.


**Banca Examinadora:**

Documento assinado digitalmente  
 **ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**  
Data: 09/03/2026 09:13:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


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

Documento assinado digitalmente  
 **MICHAEL PETERSON**  
Data: 05/03/2026 09:44:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Michael Peterson**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **RICARDO ANDREZ MACHADO DE AVILA**  
Data: 06/03/2026 20:07:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Ricardo Andrez Machado de Ávila**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **EDUARDO ZAPP**  
Data: 03/03/2026 20:15:09-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Eduardo Zapp**  
Universidade Federal de Santa Catarina UFSC

## AGRADECIMENTOS

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, **Professor Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó**, pela presença constante em minha trajetória acadêmica desde a graduação. Agradeço pela oportunidade, pela confiança depositada e pelos ensinamentos que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador, **Professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch**, e aos integrantes do Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada da UFRGS, pelas contribuições e suporte técnico.

Aos colegas do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA), ao **Dr. Rodrigo da Costa Duarte**, pelo auxílio nas rotinas laboratoriais. Estendo meus agradecimentos ao **Professor Dr. Eduardo Zapp** (UFSC), pela colaboração científica.

Por fim, agradeço ao **Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais** (PPGCEM) e à **Universidade do Extremo Sul Catarinense** (UNESC), pela infraestrutura disponibilizada e pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A crescente procura por energia e as suas implicações ambientais têm impulsionado a investigação de alternativas renováveis, com destaque para materiais orgânicos  $\pi$ -conjugados em dispositivos optoeletrônicos. Este trabalho relata a síntese e caracterização de quatro novas moléculas não simétricas (denominadas **5**, **6**, **7** e **8**) contendo o núcleo derivado do benzotiadiazol com extensão da conjugação  $\pi$ . Após isso, é avaliado o desempenho das propriedades fotofísicas, eletroquímicas e térmicas das quatro moléculas na aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). A estratégia sintética utilizou a reação de acoplamento cruzado de Sonogashira, permitindo a quebra da simetria do núcleo benzotiadiazol e a inserção sequencial de uma unidade doadora baseada em carbazol e diferentes grupos funcionais terminais: amino (**5**), ácido carboxílico (**6**), aldeído (**7**) e éster (**8**). A metodologia permitiu a obtenção das quatro moléculas com elevados rendimentos (80% a 90%). A modificação dos grupos terminais provou ser uma ferramenta eficaz para sintonizar as propriedades ópticas, eletroquímicas e semicondutoras. A introdução do grupo amino resultou no maior deslocamento batocrômico ( $\lambda_{\text{abs}}$  entre 431–437 nm) e no menor *bandgap* óptico (2,45 eV). No estado excitado, todos os compostos exibiram solvatocromismo positivo, com o composto **5** apresentando o caráter ICT mais pronunciado. O composto **6** mostrou-se o mais sensível a solventes próticos, indicando que ligações de hidrogênio estabilizam o estado excitado de ICT. O grupo amino (**5**) reduziu a barreira para injeção de lacunas, apresentando o menor potencial de oxidação (0,82 V) e o nível HOMO mais elevado (-5,32 eV). Análises de Mott-Schottky revelaram que os filmes possuem caráter semicondutor tanto do tipo n quanto do tipo p, indicando um balanço eficiente entre as unidades carbazol e benzotiadiazol. A espectroeletrólise confirmou a formação estável de cátions radicais, permitindo o transporte de carga por meio de mudanças estruturais controladas e com excelente reversibilidade após ciclos redox. O composto **5** atuou como o sensibilizador mais promissor, superando os demais em todos os parâmetros fotovoltaicos devido à sua energia orbital favorável. O baixo desempenho (PCE < 0,05%) dos derivados **6**, **7** e **8** pode estar atribuído à agregação molecular via empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , que causa a desativação não radiativa da carga. Toda a série demonstrou estabilidade térmica acima de 250 °C, garantindo segurança para aplicações em dispositivos reais.

**Palavras-chave:** Benzotiadiazol, Optoeletrônica, Assimetria, Sonogashira, Carbazol, Célula Solar Sensibilizada por Corante (DSSC).

## ABSTRACT

The growing demand for energy and its environmental implications have driven the research into renewable alternatives, with a focus on  $\pi$ -conjugated organic materials for optoelectronic devices. This work reports the synthesis and characterization of four new non-symmetrical molecules (denoted as **5**, **6**, **7**, and **8**) containing a benzothiadiazole-derived core with extended  $\pi$ -conjugation. Subsequently, the photophysical, electrochemical, and thermal properties of these four molecules were evaluated for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The synthetic strategy employed the Sonogashira cross-coupling reaction, enabling the symmetry breaking of the benzothiadiazole core and the sequential insertion of a carbazole-based donor unit and different terminal functional groups: amino (**5**), carboxylic acid (**6**), aldehyde (**7**), and ester (**8**). This methodology allowed the obtainment of the four molecules with high yields (80% to 90%). The modification of the terminal groups proved to be an effective tool for tuning the optical, electrochemical, and semiconducting properties. The introduction of the amino group resulted in the largest bathochromic shift ( $\lambda_{\text{abs}}$  between 431–437 nm) and the lowest optical bandgap (2.45 eV). In the excited state, all compounds exhibited positive solvatochromism, with compound **5** displaying the most pronounced ICT character. Compound **6** was the most sensitive to protic solvents, indicating that hydrogen bonding stabilizes the ICT excited state. The amino group (**5**) reduced the barrier for hole injection, presenting the lowest oxidation potential (0.82 V) and the highest HOMO level (-5.32 eV). Mott-Schottky analysis revealed that the films possess both n-type and p-type semiconducting character, indicating an efficient balance between the carbazole and benzothiadiazole units. Spectroelectrochemistry confirmed the stable formation of radical cations, allowing charge transport through controlled structural changes with excellent reversibility after redox cycles. Compound **5** acted as the most promising sensitizer, outperforming the others in all photovoltaic parameters due to its favorable orbital energy. The low performance (PCE < 0.05%) of derivatives **6**, **7**, and **8** may be attributed to molecular aggregation via  $\pi$ - $\pi$  stacking, which causes non-radiative charge quenching. The entire series demonstrated thermal stability above 250 °C, ensuring reliability for real device applications.

**Keywords:** Benzothiadiazole, Optoelectronics, Asymmetry, Sonogashira, Carbazole, Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC).

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estruturas químicas das moléculas não simétricas sintetizadas ( <b>5-8</b> ) derivadas do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, apresentando o grupo propargil carbazol como doador e alcinos terminais com diferentes grupos funcionais: amino ( <b>5</b> ), ácido carboxílico ( <b>6</b> ), aldeído ( <b>7</b> ) e éster ( <b>8</b> ).....	2
<b>Figura 2</b> – Diagrama de níveis de energia HOMO e LUMO em moléculas orgânicas, ressaltando uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ . ....	6
<b>Figura 3</b> – Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTD). ....	8
<b>Figura 4</b> – Mecanismo de ICT em um sistema doador-aceptor.....	11
<b>Esquema 3</b> – Ilustração da reação de Sonogashira.....	13
<b>Figura 5</b> – Diagrama de Jablonski simplificado. ....	17
<b>Figura 6</b> – Corante proposto por Machado; Stock; Reichardt, (2014) dissolvido em diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) 1-octanol, d) N, N-dimetilacetamida e e) diclorometano. ....	18
<b>Figura 7</b> – Perfil típico de uma análise de voltametria cíclica em meio orgânico ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ , 0,01 M) com velocidade de varredura de $100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	20
<b>Figura 8</b> – Representação esquemática dos componentes e do fluxo de elétrons em uma célula solar de $\text{TiO}_2$ sensibilizada por corante sob iluminação.....	23
<b>Figura 9</b> – Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica de $\text{TiO}_2$ sensibilizado por um corante (célula solar de Grätzel). ....	27
<b>Figura 10</b> – Seis tipos possíveis de ligações na superfície de $\text{TiO}_2$ e grupos de ancoragem mais eficientes.....	28
<b>Figura 11</b> – Arranjo molecular do corante adsorvido na superfície do $\text{TiO}_2$ : (a) corante agregado e (b) corante com grupos substituintes hidrofóbicos suprimindo a agregação molecular. ....	29
<b>Figura 12</b> – Típica curva de Densidade de Corrente versus Voltagem ( $\text{JxV}$ ).....	29
<b>Figura 13</b> – Adsorção dos compostos BTDs ( <b>5-8</b> ) no Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).....	45
<b>Figura 14</b> – Célula solar sensibilizada por corante (DSSC) elaborado conforme os procedimentos descritos. ....	46
<b>Figura 15</b> – Fórmulas estruturais das moléculas-alvo <b>5</b> , <b>6</b> , <b>7</b> e <b>8</b> com extensões de conjugação $\pi$ via ligações acetilênicas.....	47
<b>Figura 16</b> – Estruturas químicas dos alcinos terminais empregados como precursores para a introdução dos grupos funcionais amina ( $\text{R}_1$ ), ácido carboxílico ( $\text{R}_2$ ), aldeído ( $\text{R}_3$ ) e éster ( $\text{R}_4$ ). ....	48

<b>Figura 17</b> – Espectro de infravermelho do composto (3).....	59
<b>Figura 18</b> – Espectro de infravermelho do composto (4).....	60
<b>Figura 19</b> – Espectro de infravermelho do composto (5).....	62
<b>Figura 20</b> – Espectro de infravermelho do composto (6).....	63
<b>Figura 21</b> – Espectro de infravermelho do composto (7).....	64
<b>Figura 22</b> – Espectro de infravermelho do composto (8).....	65
<b>Figura 23</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (3).....	66
<b>Figura 24</b> – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) do composto (3).....	67
<b>Figura 25</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (4).....	68
<b>Figura 26</b> – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (4).....	69
<b>Figura 27</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (5).....	70
<b>Figura 28</b> – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (5).....	71
<b>Figura 29</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d, 400 MHz) do composto (6).....	72
<b>Figura 30</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (7).....	73
<b>Figura 31</b> – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (7).....	74
<b>Figura 32</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (8).....	75
<b>Figura 33</b> – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto (8).....	77
<b>Figura 34</b> – Espectros de absorção UV-Vis, em solução dos compostos (a) 5, (b) 6, (c) 7 e (d) 8 em diferentes solventes orgânicos [ $\sim 10^{-5}$ mol/L]. .....	80
<b>Figura 35</b> – Espectros de emissão de fluorescência em estado estacionário em solução dos compostos (a) 5, (b) 6, (c) 7 e (d) 8 em diferentes solventes orgânicos [ $\sim 10^{-5}$ mol/L]. .....	80
<b>Figura 36</b> – Voltamogramas cíclicos para 5, 6, 7 e 8 em 100 mV s <sup>-1</sup> de velocidades de varredura usando 0,05 mol L <sup>-1</sup> de TBAPF <sub>6</sub> em diclorometano desaerado como eletrólito de suporte.....	83
<b>Figura 37</b> – Gráficos de Mott-Schottky para os filmes de (5, 6, 7 e 8) sobre carbono vítreo em solução de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	84
<b>Figura 38</b> – Espectros de absorção UV-Vis obtidos por espectroeletrólise para os compostos 5–8, em diclorometano com 0,05 mol L <sup>-1</sup> de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio. A curva preta representa o estado neutro da molécula no potencial de circuito aberto (OCP, do inglês Open Circuit Potential). As curvas vermelha e azul representam as mudanças espectrais sob potenciais de oxidação e redução, respectivamente.....	87
<b>Figura 39</b> – Desempenho fotovoltaico de dispositivos fabricados com BTDs (a) 5 e (b) 6-8, curva J – V sob iluminação AM 1.5G. ....	89

**Figura 40** – Diagrama de níveis de energia dos derivados BTB (5–8) obtidos a partir dos valores de HOMO e LUMO determinados por eletroquímica. Os níveis são apresentados em relação ao nível do vácuo e comparados com a banda de condução ( $E_{CB}$ ) e banda de valência ( $E_{VB}$ ) do  $TiO_2$  anatase, bem como com o potencial redox do par  $I^-/I_3^-$ . Observa-se que todos os compostos apresentam níveis LUMO energeticamente superiores à banda de condução do  $TiO_2$ , garantindo a força motriz necessária para a injeção eletrônica, enquanto os níveis HOMO situam-se abaixo do potencial redox do eletrólito, permitindo a regeneração eficiente do corante oxidado. ....90

**Figura 41** – Termogramas de TGA para os compostos (5-8) obtidos sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....92

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> – Esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. .....	9
<b>Esquema 2</b> – Adição lenta e rápida de bromo molecular (Br <sub>2</sub> ) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).....	10
<b>Esquema 3</b> – Ilustração da reação de Sonogashira.....	13
<b>Esquema 4</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação das moléculas intermediárias ( <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>4</b> ). .....	37
<b>Esquema 5</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação das moléculas ( <b>5</b> , <b>6</b> , <b>7</b> e <b>8</b> ). .....	38
<b>Esquema 6</b> – Esquema sintético planejado.....	49
<b>Esquema 7</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol ( <b>2</b> ): <b>a</b> ) SOCl <sub>2</sub> , Et <sub>3</sub> N, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <b>b</b> ) Br <sub>2</sub> , HBr.....	51
<b>Esquema 8</b> – Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol ( <b>1</b> ), empregando cloreto de tionila. .....	52
<b>Esquema 9</b> – Mecanismo de formação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol ( <b>2</b> ).....	53
<b>Esquema 10</b> – Adição lenta e rápida de bromo molecular (Br <sub>2</sub> ) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).....	54
<b>Esquema 11</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado do carbazol ( <b>3</b> ). .....	55
<b>Esquema 12</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação da unidade monoacoplada ( <b>4</b> ).....	55
<b>Esquema 13</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica ( <b>5</b> ). ...	56
<b>Esquema 14</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica ( <b>6</b> ). ...	57
<b>Esquema 15</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica ( <b>7</b> ). ...	58
<b>Esquema 16</b> – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica ( <b>8</b> ). ...	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dados fotofísicos dos compostos <b>5, 6, 7 e 8</b> , onde $\lambda_{\text{abs}}$ é o comprimento de onda do máximo de absorção (nm), $\epsilon$ é o coeficiente de extinção molar ( $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), $f_e$ é a força do oscilador, $k_e^0$ é a constante da taxa radiativa ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) e $\tau^0$ é o tempo de vida radiativo (ns). .....	81
<b>Tabela 2</b> – Propriedades eletroquímicas dos compostos <b>5, 6, 7 e 8</b> , e energias orbitais moleculares, onde $E_{\text{ox}}$ é o potencial de pico de oxidação $E_{\text{red}}$ é o potencial de pico da redução, $E_{\text{HOMO}}$ e $E_{\text{LUMO}}$ são energias HOMO e LUMO, respectivamente, $E_{\text{gapele}}$ é o <i>bandgap</i> eletroquímico e $E_{\text{gapopt}}$ é o <i>bandgap</i> óptico. ....	83
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros dos filmes de semicondutores a base de BTDs em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.....	85
<b>Tabela 4</b> – Resumo dos dados de desempenho fotovoltaico para BTDs ( <b>5-8</b> ) sob iluminação AM 1.5G ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). ....	89
<b>Tabela 5</b> – Resumo dos dados térmicos para BTDs ( <b>5-8</b> ), onde $T_{\text{onset}}$ é a temperatura de início da decomposição determinada por TGA e $T_d$ é a temperatura de taxa máxima de degradação obtida através do pico da curva DTG. ....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTD: 2,1,3-Benzotiadiazol

CC: Cromatografia em Coluna

CCD: Cromatografia em Camada Delgada

CV: Voltametria Cíclica

D- $\pi$ -A: Grupo doador de elétrons (D), sistema p conjugado ( $\pi$ ), grupo aceptor de elétrons (A)

D: Doador de elétrons

DCM: Diclorometano

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

e<sup>-</sup>: Elétron

EA: Afinidade Eletrônica

E<sub>cb</sub>: Banda de Condução

E<sub>g</sub>: *Bandgap* (diferença de energia)

EM: Espectrometria de Massa

f<sub>e</sub>: Força do oscilador

FF: Fator de forma ou Fator de preenchimento

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FTO: Óxido de Estanho Dopado com Flúor

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia

HRMS: Espectroscopia de Massa de Alta Resolução

h $\nu$ : Energia de um fóton

I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>: Sistema iodeto/tri-iodeto

ICT: Transferência de Carga Intramolecular

IP: Potencial de Ionização

J<sub>mp</sub>: Densidade de corrente no ponto de máxima potência

J<sub>sc</sub>: Densidade de corrente de curto-circuito

k<sub>e</sub><sup>0</sup>: Constante da taxa radiativa

LUMO: Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

MOLP: Microscópio Óptico de Luz Polarizada

NHE: *Normal Hydrogen Electrode* (Eletrodo Normal de Hidrogênio)

nm: Nanômetro

OCP: *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto)

OFETs: Transistores Orgânicos de Efeito de Campo

OLED: Diodo Orgânico Emissor de Luz

OPV: Filme Orgânico Fotovoltaico

Pt: Platina

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

TBAPF<sub>6</sub>: Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

T<sub>d</sub>: Temperatura máxima de degradação

T<sub>g</sub>: Transição vítrea

TGA: Análise Termogravimétrica

THF: Tetrahydrofurano

TiO<sub>2</sub>: Dióxido de titânio

T<sub>onset</sub>: Temperatura inicial de decomposição

UV-Vis: Ultravioleta visível

UV: Ultravioleta

V<sub>mp</sub>: Tensão no ponto de máxima potência

V<sub>oc</sub>: Tensão de circuito aberto ou Potencial de circuito aberto

$\epsilon$ : Coeficiente de extinção molar

$\eta$ : Eficiência global

$\lambda_{\text{abs}}$ : Comprimento de onda do máximo de absorção

$\lambda_{\text{em}}$ : Comprimento de onda do máximo de emissão

$\pi$ - $\pi^*$ : Ligação pi pi\*

$\pi$ : Orbital molecular ligante pi

$\pi^*$ : Orbital molecular antiligante pi

$\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ : Ligação sigma, pi, sigma

$\sigma$ : Sigma

$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ : Deslocamento de Stokes

$\tau^0$ : Tempo de vida de fluorescência calculado

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO GERAL.....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 Eletrônica Orgânica .....	4
3.2 O Núcleo Benzotiadiazol (BTD) .....	7
3.3 Arquiteturas Doador-Aceptor (D-A) baseadas em Benzotiadiazol .....	10
3.4 Acoplamento Cruzado: O Método de Sonogashira .....	12
3.5 Propriedades de Caracterização Fotofísica.....	14
3.6 Caracterização Eletroquímica: Voltametria cíclica .....	18
3.7 Caracterização Térmica: TGA/DSC.....	23
3.8 Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs).....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 INSTRUMENTOS.....	33
4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	33
4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	33
4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	33
4.1.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS).....	33
4.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
4.1.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível e Emissão de Fluorescência.....	34
4.1.7 Voltametria Cíclica (CV).....	34
4.1.8 Análise de Mott-Schottky .....	35
4.1.9 Espectroeletróquímica UV-Vis <i>In Situ</i> .....	35
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS.....	36
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	37
5.1 SÍNTESES .....	37
5.1.1 Síntese da molécula (1): 2,1,3-benzoatiadiazol .....	38
5.1.2 Síntese da molécula (2): 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.....	39
5.1.3 Síntese da molécula (3): 9-prop-2-inil-9H-carbazol.....	39
5.1.4 Síntese da molécula (4): 9-[3-(7-Bromo-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il)-prop-2-inil]-9H-carbazole.....	40

5.1.5 Síntese da molécula (5): 4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-fenilamina.....	41
5.1.6 Síntese da molécula (6): Ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico .....	42
5.1.7 Síntese da molécula (7): 4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzaldeído.....	43
5.1.8 Síntese da molécula (8): Éster metílico do ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico .....	44
5.2 ADSORÇÃO DOS CORANTES BTB (5-8) .....	45
5.3 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE (DSSC) .....	46
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
6.1 SÍNTESES.....	47
6.1.1 Preparação da unidade central aceptora: síntese do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) .....	51
6.1.2 Preparação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1).....	51
6.1.3 Preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) .....	52
6.1.4 Preparação da unidade doadora: síntese do alcino terminal derivado do carbazol (3)....	54
6.1.5 Obtenção do intermediário funcionalizado: síntese da unidade monoacoplada (4) .....	55
6.1.6 Conclusão da arquitetura assimétrica: acoplamento final para a obtenção dos compostos de interesse (5-8) .....	56
6.1.7 Preparação da molécula não simétrica (5).....	56
6.1.8 Preparação da molécula não simétrica (6).....	57
6.1.9 Preparação da molécula não simétrica (7).....	57
6.1.10 Preparação da molécula não simétrica (8).....	58
6.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	59
6.2.1 Espectro de infravermelho do composto (3).....	59
6.2.2 Espectro de infravermelho do composto (4).....	60
6.2.3 Espectro de infravermelho do composto (5).....	61
6.2.4 Espectro de infravermelho do composto (6).....	62
6.2.5 Espectro de infravermelho do composto (7).....	63
6.2.6 Espectro de infravermelho do composto (8).....	65
6.3 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....	66

6.3.1 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (3).....	66
6.3.2 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (4).....	67
6.3.3 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (5).....	69
6.3.4 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (6).....	71
6.3.5 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (7).....	72
6.3.6 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (8).....	75
6.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS DERIVADOS DE BTB.....	78
6.5 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E ESPECTROELETROQUÍMICAS DOS DERIVADOS DE BTB.....	82
6.6 DESEMPENHO FOTOVOLTAICO .....	88
6.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS DERIVADOS BTB .....	91
7 CONCLUSÃO.....	94
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97

## 1 INTRODUÇÃO

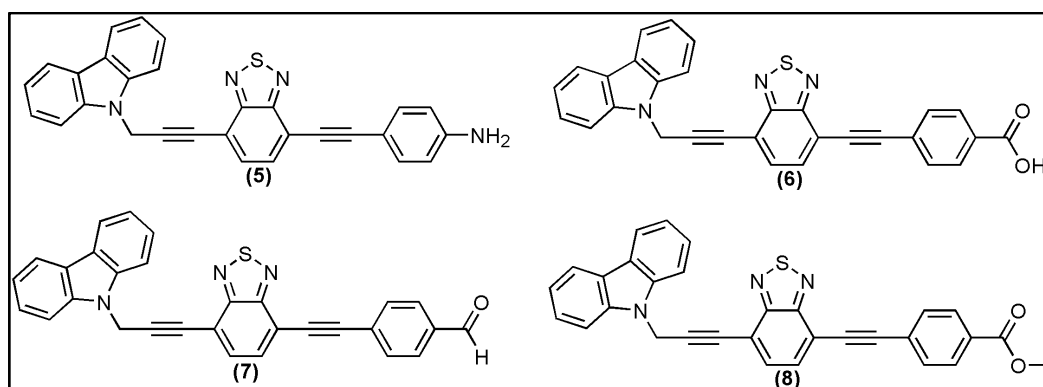
O desenvolvimento de novos materiais e métodos de processamento na área de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos posiciona a pesquisa em semicondutores orgânicos como um dos campos mais promissores da atualidade (Rebello, 2014). A busca por fontes de energia alternativas e o design de dispositivos sustentáveis, que operem com baixo consumo energético, impulsionam a necessidade de novos designs moleculares (Li e Grimsdale, 2010). Nesse contexto, o núcleo 2,1,3-benzotriazol (BTD) emergiu como um motivo molecular promissor para o desenvolvimento de semicondutores orgânicos, conforme destacado por Echeverri et al., 2018, recebendo atenção considerável devido às suas propriedades fotofísicas e optoeletrônicas singulares (Neto; Carvalho; Correa, 2015). Esta unidade heterocíclica é caracterizada por ser fortemente deficiente de elétrons (aceptora) (Cho et al., 2011; Ma et al., 2014), apresentando uma elevada afinidade eletrônica e notável capacidade de absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético, tipicamente entre 400 e 650 nm (Kan et al., 2015; Zhu et al., 2022). A versatilidade do núcleo BTD reside na possibilidade de sintonizar seus níveis de energia por meio de modificações nas posições 4 e 7, permitindo o acoplamento de substituintes doadores (D) e aceptores (A) (Frizon et al., 2016; Huo et al., 2021).

Do ponto de vista estrutural, embora compostos simétricos sejam amplamente explorados, os derivados de BTD não simétricos têm despertado especial atenção devido às suas propriedades singulares. A assimetria molecular facilita o processamento de filmes amorfos via *spin coating* ou deposição a vácuo (Hu, Yao e Huang, 2012), sendo essencial para otimizar a transferência de carga intramolecular (ICT) e a separação de cargas em dispositivos como diodos emissores de luz (OLEDs) (Ni et al., 2017), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) (Allard et al., 2008) e filmes orgânicos fotovoltaicos (OPVs) (Zhu et al., 2022). No âmbito das células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs), a eficiência depende criticamente do sensibilizador, que deve garantir forte ancoragem ao semicondutor e possuir orbitais LUMO posicionados acima da banda de condução do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (Costa Duarte, da et al., 2020; Hagfeldt et al., 2010a). Como o TiO<sub>2</sub> absorve luz predominantemente no ultravioleta (abaixo de 400 nm), a sensibilização com corantes orgânicos baseados em sistemas como o carbazol é fundamental para estender a absorção para o visível (Barpuzary et al., 2014; Justin Thomas et al., 2015; Shalini et al., 2015).

Considerando a relativa escassez na literatura de estudos focados na síntese dirigida de derivados assimétricos, esta tese relata a síntese racional e a caracterização de quatro novas moléculas não simétricas derivadas do 2,1,3-benzotriazol. A estratégia adotada baseou-se no

conceito doador-aceptor (D-A) para manipular e reduzir a energia de *bandgap* ( $E_g$ ), integrando o grupo propargil carbazol como unidade doadora e transportadora de lacunas a diferentes alcinos terminais aromáticos. As moléculas sintetizadas, designadas como **5**, **6**, **7** e **8**, diferenciam-se pelos grupos funcionais terminais amino, ácido carboxílico, aldeído e éster, respectivamente. O trabalho apresenta uma investigação das propriedades fotofísicas, térmicas e eletroquímicas destes compostos, visando validar seu desempenho optoeletrônico e potencial de aplicação em sistemas fotovoltaicos, como em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs).

**Figura 1** – Estruturas químicas das moléculas não simétricas sintetizadas (**5-8**) derivadas do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, apresentando o grupo propargil carbazol como doador e alcinos terminais com diferentes grupos funcionais: amino (**5**), ácido carboxílico (**6**), aldeído (**7**) e éster (**8**).



Fonte: O autor, 2026.

## 2 OBJETIVO GERAL

Propor a síntese e a investigação das propriedades fundamentais de uma nova série de derivados de benzotiadiazol (BTD) com arquitetura molecular não simétrica e sistema  $\pi$  conjugado estendido, visando analisar a modulação estrutural e o desempenho em dispositivos fotovoltaicos.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar quatro novos compostos orgânicos empregando a metodologia de acoplamento cruzado de Sonogashira para a expansão da conjugação molecular.
- Caracterizar a fotofísica das moléculas por meio de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, determinando parâmetros como deslocamento de Stokes.
- Investigar o comportamento eletroquímico via voltametria cíclica para determinar os potenciais de oxidação e redução, estimando os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO e o *bandgap* eletroquímico.
- Analisar a estabilidade e transições térmicas por meio de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC).
- Avaliar o potencial de aplicação tecnológica, integrando as moléculas como camadas ativas em protótipos de sensibilizadores em células solares (DSSCs).

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1 Eletrônica Orgânica

A eletrônica orgânica representa um avanço significativo na ciência dos materiais e na engenharia de dispositivos, baseado no uso de semicondutores à base de carbono cujas propriedades optoeletrônicas podem ser ajustadas molecularmente. Ao contrário da eletrônica inorgânica convencional, dominada por silício e óxidos metálicos, os sistemas orgânicos oferecem versatilidade estrutural, processamento em baixas temperaturas e flexibilidade mecânica, possibilitando dispositivos leves, adaptáveis e energeticamente eficientes, adequados para aplicações como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e filmes orgânicos fotovoltaicos (OPVs) e células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). Embora os semicondutores orgânicos ofereçam intrinsecamente fabricação com menor consumo de energia e menor demanda de materiais, sua viabilidade a longo prazo depende da melhoria da estabilidade química e térmica (Bouachrine; Ayachi, 2025; Myers; Xue, 2012)

A liberdade de design molecular inerente aos compostos orgânicos permite a modulação precisa da estrutura de bandas, da mobilidade de carga e das características de emissão por meio de substituição química, comprimento de conjugação e organização supramolecular. O diferencial desses materiais reside na conjugação  $\pi$  ( $\pi$ ), um sistema de ligações simples e duplas alternadas entre átomos consecutivos de carbono, o que gera um sistema de elétrons deslocalizado ao longo da estrutura. Esses elétrons têm liberdade para se mover ao longo da cadeia molecular quando um campo elétrico é aplicado, permitindo a condução de corrente (Atkins; De Paula, 2017; Bouachrine; Ayachi, 2025).

#### Estrutura Eletrônica e Hibridização

A hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono constitui o alicerce fundamental das propriedades optoeletrônicas e do transporte de carga em semicondutores orgânicos. Esse fenômeno ocorre quando os orbitais atômicos da camada de valência do carbono sofrem um rearranjo energético, combinando o orbital  $2s$  com dois orbitais  $2p$ . Nesse estado, os três orbitais híbridos resultantes formam ligações  $\sigma$  (sigma) fortes e localizadas, responsáveis pela integridade estrutural e pela geometria trigonal planar da molécula. No entanto, a característica crucial para a semicondutividade reside na existência de um orbital que não participa desse rearranjo: o orbital  $p_z$  não hibridizado. Este orbital permanece perpendicular ao plano

molecular, permitindo a sobreposição eletrônica lateral com orbitais vizinhos para formar as ligações  $\pi$ . É essa configuração que estabelece os sistemas  $\pi$ -conjugados, proporcionando a deslocalização eletrônica necessária para o movimento de portadores de carga (Forget; Chénais, 2013; Forrest, 2025; Luna, 2009).

Essa sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$  cria um sistema de elétrons deslocalizados que se estende por toda a cadeia ou sistema cíclico. Em cadeias longas, essa deslocalização resulta na formação de bandas de energia ou níveis moleculares estendidos, permitindo tanto o transporte de carga quanto a absorção de luz (Castro, 2007a; Forget; Chénais, 2013; Neto; Corrêa; Silva, 2013). A eficiência desse processo depende diretamente da planaridade da molécula e da sobreposição desses orbitais, o que define a mobilidade dos portadores de carga no material (Salvatierra, 2014). Moléculas orgânicas estendidas que contêm anéis aromáticos e grupos alcinos têm sido foco de intensos estudos, pois seu sistema altamente conjugado potencializa essas propriedades, permitindo que atuem de forma eficiente em dispositivos optoeletrônicos (Anant et al., 2011; Behramand; Molin; Gallardo, 2012a; Forget; Chénais, 2013).

Entretanto, a existência da conjugação, por si só, não garante condutividade. Para que o material se torne um semicondutor elétrico efetivo, é frequentemente necessária uma perturbação no sistema, seja por meio da remoção de elétrons (oxidação) ou da inserção de elétrons (redução). Esse processo altera o estado fundamental do material, fazendo com que esses materiais passem da forma isolante a semicondutora (Gomes, 2018).

## **Orbitais de Fronteira**

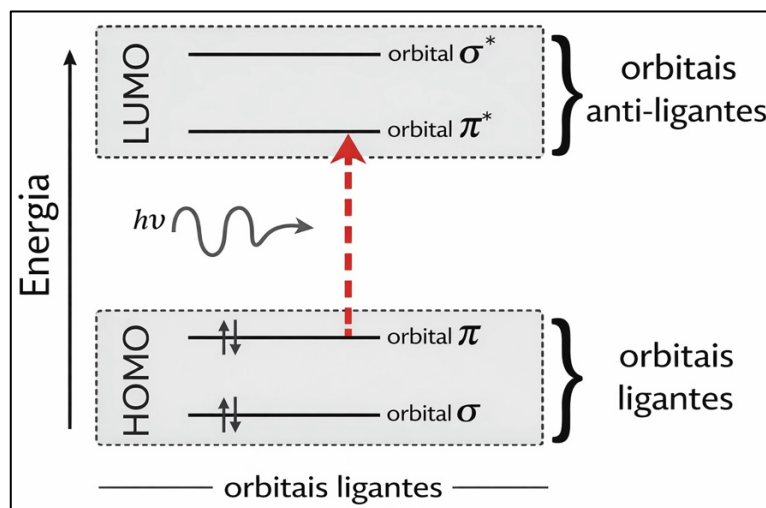
Diferente dos materiais inorgânicos, onde se discute bandas de valência e condução contínuas, nos semicondutores orgânicos as propriedades eletrônicas são definidas pelos orbitais moleculares de fronteira: o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO). O HOMO é o último nível de energia preenchido com elétrons. Na eletrônica orgânica, ele se assemelha ao topo da banda de valência dos semicondutores inorgânicos. Enquanto, o LUMO é o primeiro nível de energia vazio e se assemelha à base da banda de condução.

A Figura 2 apresenta o diagrama de níveis de energia para orbitais moleculares. O eixo vertical indica a energia, crescendo de baixo para cima. O HOMO engloba os orbitais ligantes  $\sigma$  e  $\pi$ . Estes orbitais estão preenchidos com elétrons no estado fundamental da molécula, garantindo a estabilidade das ligações químicas. O LUMO contém os orbitais anti-

ligantes  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ , que normalmente permanecem vazios. O processo ilustrado pela seta vermelha tracejada é uma transição eletrônica: quando a molécula recebe energia externa na forma de luz, representada pelo símbolo  $h\nu$  (onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação), um elétron absorve essa energia e "salta" de um orbital ligante ( $\pi$ ) para um orbital anti-ligante ( $\pi^*$ ) (Forget; Chénais, 2013).

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é a energia de *bandgap* ( $E_g$ ), a qual define as propriedades optoeletrônicas do material e a sua capacidade de injeção de carga em dispositivos, determinando o comprimento de onda da luz que a molécula consegue absorver. Quanto menor esse valor, mais fácil é para o elétron ser excitado e saltar do HOMO para o LUMO. Se essa diferença for pequena o suficiente para corresponder ao espectro visível, a substância apresentará cor, como ocorre com pigmentos naturais e corantes sintéticos. Além disso, ao promover um elétron para um orbital anti-ligante, a molécula atinge um estado excitado, tornando-se temporariamente menos estável e mais propensa a participar de reações químicas (Atkins; Paula, 2010; Castro, 2007a; Forrest, 2025; Köhler; Bässler, 2015; Neto et al., 2013b).

**Figura 2** – Diagrama de níveis de energia HOMO e LUMO em moléculas orgânicas, ressaltando uma transição eletrônica do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .



Fonte: Castro, 2007.

A eficiência no transporte de carga está intrinsecamente ligada à diferença energética entre esses orbitais. Os níveis de HOMO e LUMO são definidos pela afinidade eletrônica (EA) e pelo potencial de ionização (IP), grandezas que apresentam correlação direta

com os potenciais de redução e oxidação eletroquímicos, ou ainda com o início (*onset*) dos espectros de absorção no estado sólido (Neto et al., 2013).

### Propriedades Energéticas e Transições Eletrônicas

A compreensão do comportamento eletrônico de moléculas orgânicas é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos eficientes. Diferente dos semicondutores inorgânicos tradicionais, cujas propriedades derivam de estruturas cristalinas estendidas, nos semicondutores orgânicos as características macroscópicas emergem diretamente da arquitetura eletrônica de suas unidades moleculares individuais (Forget; Chénais, 2013).

A magnitude da energia de *bandgap* ( $E_g$ ) é um determinante das propriedades químicas e físicas do material. Semelhante aos orbitais atômicos, os orbitais moleculares governam a reatividade e a interação com a luz (Luna, 2009). À medida que a conjugação da molécula aumenta, ocorre um acréscimo no número de orbitais moleculares disponíveis, o que resulta em uma diminuição progressiva da  $E_g$  (Atkins; Paula, 2010).

A literatura apresenta pequenas variações quanto à faixa ideal de energia para esses materiais. Materiais orgânicos apresentam, em geral, *bandgaps* entre 1,5 eV e 4,0 eV (Castro, 2007a; Luna, 2009). Outros autores consideram uma faixa mais estreita, entre 1,5 eV e 3,0 eV (Salvatierra, 2014; Scharber et al., 2006).

Essa barreira energética permite a ocorrência de transições eletrônicas, notadamente do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , onde a absorção de energia promove um elétron para o nível excitado (Castro, 2007a). Essa característica concede aos materiais orgânicos o seu caráter semicondutor, uma vez que o gap é suficientemente pequeno para permitir funções optoeletrônicas, mas significativamente maior que a energia relacionada à excitação térmica à temperatura ambiente.

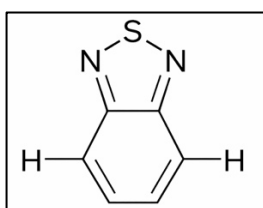
### 3.2 O Núcleo Benzotiadiazol (BTD)

O sistema 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) consolidou-se como um dos blocos de construção fundamentais na química de materiais orgânicos avançados. Estruturalmente, o BTD é um composto bicíclico formado por um anel benzênico fundido a um anel tiadiazol de

cinco membros, apresentando dois átomos de nitrogênio imínicos nas posições 1 e 3 e um átomo de enxofre na posição 2 (Behramand; Molin; Gallardo, 2012b; Neto et al., 2013a).

A configuração do BTM confere ao núcleo uma geometria planar e rígida, característica essencial para a formação de estruturas cristalinas bem ordenadas e para a promoção de interações intermoleculares efetivas no estado sólido (Behramand; Molin; Gallardo, 2012a; Vieira et al., 2008; Westrup et al., 2016). A Figura 3 apresenta a estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTM).

**Figura 3** – Estrutura química da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (BTM).



Fonte: O autor, 2026.

### Propriedades Eletrônicas e Fotofísicas

A relevância do BTM na eletrônica orgânica advém de sua forte capacidade de remoção de elétrons. Quando ligado a grupos doadores de elétrons, forma estruturas doador-aceptor de elétrons, o que facilita a transferência de carga intramolecular (ICT), reduzindo assim o respectivo valor de energia de *bandgap* das moléculas  $\pi$ -conjugadas, ideal para absorver luz solar ou emitir luz em OLEDs (Colella et al., 2011a; Liu et al., 2010a).

A presença dos átomos de nitrogênio altamente eletronegativos retira densidade eletrônica do sistema  $\pi$ , conferindo ao núcleo uma elevada afinidade eletrônica (EA) e estabilizando o LUMO (Behramand; Molin; Gallardo, 2012a; Neto et al., 2013b). Por apresentar um *bandgap* intrinsecamente baixo e alta polarização, o BTM é frequentemente explorado como um transportador de elétrons em dispositivos semicondutores (Anant et al., 2011; Westrup et al., 2016).

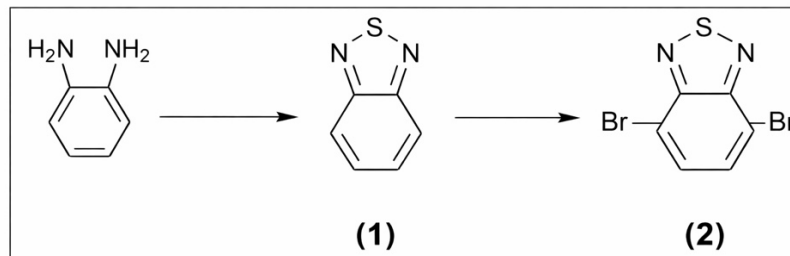
Além de suas propriedades semicondutoras, o BTM possui características fotofísicas notáveis, como grandes deslocamentos de Stokes e fluorescência intensa na região do visível. Dependendo dos substituintes acoplados, os derivados de BTM podem emitir luz em uma ampla faixa espectral (vermelho, azul e verde), tornando-os indispensáveis para tecnologias de exibição em cores (Behramand; Molin; Gallardo, 2012a; Neto; Carvalho; Correa, 2015). Tais propriedades também permitem sua aplicação como sondas fluorescentes

em bioimageamento, atuando na coloração mitocondrial seletiva e na detecção de DNA de fita dupla, conforme reportado por Chi; Mikhailovsky; Bazan, 2007 e Neto et al., 2007.

### Intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

Para a síntese de compostos fotoluminescentes  $\pi$ -estendidos, o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol atua como o intermediário sintético mais comum. Sua obtenção ocorre geralmente em dois passos a partir da *o*-fenilenodiamina (Esquema 1), também chamado de 1,2-diaminobenzeno disponível comercialmente: primeiramente, o tratamento com cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), na presença de uma base e solvente apropriado, como por exemplo trifetilfosfina e diclorometano, respectivamente, origina o núcleo BTD (**1**), seguido por uma bromação eletrofílica com bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) em ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ) para formar o derivado dissustituído (**2**) (Neto et al., 2013). O Esquema 1 apresenta o esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.

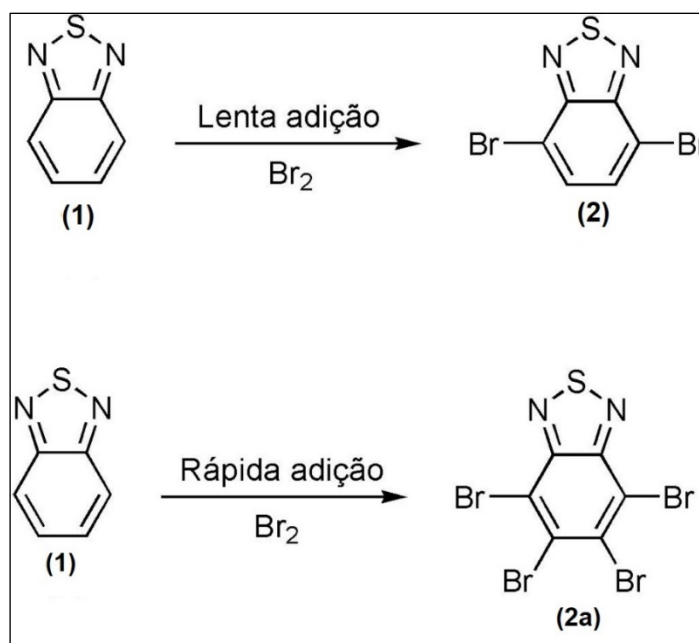
**Esquema 1** – Esquema sintético para obtenção da unidade 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: O autor, 2026.

É crítico que a bromação ocorra sob adição lenta de  $\text{Br}_2$  (Esquema 2); adições rápidas podem levar à formação indesejada de compostos tetrabromados, prejudicando a seletividade da reação. A presença dos átomos de bromo nas posições 4 e 7 fornece os sítios de modificação necessários para o acoplamento de grupos doadores, permitindo o ajuste fino das propriedades eletrônicas e a construção de arquiteturas mais complexas (Westrup et al., 2016). O Esquema 2 apresenta a bromação no núcleo do 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) de forma lenta e rápida.

**Esquema 2** – Adição lenta e rápida de bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).



Fonte: O autor, 2026.

### 3.3 Arquiteturas Doador-Aceptor (D-A) baseadas em Benzotiadiazol

Na construção de sistemas orgânicos para optoeletrônica, o conceito de arquitetura doador-aceptor (D-A) é aplicado para manipular e reduzir a energia de *bandgap*. Ao conectar o núcleo aceptor BTD a grupos doadores ricos em elétrons — como o carbazol ou o tiofeno, facilita-se a transferência de carga intramolecular (ICT), o que amplifica a polarização e as respostas ópticas do material (Colella et al., 2011b; Frizon et al., 2018; Lee et al., 2011a).

#### O Fenômeno de Transferência de Carga Intramolecular (ICT)

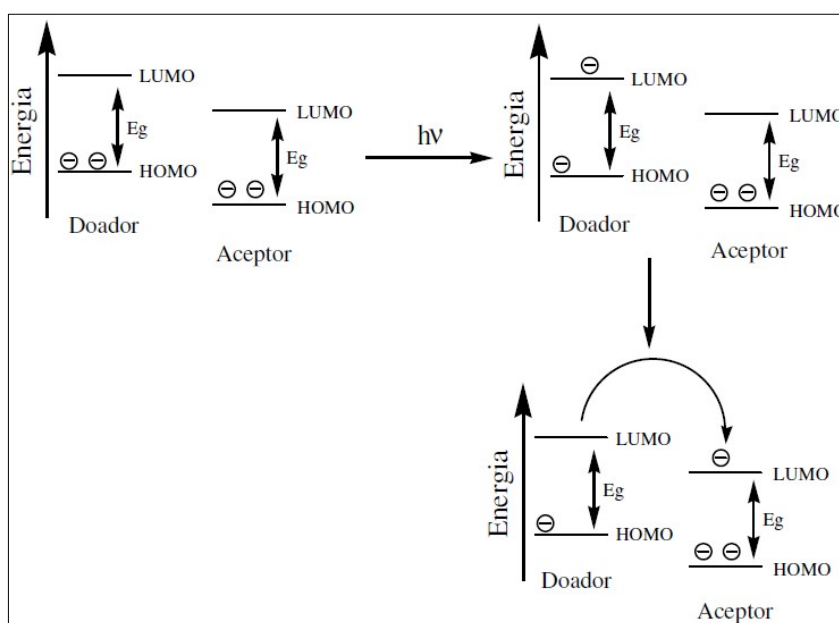
A combinação doador-aceptor (D-A) promove uma hibridização dos orbitais de fronteira: o nível HOMO do sistema híbrido tende a se localizar na porção doadora, enquanto o LUMO é governado pela unidade aceptora. Esse alinhamento resulta em um dipolo molecular que amplifica as respostas ópticas e reduz significativamente a energia de *bandgap* ( $E_g$ ) das moléculas  $\pi$ -conjugadas (Crivillers et al., 2012; Liu et al., 2010).

A eficiência da transferência de carga intramolecular (ICT) é favorecida pela planaridade da estrutura, que garante a sobreposição orbital necessária para a deslocalização eletrônica. Através dessa manipulação molecular, obtêm-se materiais com alto coeficiente de

extinção molar e absorção otimizada na região visível do espectro (~400–650 nm), fundamentais para a eficiência de conversão energética (Li et al., 2009b; Neto et al., 2013b).

Como ilustrado na Figura 4, o mecanismo de ICT ocorre em etapas: a excitação luminosa ( $h\nu$ ) promove inicialmente a transição eletrônica no doador (formação do par elétron-buraco), seguida pela migração do elétron do nível LUMO do doador para o nível LUMO de menor energia do aceptor. Esse deslocamento resulta em um estado de transferência de carga que define o comportamento optoeletrônico do material.

**Figura 4** – Mecanismo de ICT em um sistema doador-aceptor.



Fonte: Adaptado de (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

### Modulação de Energia e Performance Fotovoltaica

A incorporação do BTB em moléculas  $\pi$ -conjugadas permite um ajuste dos níveis de energia, influenciando diretamente o desempenho em diversos dispositivos:

- **OLEDs e Sensores:** Atua como material ativo e eletroluminescente eficiente devido à sua elevada capacidade de transporte de elétrons e estabilidade térmica (Anant et al., 2011; Frizon et al., 2018).

- **Células Solares de Perovskita:** O BTB desempenha um papel crucial no alinhamento dos níveis de energia entre as camadas de transporte de lacunas, otimizando os processos de transferência de carga na interface (Choi, Ko e Ko, 2016; Zhou et al., 2020).

• **Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs) e Filmes Orgânicos Fotovoltaicos (OPVs):** Atua como elemento sensibilizante que modula propriedades ópticas e eletrônicas (Castro et al., 2015). Em células sensibilizadas por corantes (DSSCs), a presença do BTB (por exemplo, em anéis porfirínicos) desloca notavelmente os máximos de absorção para o visível e infravermelho próximo (de 400-500 nm para 650-730 nm), resultando no aumento da densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e da eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) (Jie et al., 2020; Kang et al., 2018; Tang et al., 2019).

Além disso, a possibilidade de sintetizar moléculas assimétricas permite que esses materiais sejam processados em filmes amorfos via *spin coating* ou deposição a vácuo, facilitando a fabricação de dispositivos como transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e diodos emissores de luz (Anant et al., 2011; Du, Biewer e Stefan, 2016).

### 3.4 Acoplamento Cruzado: O Método de Sonogashira

O acoplamento de Sonogashira é uma das ferramentas mais poderosas da química orgânica sintética para a formação de ligações carbono-carbono entre centros com hibridização  $sp^2$  e  $sp$  ( $C_{sp^2}-C_{sp}$ ), permitindo a junção de um haleto de arila, alquenila ou triflatos com alcinos terminais sob condições homogêneas (Chinchilla; Nájera, 2007). A síntese de derivados de 2,1,3-benzotiadiazol (BTB) com conjugação estendida é bem difundida na literatura utilizando a reação de acoplamento de Sonogashira (Esquema 3). Esta reação foi desenvolvida por Sonogashira e Hagihara em 1975, na qual consiste na aplicação de complexos de paládio como catalisadores na reação de Stephens-Castro. Ainda hoje esse método é amplamente aplicado em síntese de compostos altamente conjugados com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

O acoplamento de Sonogashira possui vantagens estruturais e eletrônicas conferidas pela inserção da ponte acetilênica ( $-C \equiv C-$ ) (Chinchilla; Nájera, 2007). Enquanto outros acoplamentos cruzados (como Suzuki ou Stille) formam ligações simples que podem permitir a rotação entre os anéis, a ligação tripla atua como um espaçador rígido que minimiza o impedimento estérico entre o núcleo benzotiadiazol (BTB) e os grupos volumosos de carbazol (Behramand; Molin; Gallardo, 2012a; Neto et al., 2013b).

Essa rigidez é crucial para a manutenção da planaridade do sistema  $\pi$ -conjugado, garantindo uma sobreposição orbital eficiente ao longo de toda a molécula (Frizon et al., 2018; Vieira et al., 2008). Estruturalmente, o uso do alcino como ponte de conjugação assegura que

o sistema D- $\pi$ -A permaneça estendido, permitindo que a densidade eletrônica do grupo doador flua sem barreiras conformacionais até o núcleo acceptor (Lee et al., 2011b; Liu et al., 2010b). Esse arranjo potencializa o fenômeno de ICT, resultando em materiais com *bandgaps* reduzidos e propriedades fotofísicas otimizadas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (Anant et al., 2011; Colella et al., 2011b).

### Mecanismo e Ciclo Catalítico

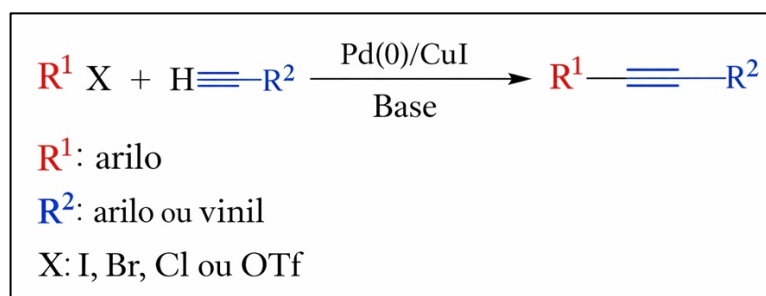
O ciclo catalítico da reação de Sonogashira envolve uma sequência fundamental de três etapas a partir de uma espécie de Pd(0), a qual é frequentemente gerada ou reduzida *in situ*: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva (Negishi, 2002; Sonogashira, 1975). O processo opera através de dois ciclos interdependentes: o ciclo do paládio (Pd) e o ciclo do cobre (Cu).

- **Ciclo do Paládio:** Inicia-se com a adição oxidativa do haleto de arila (o derivado bromado do BTB) à espécie de Pd(0), resultando na formação de um complexo de Pd(II). Os complexos de paládio atuam como a fonte de Pd(0) necessária para sustentar a atividade catalítica.

- **Ciclo do Cobre e o Papel do Co-catalisador:** Paralelamente, o co-catalisador de cobre (frequentemente CuI) reage com o alcino terminal na presença de uma base amina para formar um acetileno de cobre *in situ*. Este intermediário facilita a etapa de transmetalção, transferindo o grupo alcino para o complexo de paládio.

- **Eliminação Redutiva:** Após a isomerização do complexo, ocorre a eliminação redutiva, que libera a molécula orgânica acoplada (sistema D- $\pi$ -A) e regenera o catalisador de Pd(0) para reiniciar o ciclo (Negishi, 2002). O Esquema 3 apresenta uma representação geral da reação de Sonogashira.

**Esquema 3** – Ilustração da reação de Sonogashira.



## Componentes e Condições Reacionais

A reação de acoplamento de Sonogashira é normalmente realizada utilizando-se um complexo de paládio com um ligante fosfano como catalisador, com ou sem a presença de uma quantidade catalítica de iodeto de cobre (CuI) como co-catalisador e uma base, normalmente aminas, como solvente, sob condições homogêneas (Li, L. et al., 2009).

Vários tipos de catalisadores de paládio podem ser empregados, tais como: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ciclos com paládio, metalodendrímeros, piridinas e pirimidinas complexadas com paládio e até mesmo nanopartículas de paládio, entre outros. Entretanto, os mais tradicionais são os derivados de fosfanos. Normalmente, sais de paládio contendo cloro, como o PdCl<sub>2</sub>, são escolhidos para a síntese dos catalisadores porque têm melhor desempenho nas reações devido às propriedades coordenantes do cloro não serem suficientemente fortes a ponto de estabilizarem o Pd(0), fazendo com que o catalisador ativo desta espécie seja formado mais facilmente

Apesar de ser co-catalisador deste tipo de reação, o CuI pode ter alguns efeitos colaterais na reação: é difícil de ser recuperado e ainda pode gerar produtos de homoacoplamento (Acoplamento Glaser) (Li, L. et al., 2009). As reações de homoacoplamento podem ter seus riscos de ocorrência diminuídos se houver controle, como o uso de uma atmosfera redutora e a adição lenta do alcino terminal (Chinchilla; Nájera, 2007). Reações sem a presença de iodeto de cobre podem ocorrer, até mesmo utilizando-se água como solvente (Guan et al., 2007). Porém, normalmente há a necessidade que a reatividade dos haletos seja aumentada.

As bases mais utilizadas na reação podem ser aminas terciárias, outras aminas e até mesmo bases inorgânicas, sendo que devem ser empregadas em grande excesso ou inclusive como solventes, pois ajudam a promover a redução das espécies de Pd(II) a Pd(0) (Chinchilla; Nájera, 2007).

### 3.5 Propriedades de Caracterização Fotofísica

A caracterização fotofísica é o pilar que sustenta a compreensão do comportamento de moléculas orgânicas semicondutoras frente à radiação eletromagnética. O estudo desses fenômenos permite correlacionar a estrutura molecular com a capacidade de absorção e emissão de energia, propriedades fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos,

como as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) (Pavia et al., 2008; Skoog et al., 2015).

### **Absorção UV-Vis e Estados Excitados**

As moléculas orgânicas absorvem radiação em quantidades discretas e quantizadas. Esse processo ocorre quando a energia do fóton incidente coincide com a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos, promovendo um elétron de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia (Pavia et al., 2008).

Em sistemas orgânicos conjugados, a absorção na região do ultravioleta próximo (185-380 nm) e visível (380-700 nm) é governada predominantemente por transições entre orbitais moleculares de fronteira. A transição eletrônica de maior probabilidade ocorre do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) (Chen et al., 2009; Silverstein; Webster; Kiemle, 2005).

No sistema D-A, essa transição frequentemente possui um caráter de transferência de carga, onde a densidade eletrônica migra da unidade doadora para a aceptora. As transições mais relevantes para a fotofísica de corantes são as do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ . As transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  são características de sistemas insaturados e anéis aromáticos, apresentando alta extinção molar ( $\epsilon$ ). Já as transições  $n \rightarrow \pi^*$  envolvem elétrons de pares isolados (como em átomos de nitrogênio ou enxofre) e ocorrem em regiões de menor energia (Rouessac; Rouessac, 2007b; Skoog et al., 2015).

### **Gap Óptico ( $E_{gap}^{opt}$ ) e Arquitetura D-A**

O gap óptico ( $E_{gap}^{opt}$ ) ou energia de *bandgap* representa o menor valor de energia necessário para promover um elétron do estado fundamental para o estado excitado. Em semicondutores orgânicos, o  $E_g$  determina a capacidade da molécula em absorver luz em regiões específicas do espectro. Uma estratégia eficaz para a manipulação desse parâmetro é a construção de arquiteturas do tipo doador-aceptor (D-A).

Nesses sistemas, a interação entre uma unidade rica em elétrons (doadora) e uma unidade deficiente (aceptora) resulta em uma hibridização dos orbitais moleculares, reduzindo a diferença energética entre o HOMO e o LUMO. Esse estreitamento do *bandgap*, com o aumento da conjugação  $\pi$  e a força dos grupos doadores/aceptores, permite que a molécula absorva comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico), otimizando a

sobreposição entre o espectro de absorção do corante e o espectro de emissão solar. Em termos práticos, moléculas que emitem na região do vermelho possuem gaps menores (aproximadamente 1,9 eV), enquanto emissões tendendo ao azul indicam gaps mais elevados (Canestraro, 2010; Shen; A. Kahn; Hill, 2001).

### **Fotoluminescência e Deslocamento de Stokes**

A fotoluminescência ocorre quando a molécula, após ser excitada pela absorção de um fóton, retorna ao estado fundamental emitindo radiação eletromagnética, em outras palavras, é o fenômeno de emissão de luz a partir de estados eletronicamente excitados. De acordo com a Lei de Stokes, a luz emitida possui, invariavelmente, um comprimento de onda maior (menor energia) do que a luz absorvida (Lakowicz, 2006). Essa diferença energética ( $\Delta ST$ ), denominada Deslocamento de Stokes, é resultante de processos de relaxação vibracional e reorganização do solvente que ocorrem no estado excitado antes da emissão do fóton. Em dispositivos como DSSCs, o monitoramento desse deslocamento é essencial para entender as perdas energéticas no ciclo de excitação e relaxação do sensibilizador.

O Deslocamento de Stokes é o resultado da perda de energia por processos de relaxação vibracional no estado excitado e da reorganização da esfera de solvatação ao redor da molécula antes da emissão radiativa. Em aplicações biológicas e dispositivos ópticos, um grande deslocamento de Stokes é desejável para evitar a auto-absorção da luz emitida e facilitar a detecção do sinal fluorescente (Atkins; Paula, 2010; Pavoni et al., 2014).

### **O Diagrama de Jablonski**

O Diagrama de Jablonski ilustra os diversos caminhos que uma molécula pode seguir após absorver energia na forma de luz. O diagrama organiza verticalmente os estados energéticos de uma molécula e os agrupa horizontalmente por multiplicidade de spin. O nível eletrônico fundamental é representado por  $S_0$  (singleto), enquanto os estados excitados são designados como  $S_n$  ou  $T_n$  (triplete), subdivididos em níveis vibracionais e rotacionais (Berlman, 2012; Forget; Chénais, 2013; Forrest, 2025; Valeur; Berberan-Santos, 2012).

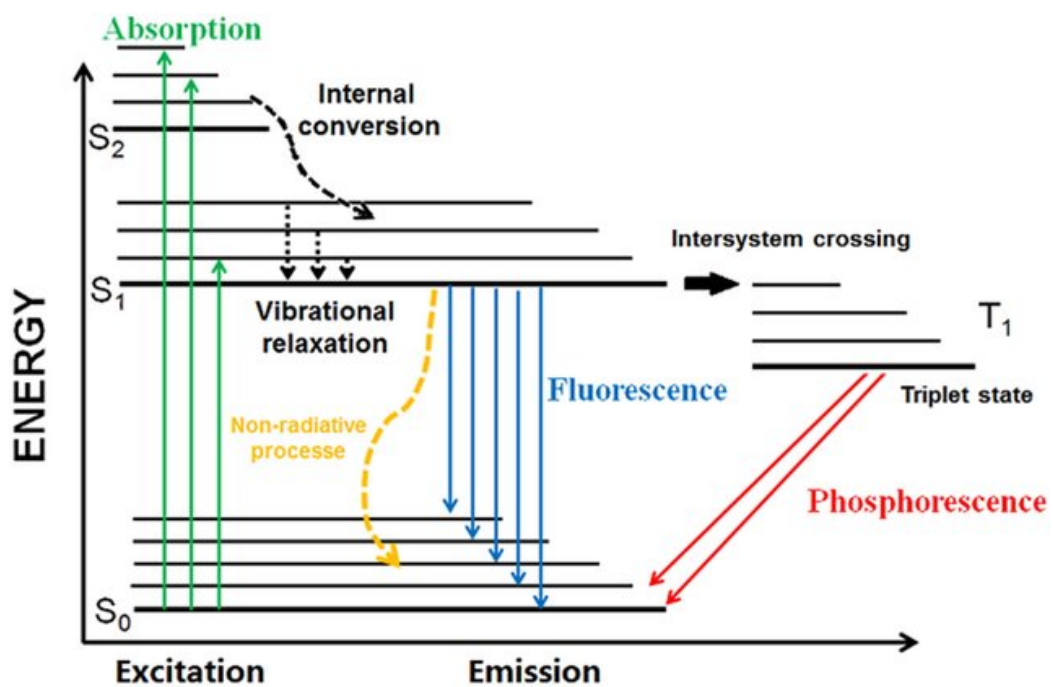
A Figura 5 apresenta o diagrama de Jablonski simplificado. A etapa primária é a absorção, um processo quantizado e extremamente rápido ( $\sim 10^{-15}$  s). O processo se inicia no estado singleto fundamental ( $S_0$ ), onde a molécula está em seu nível de energia mais baixo e com os spins dos elétrons emparelhados. Ao absorver um fóton ( $h\nu$ ), a molécula sofre uma

excitação de luz, elevando um elétron para um nível superior, geralmente o estado singlete excitado ( $S_1$ ).

Uma vez excitada, a molécula tende a perder o excesso de energia rapidamente ( $\sim 10^{-12}$  s). O primeiro passo costuma ser a relaxação não-radiativa (relaxação vibracional ou conversão interna), onde a energia é dissipada como calor através de vibrações moleculares até que o elétron atinja o nível vibracional mais baixo de  $S_1$ . A partir daí, a molécula pode retornar ao estado fundamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) de duas formas principais: emitindo luz imediatamente através da fluorescência, que é um processo rápido ( $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  s) por não envolver mudança na direção do spin do elétron, ou perdendo o restante da energia por novos processos não-radiativos (Forget; Chénais, 2013; Forrest, 2025).

No entanto, existe um caminho alternativo chamado cruzamento entre sistemas. Nesse processo, o elétron sofre uma inversão de spin e a molécula passa para um estado tripleto (como de  $S_1$  para  $T_1$ ). Quando a molécula finalmente consegue liberar essa energia na forma de luz, ocorre a fosforescência. Por ser uma transição eletrônica mais difícil, a fosforescência é muito mais lenta que a fluorescência, o que explica por que alguns materiais continuam brilhando no escuro por minutos ou até horas após a fonte de luz ter sido desligada (Atkins; Paula, 2010; Lakowicz, 2006; Schweizer; Kubach; Koch, 2021).

**Figura 5** – Diagrama de Jablonski simplificado.



Fonte: Adaptado de (Schweizer; Kubach; Koch, 2021).

## Solvatocromismo

O solvatocromismo é o fenômeno observado quando a cor de uma substância altera quando dissolvida em diferentes solventes (Marini et al., 2010b). Refere-se à alteração da posição e intensidade das bandas espectrais (absorção ou emissão) em função da polaridade do meio solvente (Reichardt, 1994). Este efeito é particularmente intenso em moléculas com forte caráter de transferência de carga intramolecular (ICT). Isso é ilustrado pela substância de Machado; Stock; Reichardt, (2014) na Figura 6.

**Figura 6** – Corante proposto por Machado; Stock; Reichardt, (2014) dissolvido em diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) 1-octanol, d) N, N-dimetilacetamida e e) diclorometano.



Fonte: Machado; Stock; Reichardt, 2014.

Em sistemas D-A, a transição eletrônica frequentemente resulta em um estado excitado com um momento de dipolo significativamente diferente do estado fundamental. Solventes de diferentes polaridades estabilizam esses estados de maneira distinta; solventes polares tendem a estabilizar mais fortemente estados excitados (que é mais polar), reduzindo o gap de energia e deslocando a emissão para o vermelho (solvatocromismo positivo). O estudo solvatocromático é, portanto, uma ferramenta indispensável para mapear a distribuição de carga na molécula e prever sua interação com interfaces semicondutoras e eletrólitos (Machado; Stock; Reichardt, 2014; Marini et al., 2010).

### 3.6 Caracterização Eletroquímica: Voltametria cíclica

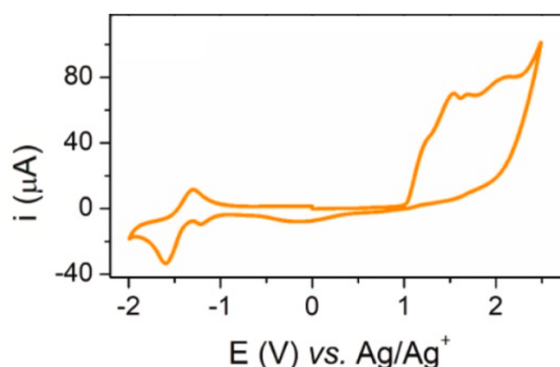
A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica fundamental na caracterização de semicondutores orgânicos, pois permite a determinação experimental dos

potenciais de oxidação e redução. No contexto de dispositivos optoeletrônicos, tais parâmetros são cruciais para o mapeamento energético dos orbitais moleculares de fronteira, possibilitando prever a termodinâmica da transferência de carga entre o corante, o semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) e o par redox do eletrólito (Skoog; Holler; Crouch, 2006). Os valores dos parâmetros eletroquímicos de potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (AE) correlacionam-se aos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO, respectivamente. A diferença entre esses níveis define o *gap* de energia eletroquímico ( $\Delta E_{\text{el}}$ ), o qual complementa a informação do *gap* óptico ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ) associado às transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$  (Chang; Goldsby, 2016; Crano; Guglielmetti, 2002; Vieira et al., 2008).

### **Princípio e Resposta Eletroquímica**

As medidas de voltametria cíclica são tipicamente realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando-se um eletrólito de suporte adequado (ex  $\text{TBAPF}_6$ ) e um eletrodo de referência de prata/íon prata ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Para que os valores experimentais possam ser comparados com os níveis de energia no vácuo e com as bandas de condução dos semicondutores, os potenciais obtidos nos picos de oxidação ( $E_{\text{ox}}$ ) e redução ( $E_{\text{red}}$ ) devem ser corrigidos para a escala do eletrodo normal de hidrogênio (NHE). Nesta metodologia, utiliza-se o par redox ferroceno/ferrocênio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) como padrão interno. O potencial do ferroceno é calibrado (por exemplo, 0,40 V versus NHE) para servir como fator de conversão entre o potencial medido no equipamento e a escala absoluta de hidrogênio (Crano; Guglielmetti, 2002). A Figura 7 apresenta um perfil típico de um voltamograma cíclico para um sistema redox. O eixo das abcissas representa o potencial aplicado (E), enquanto o eixo das ordenadas indica a resposta de corrente (i). Os picos observados correspondem aos processos de oxidação (anódico) e redução (catódico) da espécie em estudo. De acordo com a convenção IUPAC, correntes anódicas são representadas positivamente.

**Figura 7** – Perfil típico de uma análise de voltametria cíclica em meio orgânico ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$  0,01 M) com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de Silva Wakabayashi et al., 2020.

### Determinação dos Níveis HOMO e LUMO

A partir dos potenciais corrigidos para a escala NHE, os níveis de energia do orbital ocupado de maior energia ( $E_{\text{HOMO}}$ ) e do orbital desocupado de menor energia ( $E_{\text{LUMO}}$ ) são estimados em elétron-volts (eV) utilizando-se as Equações 1 e 2 (Bayat; Saievar-Iranizad, 2018):

- **Nível HOMO:** Correlaciona-se com o potencial de oxidação. Representa a facilidade com que a molécula doa um elétron para o eletrodo.

- **Nível LUMO:** Correlaciona-se com o potencial de redução. Representa a facilidade com que a molécula aceita um elétron.

$$E_{\text{HOMO}} = - [(E_{\text{ox}} \text{ vs NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - [(E_{\text{red}} \text{ vs NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad \text{Eq. (2)}$$

Nessas equações, o valor de 4,4 eV representa a energia do eletrodo NHE em relação ao nível de vácuo. A diferença entre esses níveis de energia define o *bandgap* eletroquímico, conforme a Equação 3, que representa a energia mínima necessária para promover a transição eletrônica na molécula sensibilizadora

$$E_{\text{Bandgap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde,  $E_{\text{HOMO}}$ , se refere a energia do HOMO,  $E_{\text{ox}}$  versus NHE é o potencial do pico de oxidação,  $E_{\text{LUMO}}$ , é a energia do LUMO,  $E_{\text{red}}$  versus NHE é o potencial do pico de redução e  $E_{\text{bandgap}}$  é o valor de *bandgap*.

### **Bandgap Eletroquímico ( $E_{gap}^{el}$ )**

A diferença entre os potenciais de oxidação e redução define o *bandgap* eletroquímico ( $E_{gap}^{ele}$ ). Embora este valor seja conceitualmente próximo ao gap óptico ( $E_{gap}^{opt}$ ), pequenas divergências são comuns devido à energia de ligação do éxciton, que não é contabilizada na medida eletroquímica. Na maioria dos materiais orgânicos, esta diferença é em torno de 1,5 eV e 3,5 eV e assim, são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos. Com o aumento da conjugação, também ocorre o aumento do número de orbitais HOMO e LUMO, e conseqüentemente diminuição da energia de *bandgap* (Atkins; Paula, 2006; Salvatierra, 2014).

Semicondutores orgânicos que apresentam um *gap* de energia elevado tendem a exibir maior resistência aos processos de oxidação ou redução, uma vez que tais transições demandam um sobrepotencial energético superior. Conseqüentemente, esses materiais demonstram, em diversos ambientes, uma estabilidade acentuada frente à degradação oxidativa induzida por oxigênio ou umidade. Por outro lado, a redução do *bandgap* decorrente da elevação do nível de energia do orbital HOMO favorece a oxidação da espécie. Caso o cátion-radical resultante apresente instabilidade química, o material estará sujeito a processos de degradação estrutural. Assim, a sintonização para *gaps* de energia reduzidos frequentemente resulta em uma maior reatividade química, o que pode comprometer a longevidade do dispositivo sob condições operacionais (Cheng; Yang; Hsu, 2009).

### **Alinhamento Energético e Injeção Eletrônica em DSSCs**

Para a aplicação eficiente em DSSCs, o alinhamento dos níveis de energia HOMO e LUMO do sensibilizador com os componentes da célula deve obedecer a critérios termodinâmicos específicos. O nível LUMO do corante deve estar posicionado energeticamente acima (em um potencial mais negativo) da banda de condução ( $E_{cb}$ ) do semicondutor, tipicamente o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Para a fase anatase, o valor de  $E_{cb}$  situa-se em aproximadamente -4,0 a -4,2 eV (em relação ao nível do vácuo), o que fornece a força motriz necessária para uma injeção de elétrons ultrarrápida e eficiente (Chen et al., 2009).

Simultaneamente, o nível HOMO do material deve estar posicionado abaixo (em um potencial mais positivo) do potencial redox do eletrólito. Para o par mediador  $I^-/I_3^-$ , o potencial redox padrão é de aproximadamente +0,35 V versus NHE, garantindo que a molécula

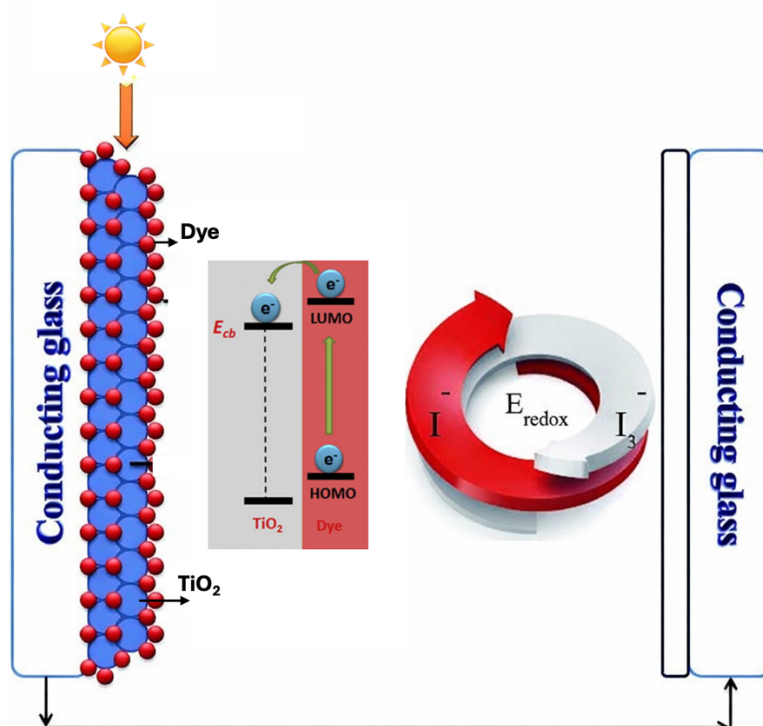
oxidada seja regenerada rapidamente através da captura de elétrons do mediador líquido. Este posicionamento em "cascata" dos níveis de energia é o que minimiza as perdas por recombinação de carga e maximiza a eficiência de conversão de fótons em corrente elétrica do dispositivo (Helgesen et al., 2009; Skoog et al., 2015).

A Figura 8 apresenta o diagrama de alinhamento energético dos níveis HOMO e LUMO do sensibilizador com a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e o potencial redox do eletrólito. O processo começa no sensibilizador (o corante). Quando a luz atinge a célula, ocorre a excitação de luz, onde um elétron é promovido do nível HOMO para o nível LUMO.

Após a excitação, ocorre a injeção eletrônica: o elétron "salta" do nível LUMO do corante para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Para que isso aconteça espontaneamente, o nível LUMO do corante deve estar energeticamente acima da banda de condução do semicondutor. O elétron então viaja pelos nanocristais de  $\text{TiO}_2$  até chegar ao circuito externo, gerando eletricidade.

Enquanto isso, o corante ficou "oxidado" (perdeu um elétron). Para que o ciclo continue, ele precisa ser regenerado. É aqui que entra o eletrólito (geralmente um par redox como  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ). O eletrólito doa um elétron de volta para o nível HOMO do corante, retornando-o ao seu estado original. Por fim, o eletrólito é regenerado no contra-eletrodo da célula, fechando o circuito (Köhler; Bäessler, 2015; Sun et al., 2023).

**Figura 8** – Representação esquemática dos componentes e do fluxo de elétrons em uma célula solar de  $\text{TiO}_2$  sensibilizada por corante sob iluminação.



Fonte: Adaptado de Sun et al., 2023.

### 3.7 Caracterização Térmica: TGA/DSC

A estabilidade térmica e o comportamento de fase são parâmetros críticos para materiais orgânicos destinados a dispositivos optoeletrônicos. As técnicas de análise térmica permitem determinar a temperatura máxima de operação e identificar transições estruturais que podem influenciar o desempenho morfológico das camadas ativas (Skoog; Holler; Crouch, 2006).

#### Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada (geralmente nitrogênio para estabilidade térmica ou ar para estabilidade oxidativa). Em materiais orgânicos semicondutores, a TGA é utilizada primordialmente para determinar a temperatura de decomposição ( $T_d$ ).

A rigidez estrutural conferida pelo núcleo aromático do BTB e a planaridade da unidade carbazol tendem a elevar a estabilidade térmica desses sistemas. Geralmente,

considera-se a temperatura onde ocorre 5% de perda de massa como o limite de estabilidade. Em moléculas assimétricas, a presença de diferentes grupos terminais pode influenciar a  $T_d$ , sendo essencial que esses materiais permaneçam estáveis acima de 250 °C para garantir a integridade do dispositivo durante o selamento e operação (Nalwa, 2001; Skoog; Holler; Crouch, 2006).

### **Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)**

Enquanto a TGA mede mudanças de massa, a técnica de DSC mede a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Esta técnica permite identificar transições térmicas que não envolvem perda de massa, classificadas como endotérmicas ou exotérmicas, como a transição vítrea ( $T_g$ ), a cristalização ( $T_c$ ) e a fusão ( $T_m$ ).

A integração dos dados de TGA e DSC fornece um perfil térmico completo da molécula. Para corantes orgânicos, a ausência de transições de fase na janela de operação do dispositivo (de -20 °C a 85 °C) é um indicativo de que o material permanecerá estável e amorfo (ou em sua fase cristalina original) sem sofrer segregação de fases ou descolamento da superfície do semiconductor (Skoog; Holler; Crouch, 2006).

A presença da ponte propargil e dos diferentes grupos terminais nas moléculas desenvolvidas permite modular essas transições, buscando um equilíbrio entre a cristalinidade necessária para o transporte de cargas e a estabilidade morfológica da camada sensibilizadora (Canestraro, 2010; Skoog; Holler; Crouch, 2006).

### **3.8 Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs)**

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) ou de Grätzel são dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, que operam com base em processos fotoeletroquímicos, que se baseia na habilidade de materiais sensibilizadores adsorvidos sobre a superfície de um semiconductor, ao absorverem luz gerando elétrons excitados que são transferidos para o semiconductor. Ao contrário das células de silício tradicionais, onde o semiconductor absorve a luz e transporta as cargas, nas DSSCs essas funções são separadas: o corante absorve os fótons e o semiconductor de banda larga ( $TiO_2$ ) transporta os elétrons. Desde o marco estabelecido por Grätzel em 1991, o uso de filmes mesoporosos de  $TiO_2$  permitiu um

aumento drástico na área superficial, favorecendo a adsorção de corantes e elevando a eficiência para patamares competitivos (Brian O'Regan e Michael Grätzel, 1991).

### Arquitetura e Componentes do Dispositivo

O funcionamento da célula depende da sinergia entre seus quatro componentes principais:

- **Fotoânodo (TiO<sub>2</sub>):** Filme fino mesoporoso (espessura típica de 10-12 μm) de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), depositado sobre um substrato de vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A fase anatase é amplamente preferida em relação ao rutilo, devido à sua maior mobilidade de portadores de carga e ao seu *bandgap* indireto ( $E_g \sim 3,23$  eV). Sua estrutura mesoporosa é fundamental para garantir uma elevada área superficial específica, permitindo a adsorção de uma densa monocamada de moléculas do sensibilizador (corante). Além disso, a rede de nanopartículas sinterizadas provê o caminho percolativo necessário para o transporte eletrônico até o contato ôhmico do FTO, minimizando processos de recombinação competitivos na interface semiconductor/eletrólito. (Jose, Thavasi e Ramakrishna, 2009; Shalini et al., 2015).

- **Sensibilizador (Corante):** Composto por moléculas orgânicas ou complexos organometálicos adsorvidos quimicamente à superfície do TiO<sub>2</sub>. Sua função primária é a colheita de fótons e a subsequente geração de portadores de carga via excitação eletrônica. Os corantes orgânicos destacam-se por apresentarem elevados coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ), permitindo o uso de filmes de TiO<sub>2</sub> mais finos sem comprometer a absorção óptica. Além disso, sua versatilidade sintética possibilita o ajuste fino dos níveis de energia HOMO e LUMO e a introdução de grupos âncoras (como ácidos carboxílicos), fundamentais para garantir um acoplamento eletrônico eficiente com a banda de condução do semiconductor e a estabilidade térmica da monocamada (Geiger et al., 2014; Ono, Yamaguchi e Arakawa, 2009; Zhang et al., 2013).

- **Eletrólito (Par Redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>):** Solução mediadora composta por um par redox dissolvido em um solvente orgânico, cuja função é promover a regeneração cinética do corante oxidado. O processo ocorre através da doação de elétrons dos íons iodeto (I<sup>-</sup>) para o sensibilizador, reduzindo-o ao seu estado fundamental. Subsequentemente, as espécies de triiodeto (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) formadas difundem-se através da camada mesoporosa até o contra-eletrodo, onde são reduzidas novamente a I<sup>-</sup>. Para uma operação eficiente, o eletrólito deve apresentar alta

condutividade iônica, baixa absorção competitiva de luz e um potencial redox adequadamente alinhado ao nível HOMO do sensibilizador.

- **Contra-eletrodo (Platina):** Consiste em um substrato condutor (geralmente FTO) recuado com uma camada catalítica de platina (Pt). Sua função primordial é mediar a transferência de elétrons provenientes do circuito externo para o eletrólito, promovendo a redução regenerativa do par redox. No caso do sistema iodeto/triiodeto, a platina atua como um catalisador heterogêneo essencial para a reação de redução do triiodeto ( $I_3^-$ ) em iodeto ( $I^-$ ).

### Mecanismo de conversão fotovoltaica

A representação esquemática da Figura 9, descreve o mecanismo de conversão fotovoltaica em uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC). O processo inicia-se com a excitação eletrônica do sensibilizador (corante). Ao absorver um fóton com energia ( $h\nu$ ) superior à diferença de potencial entre os seus estados moleculares, um elétron é promovido do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Este estado excitado é representado no diagrama de níveis de energia como o par  $S/S^*$ . Para que o dispositivo funcione com eficiência, o nível energético do LUMO do corante deve ser suficientemente superior (mais negativo) ao da banda de condução ( $E_{cb}$ ) do semicondutor ( $TiO_2$ ). Tipicamente, uma força motriz ( $\Delta G_{inj}$ ) de aproximadamente 0,2 a 0,4 V é necessária para garantir uma injeção de elétrons eficiente e unidirecional (Grätzel, 2003; Sun et al., 2023).

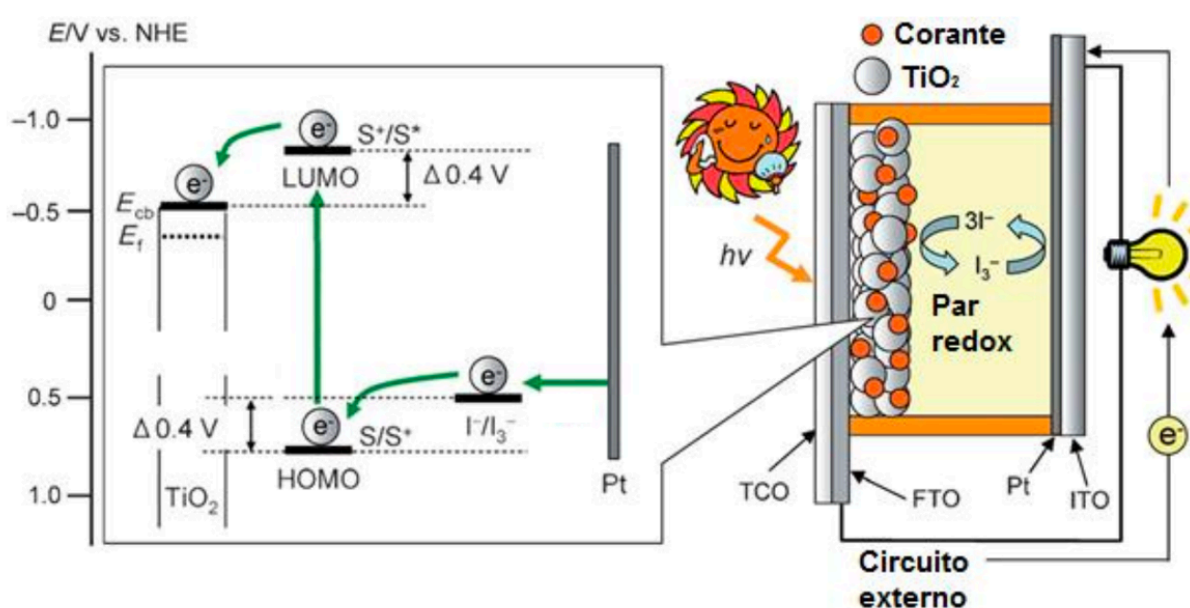
Uma vez injetado na rede mesoporosa do semicondutor, o elétron migra por difusão até ao contacto elétrico frontal (ânodo), composto geralmente por um vidro condutor do tipo FTO (óxido de estanho dopado com flúor). A partir daí, o elétron percorre o circuito externo, realizando trabalho elétrico (representado pela lâmpada no esquema), antes de atingir o contra-eletrodo, que consiste num substrato de vidro com uma camada catalítica de Platina (Pt) (Brian O'Regan; Michael Grätzel, 1991).

Simultaneamente, para que o ciclo seja contínuo, a molécula de corante que ficou oxidada após a perda do elétron precisa de ser regenerada. Este processo é mediado por um par redox presente no eletrólito, habitualmente o sistema iodeto/tri-iodeto ( $I^-/I_3^-$ ). O  $I^-$  doa um elétron ao nível HOMO do corante oxidado, devolvendo-o ao seu estado fundamental. Essa regeneração requer que o potencial redox do eletrólito seja mais negativo (menos positivo) que o nível HOMO do corante; na Figura 9, essa diferença de potencial ( $\Delta G_{reg}$ ) é representada esquematicamente como 0,4 V, valor que minimiza a recombinação e favorece a cinética de

regeneração do sensibilizador. Esta reação de regeneração é termodinamicamente possível porque o potencial de redução do par redox está localizado entre o nível HOMO do corante e a banda de condução do semiconductor.

Finalmente, o ciclo fecha-se no contra-eléctrodo de platina, onde o  $I_3^-$  formado durante a regeneração do corante é reduzido novamente a iodeto através da reação dos elétrons provenientes do circuito externo. Este sistema cíclico e regenerativo permite que a célula opere sem o consumo líquido de materiais, convertendo a energia luminosa diretamente em corrente elétrica através de uma sequência de transferências de carga coordenadas (Hagfeldt et al., 2010b; Sun et al., 2023).

**Figura 9** – Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica de  $TiO_2$  sensibilizado por um corante (célula solar de Grätzel).



Fonte: Adaptado de Ooyama; Ohshita; Harima, 2012.

### Estratégias de Design Molecular e Ancoragem

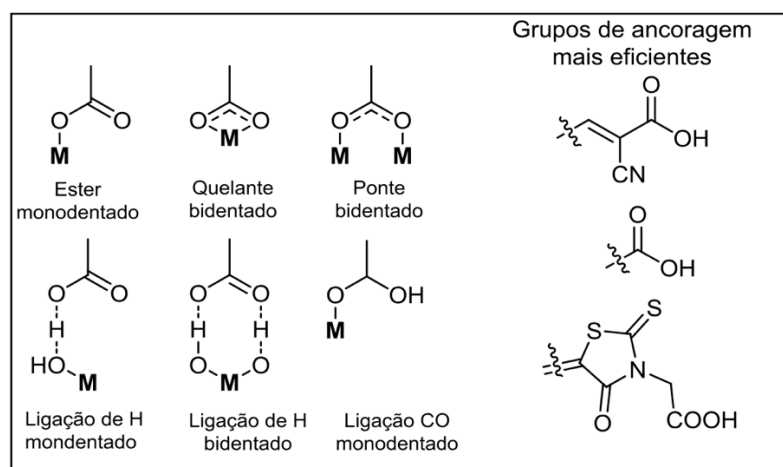
Para corantes orgânicos do tipo **D- $\pi$ -A**, o design estrutural busca otimizar a separação de cargas. A eficiência de ancoragem na superfície do  $TiO_2$  é o ponto determinante para a injeção eletrônica:

- **Grupos Ancorantes:** Ácidos carboxílicos e cianoacrílicos são altamente eficientes, formando ligações covalentes bidentadas com o titânio (Figura 10). Entretanto, esses

grupos podem favorecer a agregação molecular. A Figura 10 apresenta seis tipos possíveis de ligações na superfície de  $\text{TiO}_2$  e grupos de ancoragem mais eficientes.

- **Assimetria e Estrutura Livre de Metal:** Corantes orgânicos sem metal, estruturas não simétricas que, se bem projetadas, ajudam a evitar a auto-supressão (*quenching*) da excitação e facilitam o direcionamento do dipolo elétrico (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012).

**Figura 10** – Seis tipos possíveis de ligações na superfície de  $\text{TiO}_2$  e grupos de ancoragem mais eficientes.

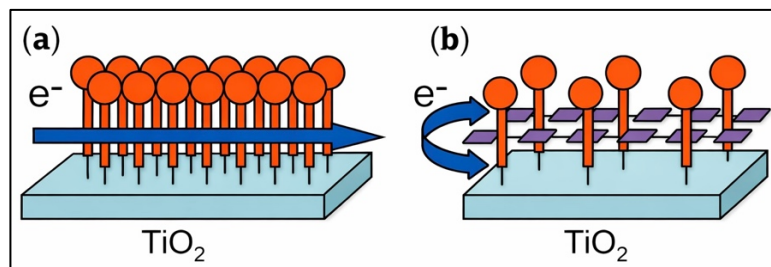


Fonte: Ooyama; Ohshita; Harima, 2012.

## O Desafio da Agregação Molecular

Um dos principais obstáculos na eficiência das DSSCs é a agregação molecular sobre o semicondutor, causando impacto no desempenho. O empacotamento excessivo (Figura 11) leva à dissipação da energia de excitação entre moléculas vizinhas antes que a injeção ocorra. Além disso, a agregação impede que o eletrólito penetre na camada de corante para regenerar o HOMO, resultando em altas taxas de recombinação e corrente escura (captura de elétrons do  $\text{TiO}_2$  pelo triiodeto) estéricas (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012). A Figura 11 ilustra o arranjo molecular do corante adsorvido na superfície do  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 11** – Arranjo molecular do corante adsorvido na superfície do  $\text{TiO}_2$ : (a) corante agregado e (b) corante com grupos substituintes hidrofóbicos suprimindo a agregação molecular.

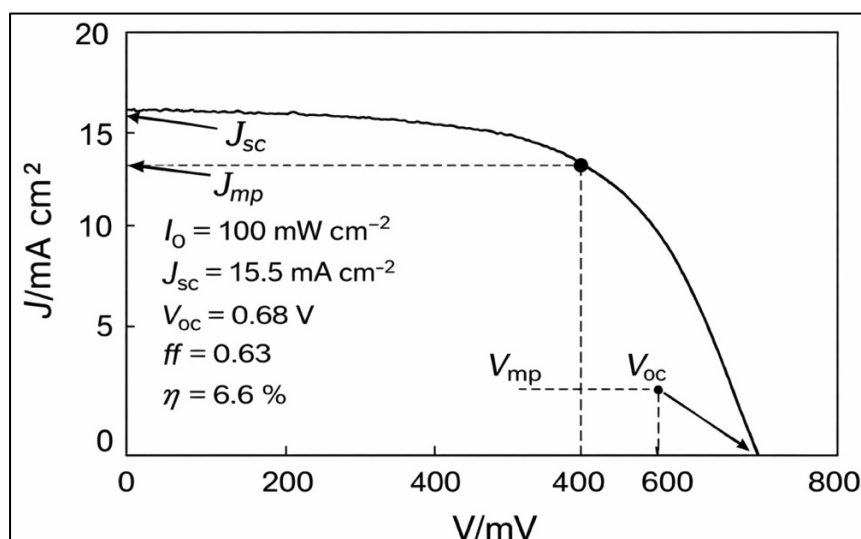


Fonte: Adaptado de Ooyama; Ohshita; Harima, 2012.

### Caracterização das Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs)

A caracterização final das DSSCs é realizada por meio das curvas de Densidade de Corrente versus Voltagem ( $J_xV$ ). Uma típica curva de  $J_xV$  é apresentada na Figura 12. Parâmetros como a Densidade de Corrente de Curto-Circuito ( $J_{sc}$ ), o Fator de Forma (FF) e o Rendimento de Conversão ( $\eta$ ) sintetizam a qualidade do dispositivo. Fenômenos como a resistência em série elevada ou a recombinação interfacial — frequentemente observados em sistemas com corantes agregados — reduzem a "retangularidade" da curva  $J_xV$ . Esse comportamento impacta diretamente a potência máxima extraída, resultando em baixos valores de FF e eficiência global.

**Figura 12** – Típica curva de Densidade de Corrente versus Voltagem ( $J_xV$ ).



Fonte: Adaptado de Ooyama; Ohshita; Harima, 2012.

### Eficiência de Conversão de Luz incidente em Corrente Elétrica (IPCE)

O IPCE (*Incident Photon-to-Current Efficiency*) é definido como a razão entre o número de elétrons coletados no circuito externo e o número de fótons monocromáticos incidentes em condições de curto-circuito. Matematicamente, o IPCE em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) é expresso pela Equação 4:

$$\text{IPCE } (\lambda) = \frac{\eta_{\text{elétrons}}}{\eta_{\text{fótons}}} = \frac{I/e}{P/h\nu} = \frac{Ihc}{Pe\lambda} = \frac{I}{P} \times \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, I representa a densidade de fotocorrente ( $\text{A/m}^2$ ) e P a densidade de potência da luz incidente ( $\text{W/m}^2$ ). De acordo com Ooyama, 2012, a eficiência IPCE é governada por quatro fatores determinantes:

- **Eficiência de absorção da radiação incidente ( $\eta_{\text{abs}}$ ):** Relaciona-se à capacidade do corante em capturar fótons em diversos comprimentos de onda.
- **Eficiência de injeção de elétrons ( $\eta_{\text{inj}}$ ):** Depende do alinhamento energético entre o LUMO do corante e a banda de condução do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ), além do acoplamento eletrônico provido pelo grupo de ancoragem.
- **Eficiência de coleção de elétrons ( $\eta_{\text{col}}$ ):** Relacionada às propriedades de transporte eletrônico através do filme mesoporoso até o contato elétrico.
- **Eficiência de regeneração do corante ( $\eta_{\text{reg}}$ ):** Limitada pela cinética de transferência de carga e mobilidade das espécies redutoras no eletrólito ( $I^-/I_3^-$ ).

### Densidade de Corrente de Curto-Circuito ( $J_{\text{sc}}$ )

A  $J_{\text{sc}}$  representa a fotocorrente por unidade de área ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) gerada pela DSSC está sob irradiação em condição de curto-circuito. Esse parâmetro é fortemente influenciado pela interação entre o  $\text{TiO}_2$  e o corante sensibilizador, sendo que seus valores dependentes intrinsecamente das propriedades fotofísicas, eletroquímicas e estruturais do corante (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012).

### Potencial de Circuito Aberto ( $V_{\text{oc}}$ )

O  $V_{\text{oc}}$  define-se como a diferença de potencial obtido quando não há corrente fluindo no dispositivo. Este parâmetro representa o máximo de energia livre de Gibbs que uma DSSC regenerativa pode produzir sob irradiação constante. Termodinamicamente, o potencial

máximo de  $V_{oc}$  atingível em uma DSSC é determinado pela diferença entre o nível de Fermi do semiconductor (sob iluminação) e o potencial redox de eletrólito. Esta relação é descrita matematicamente pela Equação 5:

$$V_{oc} = \frac{E_{cb}}{e} + \frac{\kappa_B T}{e} \ln\left(\frac{n}{N_{cb}}\right) - E_{redox} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde,  $E_{cb}$  representa o nível de energia da banda de condução do semiconductor,  $e$  a carga elementar do elétron,  $n$  o número de elétrons no semiconductor,  $\kappa_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $N_{cb}$  a densidade de estados efetiva na banda de condução e  $E_{redox}$  potencial do redox do eletrólito (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012).

### Fator de Forma (FF)

O fator de forma (FF) é um parâmetro crucial que indica quanto da área da curva  $J \times V$  é preenchida na forma de um retângulo (Figura 12). Ele é definido pela razão entre a potência máxima ( $J_{mp} \cdot V_{mp}$ ) e o produto da potência teórica observada ( $J_{sc} \cdot V_{oc}$ ), conforme a Equação 6:

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Valores elevados de FF estão diretamente ligados ao alto desempenho do dispositivo. No entanto, este parâmetro pode ser atenuado pela resistência em série, provocada pelo transporte de elétrons no fotoânodo e na transferência de carga nos eletrodos (FTO e Platina) (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012).

### Rendimento de Conversão de Energia Solar em Eletricidade ( $\eta$ )

A eficiência global de conversão,  $\eta$ , é definida como a razão entre potência máxima elétrica de saída e a potência da luz solar incidente ( $I_0$ ), geralmente padronizada em  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (AM 1.5). Este valor é calculado pela Equação 7:

$$\eta(\%) = \frac{J_{mp} \times V_{mp} \times FF}{I_0} \quad \text{Eq. (7)}$$

A eficiência está diretamente relacionada com as perdas de energia, sendo que, quanto maior o número de perdas energéticas, menor a eficiência de conversão de luz em

energia elétrica. Assim, para montagem de DSSC com alta eficiência é necessária, uma alta capacidade de coleta de fótons por parte do corante em uma larga gama do espectro aliada a uma eficiente capacidade de eletroinjeção e associada a redução dos mecanismos de recombinação (Ooyama, Ohshita e Harima, 2012).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 INSTRUMENTOS**

#### **4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)**

As temperaturas de fusão das moléculas sólidas sintetizadas foram determinadas por Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP), da marca Zeiss, modelo AX10, em uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

#### **4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A caracterização espectroscópica foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , executada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) e de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) foram obtidos em um aparelho Bruker Avance III em  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{DMSO-}d_6$ . Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são expressos em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano TMS (0,00 ppm), sendo as constantes de acoplamento (J) apresentadas em Hertz (Hz).

#### **4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)**

As moléculas sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), no equipamento modelo IR Prestige-21, de marca Shimadzu, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr ( $600\text{-}4,000\text{ cm}^{-1}$ ), do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

#### **4.1.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS)**

Os espectros de massa de alta resolução (HRMS) foram registrados em um espectrômetro da marca Micromass e modelo Q-ToF, usando ionização por electropulverização (ESI), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

#### **4.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As propriedades térmicas das moléculas sintetizadas foram determinadas por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento Shimadzu (modelo TGA-50), sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20 °C/min. Complementarmente, as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento Netzsch (modelo DSC 3500 Sirius), equipado com intracooler IC40 para resfriamento. Para os ensaios de DSC, massas de cada amostra foram acondicionadas em cadinhos de alumínio herméticos. O protocolo experimental consistiu em um primeiro aquecimento até 200 °C (com isoterma de 5 min) para a eliminação da história térmica do material, seguido de resfriamento rápido. Posteriormente, foram realizados dois ciclos de aquecimento na faixa de 0 a 160 °C, sob taxa de 10 °C/min. O resfriamento entre as varreduras foi conduzido de forma natural até a temperatura ambiente. A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

#### **4.1.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível e Emissão de Fluorescência**

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, de modelo UV-2450 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e solventes com grau espectroscópico (Sigma-Aldrich), do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Os espectros de fluorescência no estado estacionário dos compostos finais foram obtidos com um espectrofluorômetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, com fendas de 5,0 nm cada, para excitação e emissão. Para os espectros de emissão, o comprimento de onda de absorção máxima foi empregado como radiação de excitação, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

#### **4.1.7 Voltametria Cíclica (CV)**

As caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato (Metrohm Autolab, modelo PGSTAT 204) em uma célula de três eletrodos, como eletrodo de trabalho foi empregado um eletrodo de carbono vítreo

(diâmetro de 2 mm), como eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  em acetonitrila) e um fio de platina foi o contra eletrodo. Para o eletrólito foi utilizada uma solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ( $\text{TBAPF}_6$ ) (Sigma-Aldrich) em diclorometano grau HPLC sob purga de argônio para remoção do oxigênio dissolvido no eletrólito. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potencial de  $-2,0$  a  $1,5 \text{ V}$  (versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  em acetonitrila) com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Os valores de potencial dos picos de oxidação e redução foram corrigidos para escala do do Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE), utilizando o par ferroceno/ferrocênio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) como padrão interno ( $0,40 \text{ V}$  versus NHE).

#### 4.1.8 Análise de Mott-Schottky

As medidas de Mott-Schottky, foram realizadas utilizando uma frequência fixa de  $1000 \text{ Hz}$  com 5 pontos de medição por década, com uma amplitude AC de  $10 \text{ mV}$ , na faixa de potencial de  $1,5$  a  $-2,0 \text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Soluções dos compostos em diclorometano foram gotejadas sobre a superfície polida de um carbono vítreo e secas sob vácuo para formar um filme, as medidas foram realizadas empregando uma solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito.

#### 4.1.9 Espectroeletróquímica UV-Vis *In Situ*

As medidas de espectroeletróquímica foram realizadas em uma célula com caminho óptico de  $1 \text{ mm}$ , usando um eletrodo de trabalho de grade de ouro, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila), usando solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{TBAPF}_6$  em diclorometano, todas as medições foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio. Este sistema foi colocado em um espectrofotômetro (Shimadzu UV-1800) para medir os espectros para diferentes potenciais aplicados,  $-2 \text{ V}$  para redução e  $+2,0 \text{ V}$  para oxidação, com auxílio do potenciostato/galvanostato contemplando a janela de eletroatividade de cada composto.

## 4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

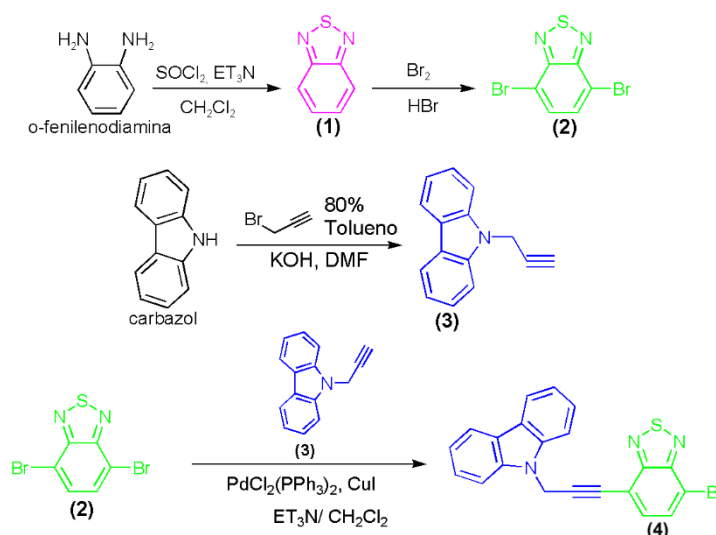
Todos os reagentes empregados nas sínteses são de pureza analítica e de procedência da Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA), Fisher Chemical, Química Moderna ou Synth. Os reagentes não necessitaram de purificação prévia, tendo pureza adequada para as sínteses e análises realizadas neste trabalho. Os solventes orgânicos de grau comercial foram secos por métodos tradicionais. As análises de cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas em placas de alumínio da Merck F254, 0,2 mm de sílica-gel. As purificações por cromatografia em coluna (CC) foram feitas com sílica gel grau técnico, tamanho de poro de 60 Å, 70-230 mesh, 63-200 µm da Aldrich. Todas as vidrarias utilizadas nas sínteses são do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPPA, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 SÍNTESES

O procedimento experimental inicia-se com o planejamento da rota sintética para obtenção das moléculas intermediárias (**1**, **2**, **3** e **4**), utilizando metodologia clássicas adaptadas da literatura descritas por Westrup (2016) para (**1** e **2**), Iqbal (2017) para (**3**) e Sonogashira (1975) para (**4**), podendo ser acompanhada pelo Esquema 4.

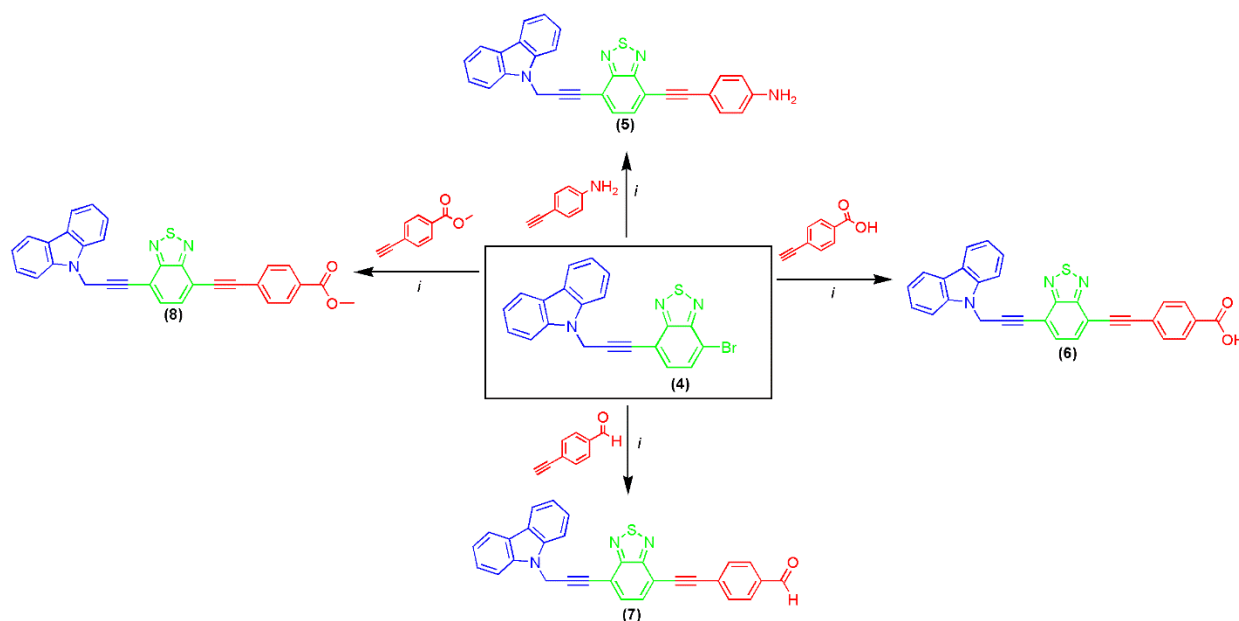
**Esquema 4** – Estratégia sintética utilizada na preparação das moléculas intermediárias (**1**, **2**, **3** e **4**).



Fonte: O autor, 2026.

Da mesma forma, foi necessário estabelecer a estratégia sintética da preparação das moléculas finais não simétricas derivadas do núcleo BTB (**5**, **6**, **7** e **8**), utilizando metodologia adaptada descrita por Sonogashira (1975), podendo ser acompanhada pelo Esquema 5.

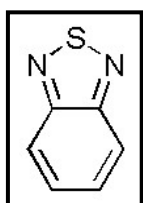
**Esquema 5** – Estratégia sintética utilizada na preparação das moléculas (5, 6, 7 e 8).



*i*: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ET<sub>3</sub>N, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI.

Fonte: O autor, 2026.

### 5.1.1 Síntese da molécula (1): 2,1,3–benzoatiadiazol



**Molécula (1):** Em um balão de 500 mL, de duas bocas e fundo redondo, foram colocados 10,0 g (92,59 mmol) de *o*-fenilenodiamina 300 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e 50 mL de trietilamina (Et<sub>3</sub>N). A mistura foi agitada até completa dissolução da diamina e 13,5 mL (186,0 mmol) de cloreto de tionila foram adicionados gota a gota por um período de 2 h. Após completa adição, a mistura foi mantida sob refluxo por aproximadamente 4 horas e acompanhada por CCD usando uma mistura de acetato de etila e tolueno na proporção (5:1 v/v) como eluente. Após o refluxo, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e concentrada em rota evaporador. Ao sólido resultante, foram adicionados 350 mL de água e HCl concentrado até atingir o pH 2. A molécula foi purificada através de destilação por arraste a vapor. O destilado foi extraído com clorofórmio (4 x 50 mL), seco com sulfato de sódio anidro e filtrado em papel filtro. O solvente foi evaporado à pressão reduzida em um rotaevaporador, fornecendo 10,9 g da molécula de interesse (1) em forma de óleo que lentamente solidificou.

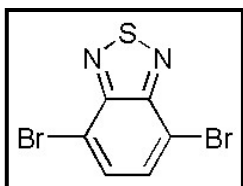
(Rendimento: 87%). Ponto de Fusão: 43–44 °C.

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

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

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

### 5.1.2 Síntese da molécula (2): 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol



**Molécula (2):** Em um balão de 500 mL de duas bocas e fundo redondo, foram adicionados 10 g (73,43 mmol) de 2,1,3 – benzotiadiazol (1) e 150 mL de HBr (48%). Foi acoplado um condensador de refluxo em uma entrada e, na outra, um funil de adição com equalizador, o qual continha uma solução de 35,21 g (440,5 mmol) de bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) em 100 mL de ácido bromídrico (HBr) (48%). A temperatura da mistura foi elevada ao refluxo mantendo o funil de adição de compensação fechado. Ao atingir o refluxo, o funil foi aberto e adicionado à solução de  $\text{Br}_2/\text{HBr}$  gota a gota em um intervalo de 3 horas (reação exotérmica). Foram adicionados outros 100 mL de HBr (48%) e a reação mantida sob refluxo por aproximadamente 6 horas, sempre acompanhada por CCD usando uma mistura de tolueno e acetato de etila na proporção (5:1 v/v) como eluente. Após o período de 6 horas, o aquecimento foi desligado. Foi observada a deposição de um sólido nas paredes do balão quando ocorreu o resfriamento da solução, foi adicionado uma solução saturada de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e agitado em temperatura ambiente até o consumo total do excesso de  $\text{Br}_2$ . A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com uma mistura de acetona e éter etílico, e, na sequência, seco a vácuo por cerca de 24 horas, fornecendo 18,2 g da molécula de interesse (2) em forma sólida de cor amarelo queimado.

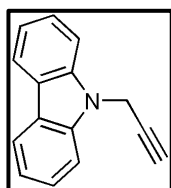
(Rendimento: 84%). Ponto de Fusão: 187–188 °C.

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

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

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

### 5.1.3 Síntese da molécula (3): 9-prop-2-inil-9H-carbazol



**Molécula (3):** Em um balão de 100 mL, dissolveu-se 1,00 g (5,98 mmol) de carbazol em 50 mL de dimetilformamida (DMF). A solução foi resfriada e mantida a 0 °C, em seguida foi adicionado 0,67 g (11,94 mmol) de hidróxido de potássio (KOH), e então, lentamente adicionado 1,03 mL (11,94 mmol) de

brometo de propargila em solução 80% tolueno e a mistura reacional foi agitada durante 24 horas à temperatura ambiente. A conclusão da reação foi avaliada por análise CCD em uma mistura de hexano/acetato de etila na proporção (4:1 v/v). Após o tempo necessário para a conclusão da reação, a mistura bruta foi dissolvida em 50 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e lavada em solução básica aquosa (0,5 molar) de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), em extração líquida-líquida (4 x 50 mL de diclorometano). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrada e o solvente evaporado no rotaevaporador. O produto bruto foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando 2% de acetato de etila em hexano como eluente para proporcionar 1,17 g do produto (**3**) desejado, em forma de sólido branco brilhante; na lâmpada UV é roxo fluorescente.

(Rendimento: 95%). Ponto de Fusão: 123–124 °C.

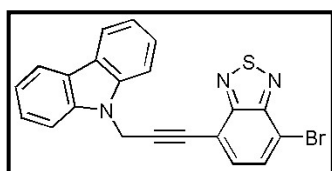
FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3263, 3040, 2928, 2848, 2117, 1454.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ppm: 8,15 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz); 7,53 (4H, m); 7,32 (2H, m); 5,06 (2H, d,  $J = 4.0$  Hz); 2,29 (1H, t,  $J = 4.0$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) ppm: 139,9; 125,9; 123,3; 120,4; 119,6; 108,9; 77,2; 72,2; 32,3.

HRMS (ESI) encontrado:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  206,0983. Fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  206,0970.

#### 5.1.4 Síntese da molécula (4): 9-[3-(7-Bromo-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il)-prop-2-inil]-9H-carbazole



**Molécula (4):** Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,500 g (1,7009 mmol) da molécula 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (**2**) em 20 mL de diclorometano anidro ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e 5 mL de trietilamina

seca ( $\text{ET}_3\text{N}$ ) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,060 g (0,0855 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)diclora ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) e 0,022 g (0,0839 mmol) de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ). A mistura foi aquecida a 55 °C, e então adicionado 0,006 g (0,0315 mmol) de iodeto de cobre ( $\text{CuI}$ ). Após 20 minutos, foi adicionado 0,174 g (0,8506 mmol) da molécula 9-prop-2-inil-9H-carbazol (**3**) dissolvido em pequena quantidade de diclorometano e trietilamina. A mistura foi mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação foi resfriada à temperatura ambiente, tratada com 50 mL de uma solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As camadas orgânicas foram combinadas, secas, empregando  $\text{MgSO}_4$ , e concentradas no vácuo. O produto

de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna utilizando inicialmente apenas hexano como eluente, depois usando uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção (9:1 v/v), proporcionando 0,476 g do produto desejado (**4**) em forma sólida de cor amarelo vibrante.

(Rendimento: 67%). Ponto de Fusão: 197–198 °C.

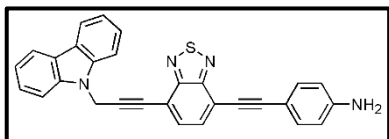
FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3049, 2922, 2845, 1596, 1475.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ppm: 8,14 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz); 7,73 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz); 7,64 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz); 7,54 (2H, m); 7,45 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz); 7,31 (2H, m); 5,44 (2H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) ppm: 154,1; 152,9; 139,9; 133,6; 131,7; 126,0; 123,3; 120,5; 119,6; 115,5; 115,2; 108,9; 90,8; 79,2; 33,5.

HRMS (ESI) encontrado:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  418,0001. Fórmula molecular  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrN}_3\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  418,0014.

### 5.1.5 Síntese da molécula (**5**): 4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-fenilamina



**Molécula (5):** Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,100 g (0,2391 mmol) da molécula (**4**) em 20 mL de diclorometano anidro ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e 5 mL de trietilamina seca ( $\text{ET}_3\text{N}$ ) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,0168 g (0,0239 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)diclouro ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ). A mistura deve ser aquecida a 60 °C, e então adicionado 0,0021 g (0,0110 mmol) de iodeto de cobre ( $\text{CuI}$ ). Após 30 minutos, foi adicionado 0,0280 g (0,2391 mmol) do alcino 4-**etinilfenilamina** dissolvido em pequena quantidade de diclorometano. A mistura deve ser mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila (7:3 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação deve ser resfriada a temperatura ambiente, dissolvida em 25 mL de diclorometano e realizar tratamento extração/neutralização com solução básica aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (4 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, filtrada e o solvente evaporado. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna utilizando inicialmente apenas hexano como eluente, depois uma mistura de hexano e acetato de etila (7:3 v/v), proporcionando 0,097 g do produto desejado (**5**) em forma sólida de cor laranja vibrante.

(Rendimento: 90%). Ponto de Fusão: 198–199 °C.

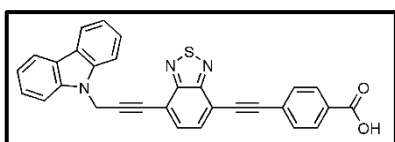
FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3490, 3380, 1600, 1515, 1450, 1325, 1212.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ppm: 8,16 (s, 1H), 8,13 (s, 1H), 7,65 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,61 (d,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,55 (s, 2H), 7,47 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 7,31 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 6,67 (d,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 5,47 (s, 2H), 3,92 (s, 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) ppm: 154,3, 147,51, 139,99, 133,49, 131,40, 125,99, 123,32, 120,48, 119,61, 114,69, 108,96, 99,21, 90,89, 83,63, 80,04, 33,59.

HRMS (ESI) encontrado:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  455,1310. Fórmula molecular  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  455,1325.

### 5.1.6 Síntese da molécula (6): Ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico



**Molécula (6):** Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,100 g (0,2391 mmol) da molécula (4) em 20 mL de diclorometano anidro ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e 5 mL de trietilamina seca ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,0168 g (0,0239 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)dicloro ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ). A mistura deve ser aquecida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , e então adicionado 0,0021 g (0,0110 mmol) de iodeto de cobre ( $\text{CuI}$ ). Após 5 minutos, foi adicionado 0,0349 g (0,2391 mmol) do alcino **ácido 4-etinilbenzóico** dissolvido em pequena quantidade de diclorometano. A mistura deve ser mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de diclorometano e metanol (9:1 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação deve ser resfriada a temperatura ambiente, dissolvida em 25 mL de diclorometano e realizado tratamento extração/neutralização líquido-líquido com solução de  $\text{HCl}$  (4 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, filtrada e o solvente evaporado. O produto de interesse foi purificado por cromatografia em coluna utilizando inicialmente mistura de hexano e acetato de etila (90:10 v/v) como eluente e terminando com uma mistura de diclorometano e metanol (95:05 v/v) como eluente, proporcionando 0,100 g do produto desejado (6) em forma sólida de cor amarela.

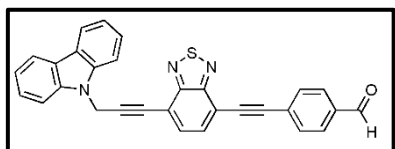
(Rendimento: 86%). Ponto de Fusão:  $188\text{--}189\text{ }^\circ\text{C}$ .

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3447, 1685, 1598, 1450, 1319.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ppm: 13,25 (s, 1H), 8,20 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 8,02 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,91 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,87 – 7,72 (m, 4H), 7,58 – 7,50 (m, 2H), 7,27 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 5,78 (s, 2H), 3,51 (s, 4H), 2,55 (s, 2H), 1,23 (s, 2H).

HRMS (ESI) encontrado:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  482,0967. Fórmula molecular  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  482,0969.

### 5.1.7 Síntese da molécula (7): 4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzaldeído



**Molécula (7):** Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,100 g (0,2391 mmol) da molécula (4) em 20 mL de diclorometano anidro ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e 5 mL de trietilamina seca ( $\text{ET}_3\text{N}$ ) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,0168 g (0,0239 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)diclouro ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ). A mistura deve ser aquecida a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , e então adicionado 0,0021 g (0,0110 mmol) de iodeto de cobre ( $\text{CuI}$ ). Após 30 minutos, foi adicionado 0,0311 g (0,2391 mmol) do alcino 4-**etinilbenzaldeído** dissolvido em pequena quantidade de diclorometano. A mistura deve ser mantida sob refluxo durante 6 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila (7:3 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação deve ser resfriada a temperatura ambiente, dissolvida em 25 mL de diclorometano e realizar tratamento extração/neutralização com solução básica aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (4 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, filtrada e o solvente evaporado. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna utilizando inicialmente apenas hexano como eluente e terminando com diclorometano como eluente, proporcionando 0,099 g do produto desejado (7) em forma sólida de cor amarela.

(Rendimento: 89%). Ponto de Fusão:  $175\text{--}176\text{ }^\circ\text{C}$ .

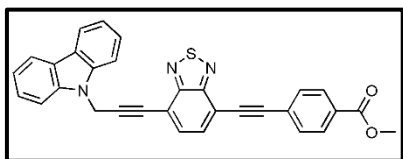
FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2890, 2780, 1710, 1600, 1450, 1325, 1212.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ppm: 10,06 (s, 1H), 8,15 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 7,95 – 7,89 (m, 2H), 7,81 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,72 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,65 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,60 (d,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,58 – 7,51 (m, 2H), 7,36 – 7,27 (m, 2H), 5,48 (s, 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,) ppm: 191,43, 154,22 (d,  $J = 26,4$  Hz), 139,96, 132,51, 129,63, 126,02, 123,34, 120,52, 119,68, 116,84 (d,  $J = 7,7$  Hz), 108,91, 96,18, 91,95, 88,63, 79,77, 33,56.

HRMS (ESI) encontrado:  $[M+H]^+$  468,1150. Fórmula molecular  $C_{30}H_{18}N_3OS$   $[M+H]^+$  468,1165.

### 5.1.8 Síntese da molécula (8): Éster metílico do ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico



**Molécula (8):** Em um balão de 50 mL, de três bocas e fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,100 g (0,2391 mmol) da molécula (4) em 20 mL de diclorometano anidro ( $CH_2Cl_2$ ) e 5 mL de trietilamina seca ( $ET_3N$ ) e esperado dissolver. Após a dissolução, foram adicionados 0,0168 g (0,0239 mmol) de bis(trifenilfosfina)paládio (II)diclouro ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ ). A mistura deve ser aquecida a 55 °C, e então adicionado 0,0021 g (0,0110 mmol) de iodeto de cobre (CuI). Após 30 minutos, foi adicionado 0,0383 g (0,2391 mmol) do alcino 4-etinilbenzoato de metila dissolvido em pequena quantidade de diclorometano. A mistura deve ser mantida sob refluxo durante 2 horas e a reação acompanhada por CCD usando uma mistura de hexano e acetato de etila (7:3 v/v) como eluente. Após o tempo decorrido, a reação deve ser resfriada a temperatura ambiente, dissolvida em 25 mL de diclorometano e realizar tratamento extração/neutralização com solução básica aquosa de  $NH_4Cl$  (4 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com  $MgSO_4$  anidro, filtrada e o solvente evaporado. O produto de interesse foi adsorvido em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna utilizando inicialmente apenas hexano como eluente e terminando com diclorometano como eluente, proporcionando 0,104 g do produto desejado (8) em forma sólida de cor amarela.

(Rendimento: 88%). Ponto de Fusão: 220–221 °C.

FTIR (KBr)  $cm^{-1}$ : 1720, 1600, 1450, 1270, 1130, 1090.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz) ppm: 8,15 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 8,07 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,75 – 7,68 (m, 2H), 7,65 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,61 – 7,56 (m, 2H), 7,54 (d,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 7,34 – 7,28 (m, 1H), 5,48 (s, 1H), 3,96 (s, 2H).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz) ppm: 166,46, 154,23, 139,96, 133,15, 132,60, 131,91, 126,01, 123,34, 120,51, 119,66, 116,83, 108,92, 96,46, 91,77, 87,67, 79,81, 52,36, 33,57.

HRMS (ESI) encontrado:  $[M+H]^+$  498,1256. Fórmula molecular  $C_{31}H_{20}N_3O_2S$   $[M+H]^+$  498,1271.

## 5.2 ADSORÇÃO DOS CORANTES BTB (5-8)

Dióxido de titânio (0,05 g; 0,63 mmol) foi adicionado a quatro frascos e mantido em um forno a vácuo por 24 horas a 100 °C. Após esse período, enquanto o óxido ainda estava quente, uma solução de 10 mL de diclorometano e metanol (1:1), contendo aproximadamente 2,5 mg (~ 0,005 mmol) dos compostos BTBs (5–8), foi adicionada separadamente aos frascos. Os frascos foram mantidos em um local escuro em temperatura ambiente por 24 horas. Depois, a fração líquida presente nos frascos foi removida com a ajuda de uma pipeta, e o sólido foi mantido em temperatura ambiente enquanto os solventes orgânicos se volatilizavam.

**Figura 13** – Adsorção dos compostos BTBs (5–8) no Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

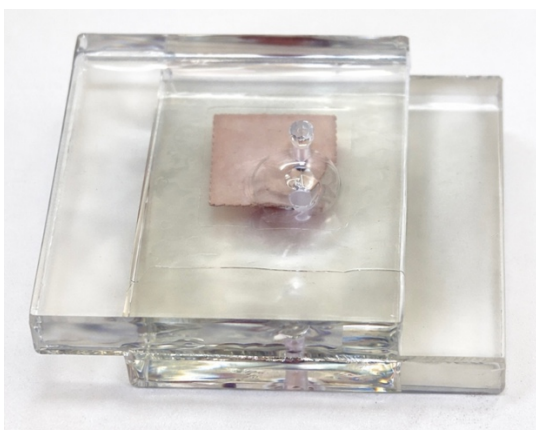


Fonte: O autor, 2026.

### 5.3 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE (DSSC)

Para a sensibilização, o fotoânodo de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, com espessura de  $7 \mu\text{m}$ , foi imerso em solução contendo os corantes BTDs (5-8) por 24 horas para permitir a adsorção do corante. Após esse período, o eletrodo sensibilizado foi acoplado a um contra-eletrodo de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), que continha um furo pré-perfurado para preenchimento eletrolítico. Um espaçador de polímero termoplástico (Meltonix) foi posicionado sobre o fotoânodo, atuando como adesivo e vedação entre o contra-eletrodo. O conjunto foi então aquecido a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  para promover a fusão polimérica. Após o resfriamento, o eletrólito líquido em concentração de  $50 \text{ mM}$ , dissolvido em acetonitrila, foi injetado na fresta da célula através do furo pré-perfurado usando uma seringa até que o filme de  $\text{TiO}_2$  ficasse saturado, permitindo a regeneração do corante e o transporte da carga. A célula foi então selada. O desempenho fotovoltaico foi medido sob iluminação AM simulada de  $1,5 \text{ G}$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) usando um simulador solar e um potenciostato/galvanostato. A área ativa da célula foi mantida precisamente em  $0,25 \text{ cm}^2$ . A Figura 14 apresenta a configuração experimental desenvolvida para a célula solar sensibilizada por corante.

**Figura 14** – Célula solar sensibilizada por corante (DSSC) elaborado conforme os procedimentos descritos.



Fonte: O autor, 2026.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

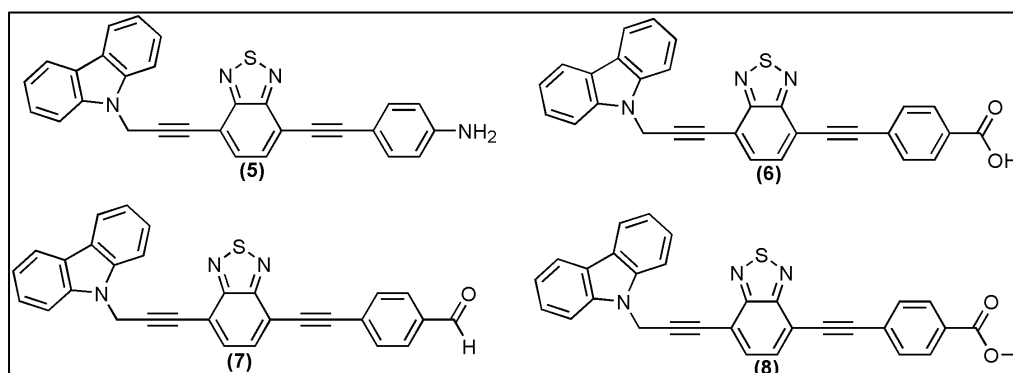
### 6.1 SÍNTESES

Visando o desenvolvimento de materiais com sistemas  $\pi$ -conjugados e propriedades eletrônicas moduláveis para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, foram projetadas quatro moléculas-alvo, designadas como **5**, **6**, **7** e **8** (Figura 15). Estas estruturas apresentam uma arquitetura molecular assimétrica, fundamentada no conceito doador-aceptor (D-A). O núcleo central é constituído pelo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), uma unidade aceptora de elétrons amplamente reconhecida por seu forte caráter eletroatraente e capacidade de promover a planarização do sistema conjugado.

A estratégia de design envolveu a integração de uma unidade doadora derivada do carbazol à posição 4 do núcleo BTD, via ligação acetilênica (tripla ligação), promovendo a expansão da conjugação  $\pi$  e favorecendo o transporte de lacunas. Na posição 7, a assimetria foi consolidada pela introdução de diferentes alcinos terminais aromáticos, funcionalizados com grupos amino (**5**), ácido carboxílico (**6**), aldeído (**7**) e éster (**8**).

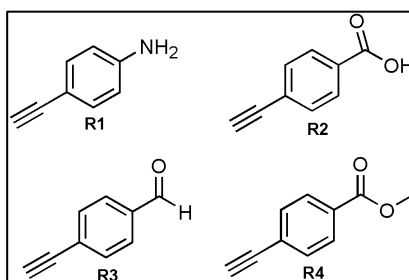
Estes precursores acetilênicos (Figura 16) foram selecionados estrategicamente para permitir uma investigação sobre o efeito dos grupos terminais nas propriedades fotofísicas e, na capacidade de adsorção e ancoragem à superfície do TiO<sub>2</sub>. Essa diversidade funcional é crucial para correlacionar a natureza química do substituinte com a eficiência de conversão em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs).

**Figura 15** – Fórmulas estruturais das moléculas-alvo **5**, **6**, **7** e **8** com extensões de conjugação  $\pi$  via ligações acetilênicas.



Fonte: O autor, 2026.

**Figura 16** – Estruturas químicas dos alcinos terminais empregados como precursores para a introdução dos grupos funcionais amina ( $R_1$ ), ácido carboxílico ( $R_2$ ), aldeído ( $R_3$ ) e éster ( $R_4$ ).



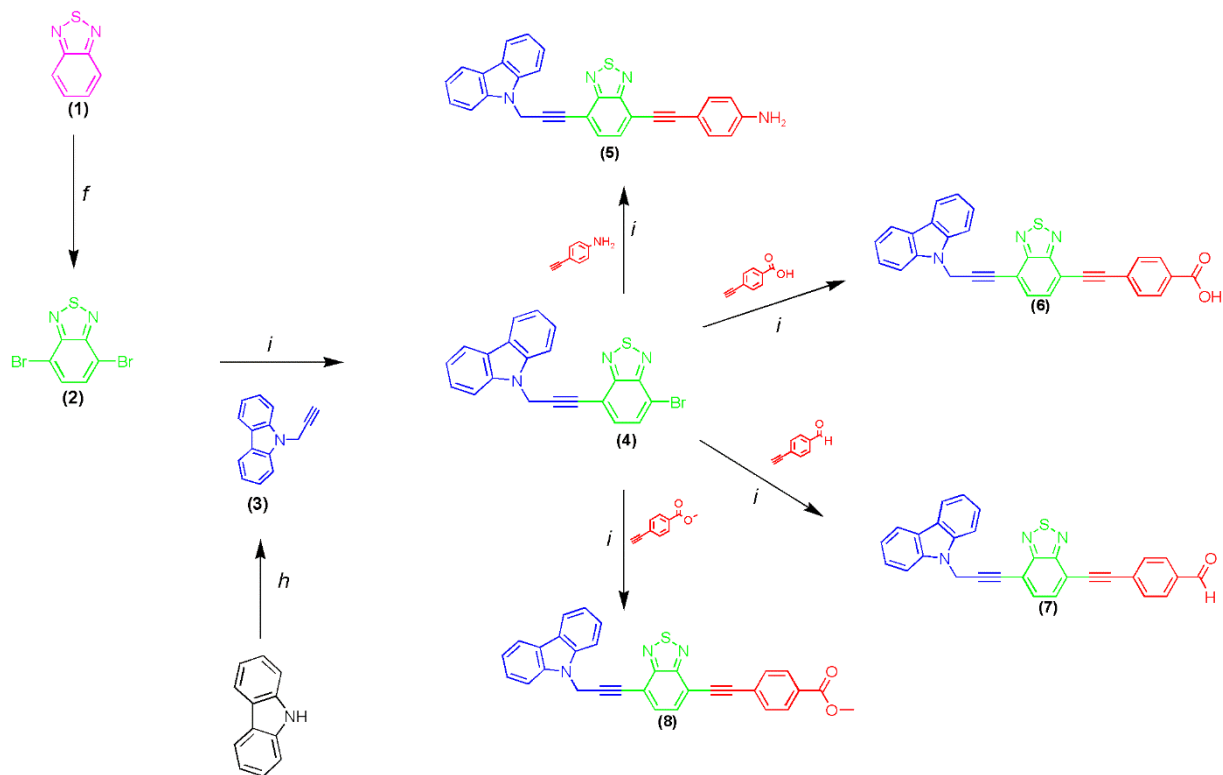
( $R_1$ : 4-etinilanilina.  $R_2$ : ácido 4-etinilbenzóico.  $R_3$ : 4-etinilbenzaldeído.  $R_4$ : 4-etinilbenzoato de metila).

Fonte: O autor, 2026.

A alternância controlada entre segmentos ricos e deficientes em elétrons ao longo do esqueleto  $\pi$ -conjugado visa maximizar a transferência de carga intramolecular (ICT). Este fenômeno, aliado às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , é a força motriz para a redução do *bandgap* óptico e para o deslocamento da absorção para a região do visível ( $\sim 400 - 650$  nm). O grupo doador carbazol, além de conferir estabilidade térmica, contribui para a geometria planar necessária para o sistema, facilitando a excitação eletrônica e o transporte de carga.

O processo sintético para a obtenção das moléculas não simétricas (Esquema 6) foi precedido por uma otimização das condições reacionais. Foram realizados estudos estequiométricos e variadas condições experimentais com o objetivo de minimizar subprodutos de simetria (homoacoplamentos) e maximizar o rendimento e a pureza analítica dos compostos. O detalhamento das etapas para a preparação dos intermediários derivados do BTB e do carbazol encontra-se no Esquema 6.

**Esquema 6** – Rota sintética para a obtenção dos derivados assimétricos do 2,1,3-benzotiadiazol (5-8) via reações de acoplamento cruzado de Sonogashira. Condições experimentais ajustadas para a funcionalização sequencial das posições 4 e 7 do núcleo BTD.



*f*: Br<sub>2</sub>, HBr. *h*: HC≡CCH<sub>2</sub>Br.

*i*: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ET<sub>3</sub>N, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI.

Fonte: O autor, 2026.

A estratégia sintética para a obtenção das moléculas-alvo foi dividida em etapas sequenciais de acoplamento cruzado. Inicialmente, o intermediário (4) foi preparado via monoacoplamento de Sonogashira entre o precursor 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2) e o alcino derivado do carbazol (3), utilizando-se uma razão molar de 1:2, respectivamente. Esta etapa permitiu a quebra da simetria do núcleo benzotiadiazol, deixando uma posição bromada remanescente para a funcionalização posterior.

Na sequência, as moléculas assimétricas (5, 6, 7 e 8) foram sintetizadas por meio de um segundo acoplamento de Sonogashira, reagindo-se quantidades equimolares do intermediário (4) com diferentes alcinos terminais aromáticos (Esquema 6). Os precursores acetilênicos selecionados para esta etapa foram a 4-etinilanilina, o ácido 4-etinilbenzóico, o ácido 2-ciano-3-(4-etinilfenil)acrílico, o 4-etinilbenzaldeído e o 4-etinilbenzoato de metila.

A preferência pelo acoplamento de Sonogashira para a obtenção dos derivados **4-8**, em vez de metodologias como Suzuki ou Stille, baseia-se nas propriedades eletrônicas e estruturais específicas conferidas pela ligação tripla. A inserção da ligação tripla acetilênica minimiza impedimentos estéricos entre as unidades volumosas de carbazol e o núcleo BTD, garantindo a planaridade rigorosa da molécula. A natureza da ligação tripla permite que a nuvem eletrônica  $\pi$  permaneça deslocalizada por toda a extensão da molécula, fator essencial para o transporte de elétrons. A rigidez e a planaridade desta ponte são determinantes para que os elétrons do grupo doador (carbazol) consigam fluir eficientemente até o núcleo acceptor (BTD) através do mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT).

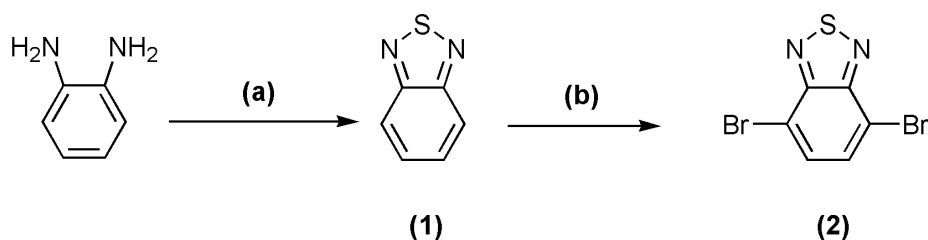
O cronograma experimental foi estruturado em quatro etapas principais, detalhadas a seguir:

1. **Preparação da unidade central acceptora:** síntese do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**);
2. **Preparação da unidade doadora:** síntese do alcino terminal derivado do carbazol (**3**);
3. **Obtenção do intermediário funcionalizado:** síntese da unidade monoacoplada (**4**);
4. **Conclusão da arquitetura assimétrica:** acoplamento final para a obtenção dos compostos de interesse (**5-8**).

### 6.1.1 Preparação da unidade central aceptora: síntese do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2)

Para a preparação da unidade central aceptora, é necessário dividir-se a síntese em duas etapas (Esquema 7): a) preparação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1) e b) preparação do núcleo desejado 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2). Esses dois compostos (1 e 2), que são descritos a seguir podem ser acompanhados no Esquema 7.

**Esquema 7** – Estratégia sintética utilizada na preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2): **a)** SOCl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **b)** Br<sub>2</sub>, HBr.



Fonte: O autor, 2026.

### 6.1.2 Preparação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1)

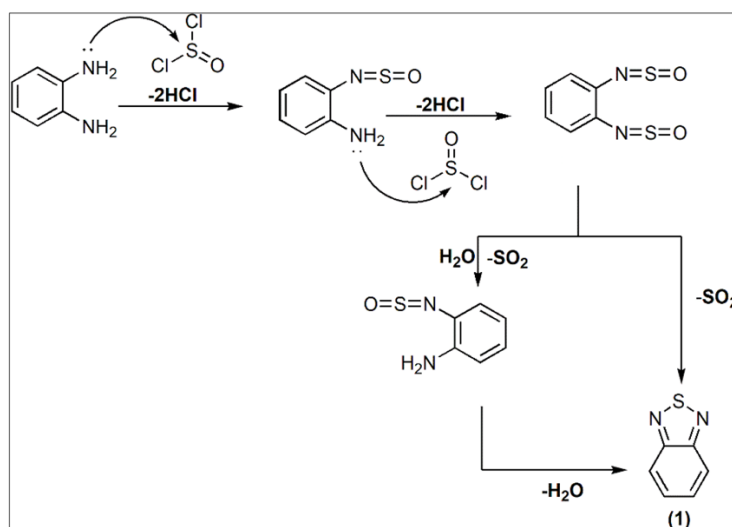
A primeira etapa (a) consiste na preparação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1), partindo do reagente o-fenilenodiamina, adquirido comercialmente. O solvente utilizado neste caso é o diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A mistura reacional de o-fenilenodiamina com cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>) em presença da base trietilamina (Et<sub>3</sub>N) é mantida sob refluxo, resultando no heterociclo (1). A síntese do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol (1) tem rendimento de 80%, após purificação por destilação por arraste a vapor e apresenta ponto de fusão de 43-44 °C, conforme descrito na literatura.

O mecanismo de preparação da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (1) (Esquema 8) inicia com o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio da amina sobre o átomo de enxofre deficiente de elétrons do cloreto de tionila, seguido da eliminação de HCl para formar o intermediário monossulfinilado.

Na sequência, a evolução do mecanismo depende das condições experimentais. Em meio anidro e sob atmosfera inerte, a reação com excesso de reagente conduz à formação da espécie bissulfinilada, que sofre eliminação direta de SO<sub>2</sub> para gerar o ciclo 2,1,3-

benzotiadiazol (**1**). Por outro lado, em presença de umidade, a espécie bissulfinilada pode sofrer hidrólise parcial, regenerando o intermediário monossulfinilado com liberação de  $\text{SO}_2$ . A etapa final consiste na ciclização com eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$ , resultando na formação do heterociclo desejado (**1**). O Esquema 8 ilustra essas rotas competitivas para a obtenção da unidade 2,1,3-benzotiadiazola (**1**).

**Esquema 8** – Etapas da preparação do 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), empregando cloreto de tionila.



Fonte: O autor, 2026.

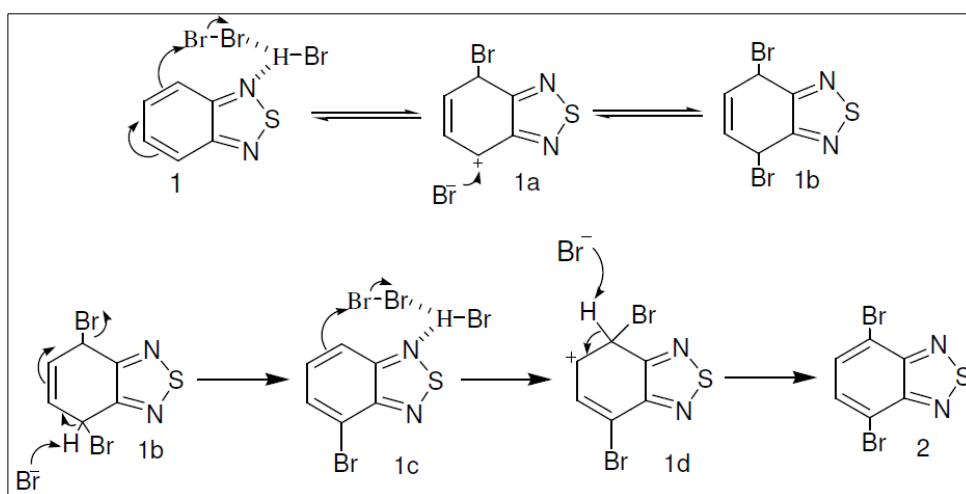
A caracterização de 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) foi realizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).

### 6.1.3 Preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**)

Conforme representado no Esquema 9, na etapa seguinte (**b**), a unidade 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) foi tratada com bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) em presença de ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ) concentrado. O  $\text{Br}_2$  foi adicionado gota a gota por um período de três horas sob refluxo para a preparação do núcleo desejado 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**). Quando esta reação é realizada sob condições controladas (em ácido bromídrico e com adição lenta de bromo molecular) leva à formação unicamente do composto dibromado (**2**). Na literatura, a síntese do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) tem rendimento de 80% após purificação e apresenta ponto de fusão de 187-188  $^\circ\text{C}$ .

O mecanismo de preparação do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) (Esquema 9) inicia com uma adição eletrofílica na posição 4 do núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), com a entrada de um átomo de bromo, formando a espécie **1a** (Esquema 9). O íon brometo liberado, ou o ácido bromídrico, efetua o ataque nucleofílico na posição 7 do núcleo levando à formação do intermediário **1b**. O bromo molecular precisa ser adicionado lentamente ao meio reacional, pois nesse momento, o excesso do mesmo, levaria à formação de um intermediário tetrabromado estável, a partir de uma segunda reação de adição eletrofílica à ligação dupla no sistema **1b**. Após a primeira adição eletrofílica controlada, ocorre a eliminação de HBr no meio reacional, o que devolve a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado **1c**. Com o aumento da concentração do sistema monobromado 2,1,3-benzotiadiazol **1c** inicia-se o processo de entrada do segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo. O mecanismo proposto para a preparação do heterociclo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**) é apresentado no Esquema 9.

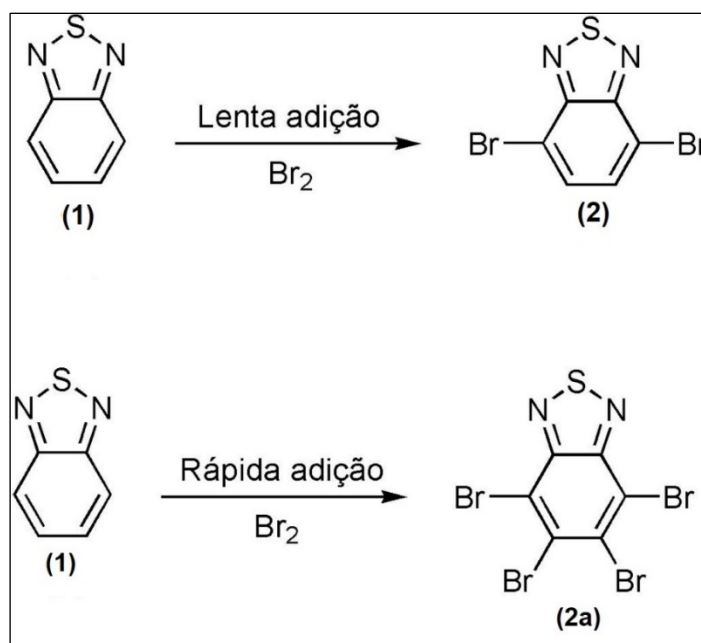
**Esquema 9** – Mecanismo de preparação do núcleo 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**2**).



Fonte: O autor, 2026.

Na etapa de bromação (Esquema 10), o bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) deve ser adicionado muito lentamente no núcleo BTB (**1**) para originar o composto (**2**). Caso a adição de bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) seja rápida, conduzirá ao não desejado composto tetrabromado (**2a**), conforme visualizado no Esquema 10.

**Esquema 10** – Adição lenta e rápida de bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) no núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD).



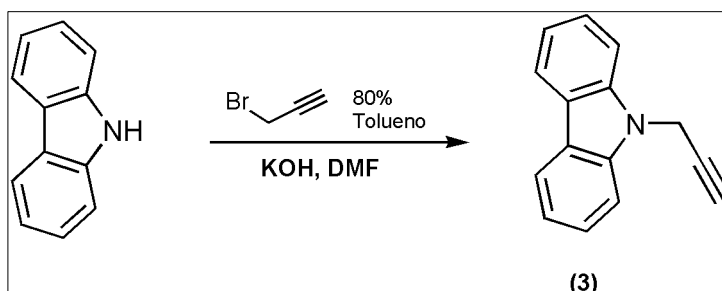
Fonte: O autor, 2026.

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

#### 6.1.4 Preparação da unidade doadora: síntese do alcino terminal derivado do carbazol (3)

A preparação da unidade doadora, o alcino terminal derivado do carbazol (3) com nome IUPAC *9-prop-2-ynil-9H-carbazol*, foi realizada utilizando metodologia adaptada descrita por (Iqbal, 2017) (Esquema 11). Em que se inicia partindo do reagente carbazol, adquirido comercialmente, que reage com brometo de propargila em solução 80% tolueno, em presença de uma base de hidróxido de potássio (KOH), utilizando a dimetilformamida (DMF) como solvente. Várias bases e solventes foram pesquisados para esta reação, mas os melhores resultados foram obtidos na presença de hidróxido de potássio (KOH) como base e DMF como solvente à temperatura ambiente. O Esquema 11 apresenta o esquema sintético para obtenção do alcino terminal 9-prop-2-ynil-9H-carbazol (3).

**Esquema 11** – Estratégia sintética utilizada na preparação do alcino terminal derivado do carbazol (3).



Fonte: O autor, 2026.

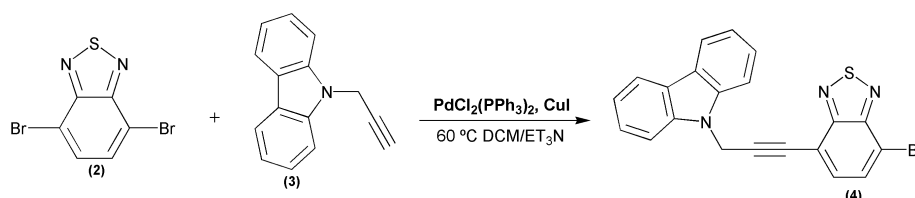
O alcino terminal derivado do carbazol (3) após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido com 95% de rendimento e ponto de fusão de 123-124 °C. Foi caracterizado por técnicas de RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e FTIR.

### 6.1.5 Obtenção do intermediário funcionalizado: síntese da unidade monoacoplada (4)

Para a preparação da unidade que fará parte da estrutura de todas as moléculas não simétricas de interesse, foi utilizado metodologia adaptada descrita por (Sonogashira, 1975).

O composto (4) que possui nome IUPAC *9-[3-(7-Bromo-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-il)-prop-2-inil]-9H-carbazol*, foi previamente preparado pelo monoacoplamento de Sonogashira de dois equivalentes do núcleo 4,7-dibromo- 2,1,3-benzotiadiazol (2) com um equivalente do alcino terminal derivado do carbazol (3), utilizando catalisador de paládio Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em conjunto com o CuI, base de Et<sub>3</sub>N e solvente DCM sob refluxo e ambiente inerte. O Esquema 12 apresenta o esquema sintético para obtenção unidade monoacoplada (4).

**Esquema 12** – Estratégia sintética utilizada na preparação da unidade monoacoplada (4).



Fonte: O autor, 2026.

O composto (4) foi purificado por cromatografia em coluna (CC) para ser utilizado na etapa subsequente. Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (4) com 67% de rendimento e ponto de fusão de 197–198 °C.

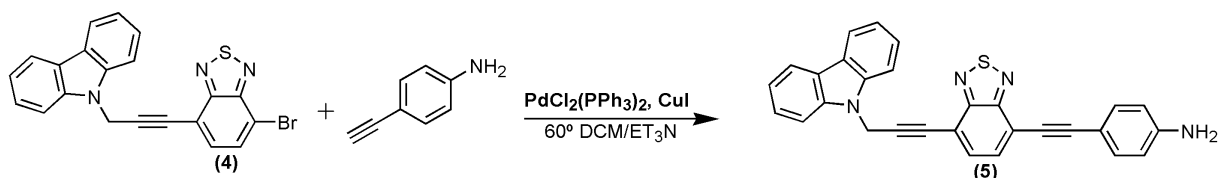
### 6.1.6 Conclusão da arquitetura assimétrica: acoplamento final para a obtenção dos compostos de interesse (5-8)

Após a consolidação da rota sintética e o refinamento das condições experimentais, procedeu-se à síntese final da série de moléculas não simétricas. Esta etapa consistiu na funcionalização da posição 7 do intermediário monoacoplado (4), utilizando a reação de acoplamento cruzado de Sonogashira para a inserção de alcinos terminais com diferentes grupos funcionais. A seguir, são descritos estratégia sintética para a preparação dos compostos de interesse (5-8).

### 6.1.7 Preparação da molécula não simétrica (5)

A reação de obtenção da molécula (5) (Esquema 13), de nome IUPAC *4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-fenilamina*, foi realizada a partir da molécula não simétrica monoacoplada (4) com o alcino terminal pertencente ao grupo funcional amino de nome IUPAC *4-Etínilanilina*, utilizando metodologia clássica adaptada descrita por Sonogashira (1975). O Esquema 13 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (5).

**Esquema 13** – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica (5).



Fonte: O autor, 2026.

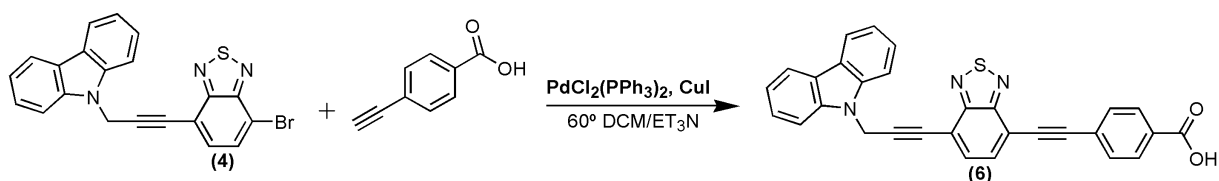
Para a preparação da molécula (5), utilizou-se catalisador de paládio Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em conjunto com iodeto de cobre (CuI), trietilamina (Et<sub>3</sub>N) como base e diclorometano (DCM)

como solvente, sob refluxo. Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (5).

### 6.1.8 Preparação da molécula não simétrica (6)

A reação de obtenção da molécula (6) (Esquema 14), de nome IUPAC *Ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico*, foi realizada a partir da molécula não simétrica monoacoplada (4) com o alcino terminal pertencente ao grupo funcional ácido de nome IUPAC *Ácido 4-etinilbenzóico*, utilizando metodologia adaptada descrita por Sonogashira (1975). O Esquema 14 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (6).

**Esquema 14** – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica (6).



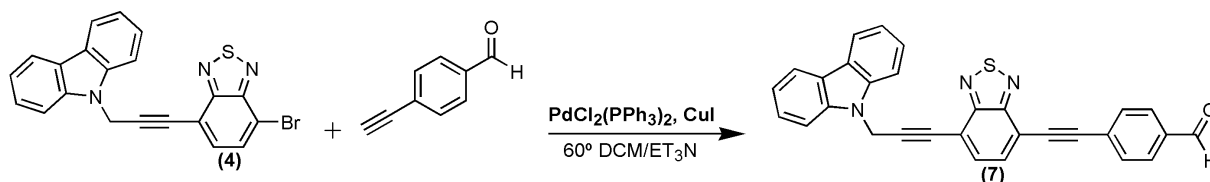
Fonte: O autor, 2026.

Para a preparação da molécula (6), utilizou-se catalisador de paládio  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  em conjunto com iodeto de cobre ( $\text{CuI}$ ), trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) como base e diclorometano (DCM) como solvente, sob refluxo. Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (6) com 86% de rendimento. O composto final foi caracterizado por técnicas de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), FTIR, HRMS, CV, DSC, TGA, Espectroscopia no UV-Vis e de Fluorescência.

### 6.1.9 Preparação da molécula não simétrica (7)

A reação de obtenção da molécula (7) (Esquema 15), de nome IUPAC *4-[7-(3-Carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzaldeído*, foi realizada a partir da molécula não simétrica monoacoplada (4) com o alcino terminal pertencente ao grupo funcional ácido de nome IUPAC *4-Etinilbenzaldeído*, utilizando metodologia adaptada descrita por Sonogashira (1975). O Esquema 15 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (7).

**Esquema 15** – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica (7).



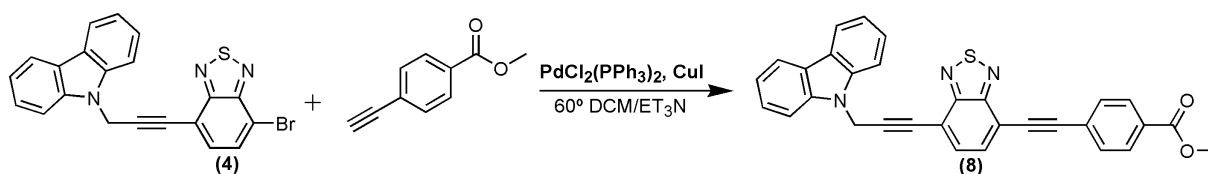
Fonte: O autor, 2026.

Para a preparação da molécula (7), utilizou-se catalisador de paládio  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  em conjunto com iodeto de cobre (CuI), trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) como base e diclorometano (DCM) como solvente, sob refluxo.

#### 6.1.10 Preparação da molécula não simétrica (8)

A reação de obtenção da molécula (8) (Esquema 16), de nome IUPAC *Éster metílico do ácido 4-[7-(3-carbazol-9-il-prop-1-inil)-benzo[1,2,5]tiadiazol-4-iletinil]-benzóico*, foi realizada a partir da molécula não simétrica monoacoplada (4) com o alcino terminal pertencente ao grupo funcional ácido de nome IUPAC *4-Etinilbenzoato de metila*, utilizando metodologia adaptada descrita por Sonogashira (1975). O Esquema 16 apresenta o esquema sintético de obtenção do composto (8).

**Esquema 16** – Estratégia sintética utilizada na preparação da molécula não simétrica (8).



Fonte: O autor, 2026.

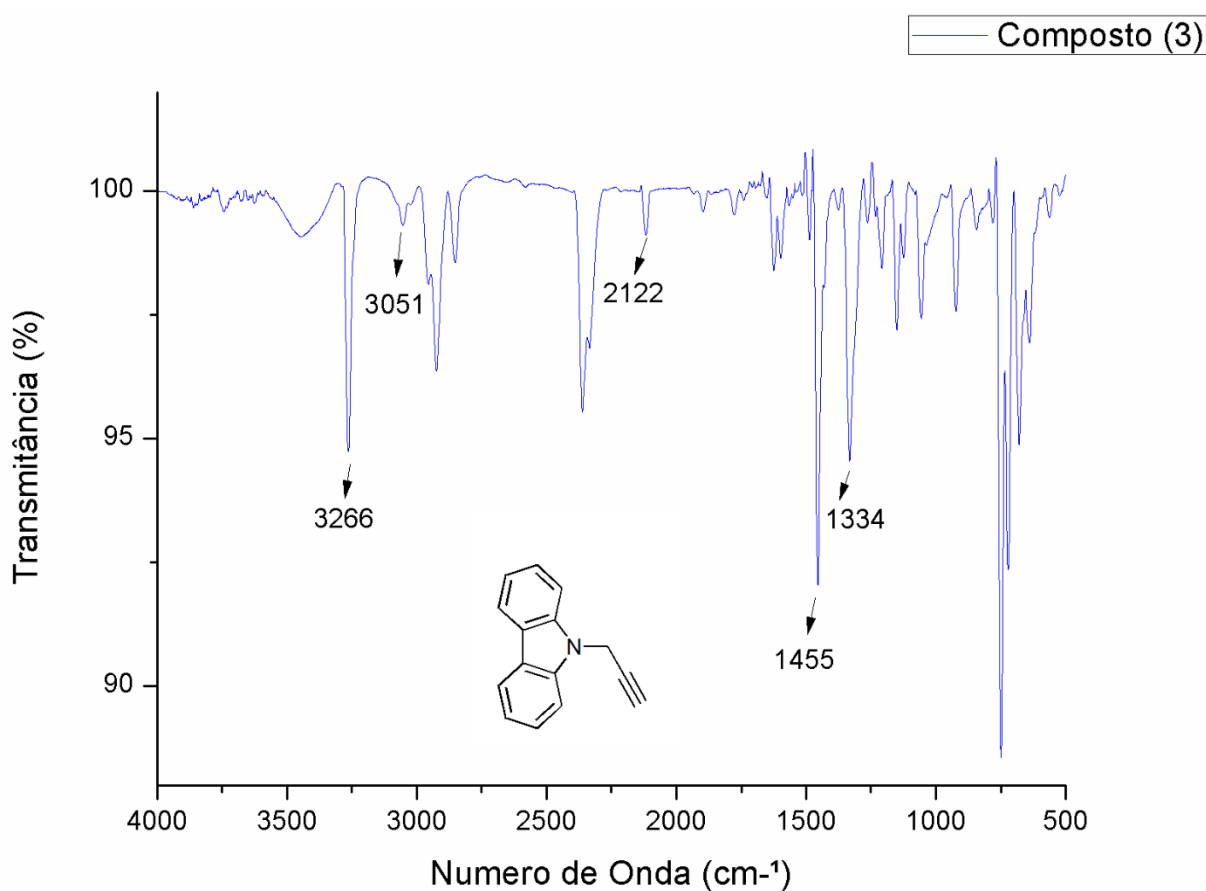
Para a preparação da molécula (8), utilizou-se catalisador de paládio  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  em conjunto com iodeto de cobre (CuI), trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) como base e diclorometano (DCM) como solvente, sob refluxo. Após purificação por cromatografia em coluna, foi obtido o composto (8).

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

### 6.2.1 Espectro de infravermelho do composto (3)

O espectro de infravermelho do composto (3) (Figura 17) apresentou vibrações de núcleos aromáticos em aproximadamente  $1455\text{ cm}^{-1}$ , características da ligação C=C, além de bandas de deformação axial C–H do anel aromático em  $3051\text{ cm}^{-1}$  e C–N de aromáticos em  $1334\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também, bandas típicas de hidrogênio de alcino terminal em  $3266\text{ cm}^{-1}$ , confirmadas em  $2122\text{ cm}^{-1}$  características da ligação C≡C. Uma outra confirmação de formação do composto (3) é o desaparecimento das bandas características da deformação axial da ligação N–H em  $3416\text{ cm}^{-1}$  do reagente precursor carbazol. O espectro de infravermelho do composto (3) é apresentado na Figura 17.

**Figura 17** – Espectro de infravermelho do composto (3).

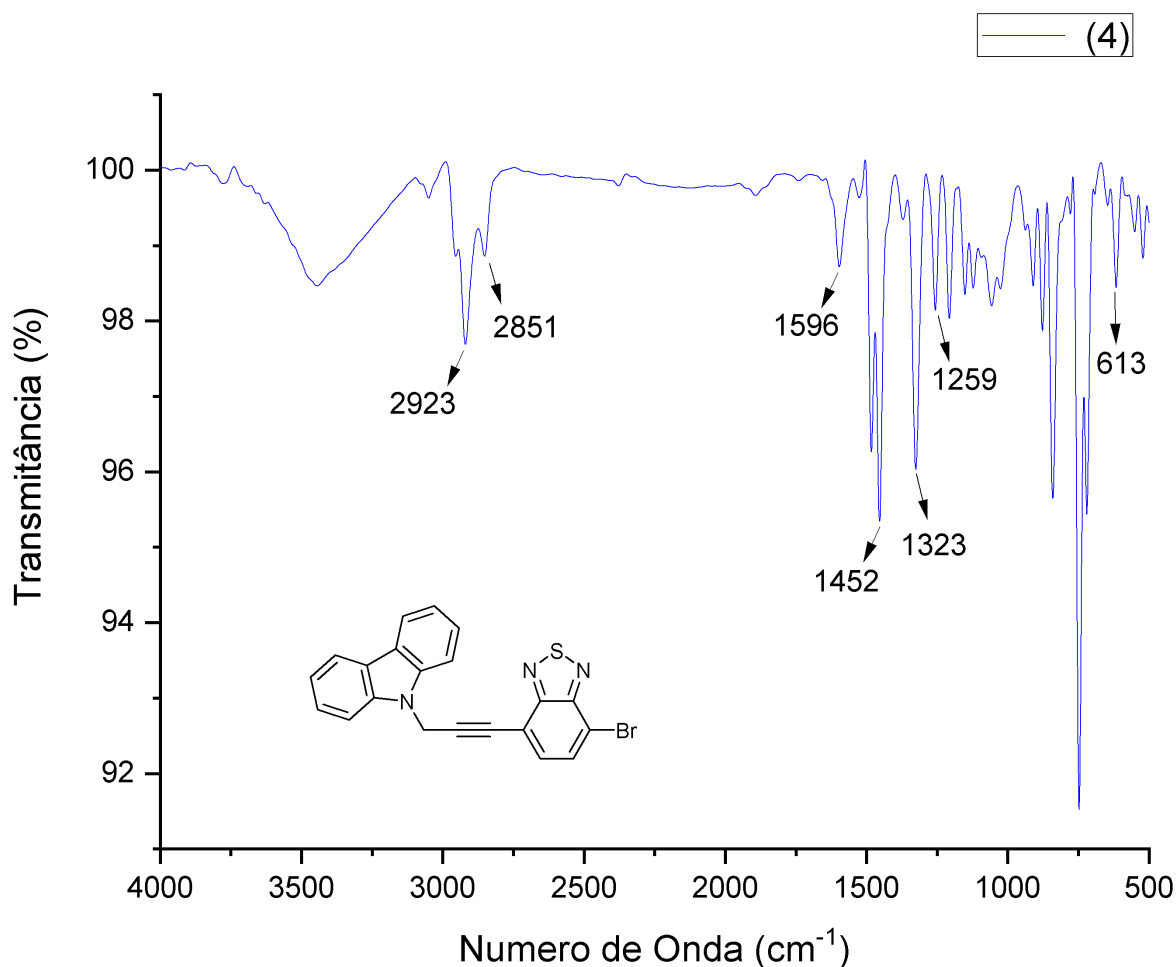


Fonte: O autor, 2026.

## 6.2.2 Espectro de infravermelho do composto (4)

Analisando o espectro de infravermelho do composto (4) (Figura 18), confirma-se sua formação pela ausência da banda de carbono-hidrogênio de alcino terminal em  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, o espectro apresentou vibração de carbono-halogênio em  $613\text{ cm}^{-1}$ , referente ao bromo do acoplamento com a molécula (2). Essas características indicam o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a pureza do mesmo. O espectro também mostrou vibrações de núcleos aromáticos em  $1596\text{ cm}^{-1}$  e  $1452\text{ cm}^{-1}$ , características da ligação C=C, além de bandas provenientes da molécula (3), como da deformação axial C–N do anel aromático em  $1323\text{ cm}^{-1}$  e  $1259\text{ cm}^{-1}$  e dos carbonos secundários CH<sub>2</sub> da cadeia alifática, em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelha do composto (4) é apresentado na Figura 18.

**Figura 18** – Espectro de infravermelho do composto (4).



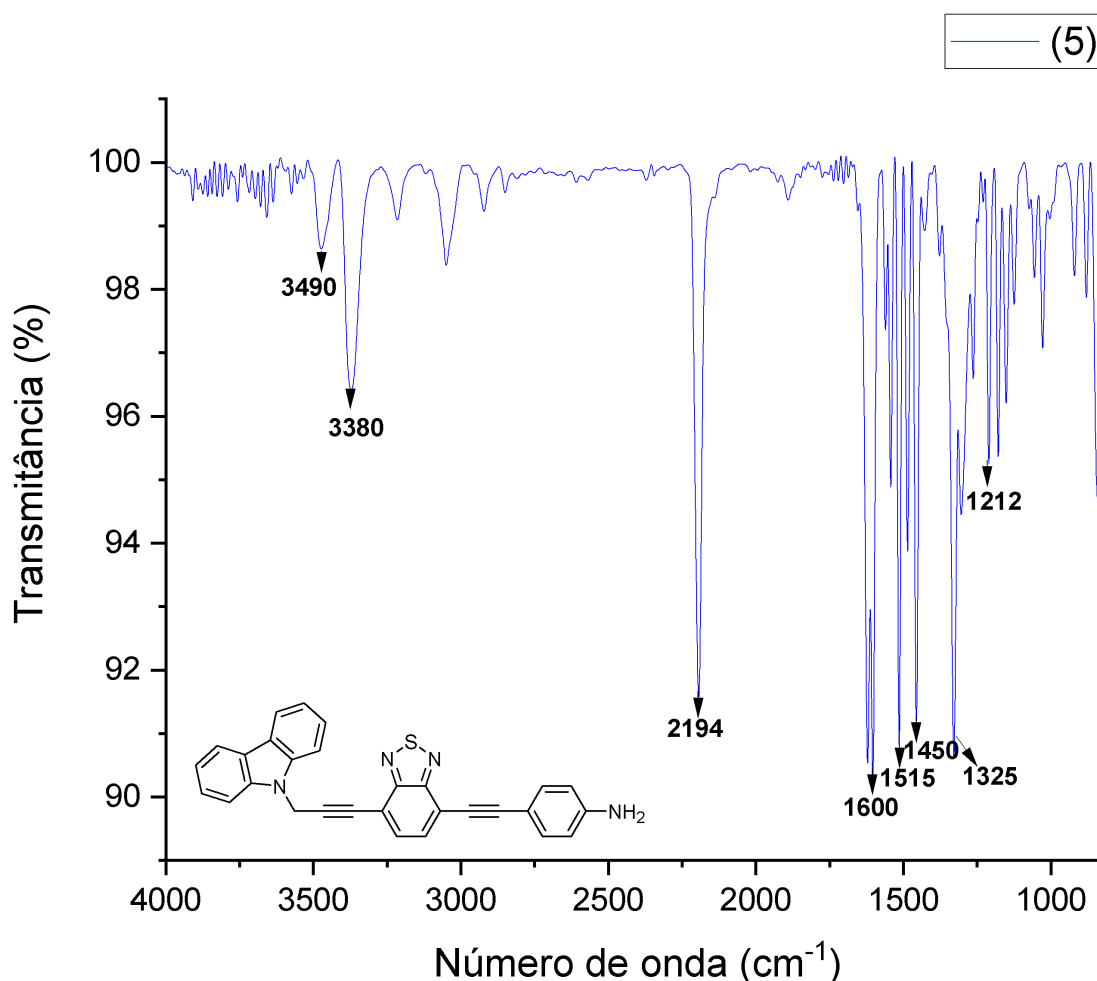
Fonte: O autor, 2026.

### 6.2.3 Espectro de infravermelho do composto (5)

Compostos aromáticos apresentam várias bandas de absorção no espectro de infravermelho, muitas das quais não tem valor diagnosticado (Pavia, 2008), porém, as bandas de estiramento C=C em anéis aromáticos normalmente aparecem entre 1600 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro do composto (5) apresentou vibrações de núcleos aromáticos em 1600, 1515 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , características da ligação C=C. Além disso, estão presentes no espectro, bandas provenientes do composto (3), como da deformação axial C-N do anel aromático em 1325  $\text{cm}^{-1}$  e 1212  $\text{cm}^{-1}$ . O que indica o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a pureza do mesmo.

Confirma-se a formação do composto (5) (Figura 19) pelo aparecimento das duas bandas de estiramento que ocorrem em amins primárias, na faixa de 3500  $\text{cm}^{-1}$  e 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Analisando o espectro de infravermelho do composto, observa-se que essas bandas se apresentam em 3490  $\text{cm}^{-1}$  e 3380  $\text{cm}^{-1}$ , características de  $\text{NH}_2$  livre em amins primárias alifáticas. Outra evidência importante na identificação do composto (5) é o desaparecimento da vibração de carbono-halogênio referente ao bromo da molécula monoacoplada (4), que ocorre de acordo com a literatura em 650-510  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelho composto (5) é apresentado na Figura 19.

**Figura 19** – Espectro de infravermelho do composto (5).



Fonte: O autor, 2026.

#### 6.2.4 Espectro de infravermelho do composto (6)

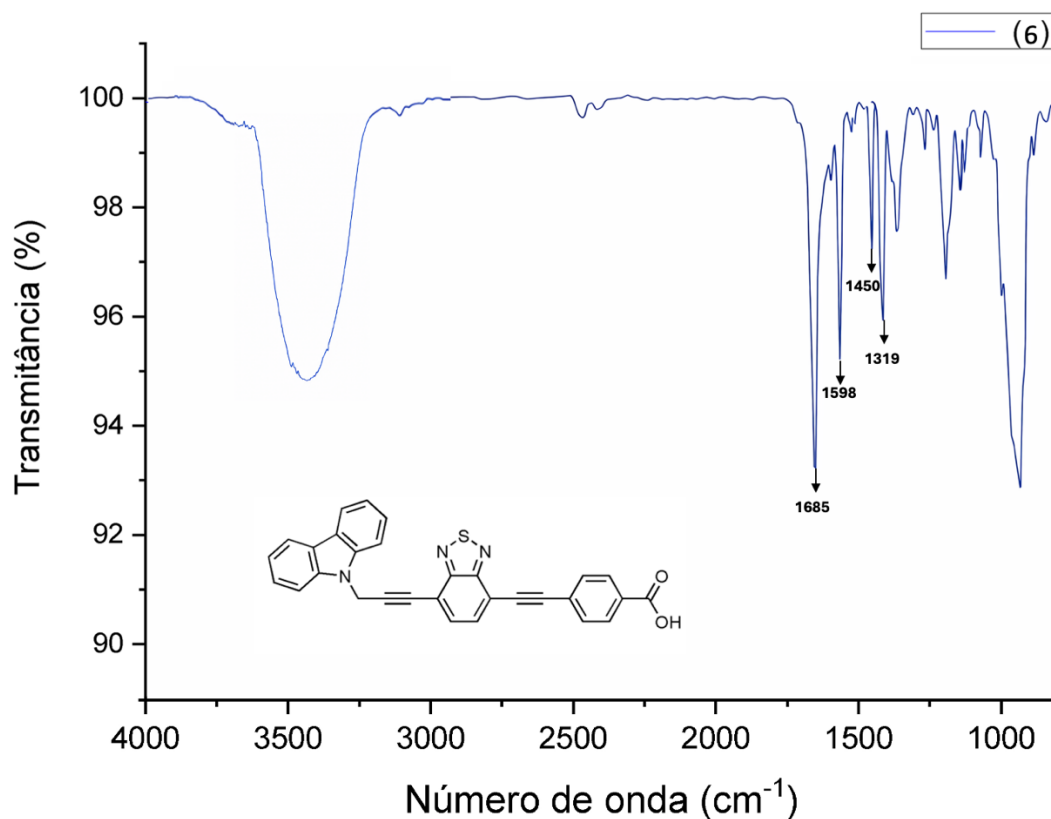
A análise do espectro de absorção na região do infravermelho para o composto (6) (Figura 20) revelou bandas consistentes com sua estrutura molecular. Observa-se uma banda larga e intensa centrada em aproximadamente 3400 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento da ligação O-H de grupos carboxílicos envolvidos em ligações de hidrogênio intermoleculares. Sobrepostas a esta banda, embora com menor definição, surgem as absorções dos estiramentos C-H aromáticos e alifáticos da ponte metilênica.

A presença do grupo ácido carboxílico é confirmada pelo sinal em 1685 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao estiramento da ligação carbonila (C=O). Este deslocamento para uma frequência menor em relação a ácidos alifáticos isolados é resultante da conjugação da carbonila com o anel benzênico e o sistema  $\pi$  estendido da molécula. Adicionalmente, o espectro exibe bandas

em  $1598\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , associadas aos estiramentos  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis aromáticos do carbazol e da unidade fenila.

O núcleo heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol manifesta uma vibração característica em  $1319\text{ cm}^{-1}$ , comumente atribuída aos estiramentos das ligações  $\text{C}=\text{N}$  e  $\text{C}-\text{N}$  do anel. A presença das unidades acetilênicas, que conectam os centros aromáticos, é corroborada por uma banda de intensidade discreta na região de  $2215\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**Figura 20** – Espectro de infravermelho do composto (6).



Fonte: O autor, 2026.

### 6.2.5 Espectro de infravermelho do composto (7)

Moléculas contendo o grupo funcional aldeído aromático apresentam uma banda muito forte do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), na faixa de  $1740$  e  $1725\text{ cm}^{-1}$ , no caso de aldeídos alifáticos, de acordo com a literatura. Essa banda se desloca para frequências mais baixas quando há conjugação com uma ligação  $\text{C}=\text{C}$  ou um grupo fenila. Analisando o espectro de

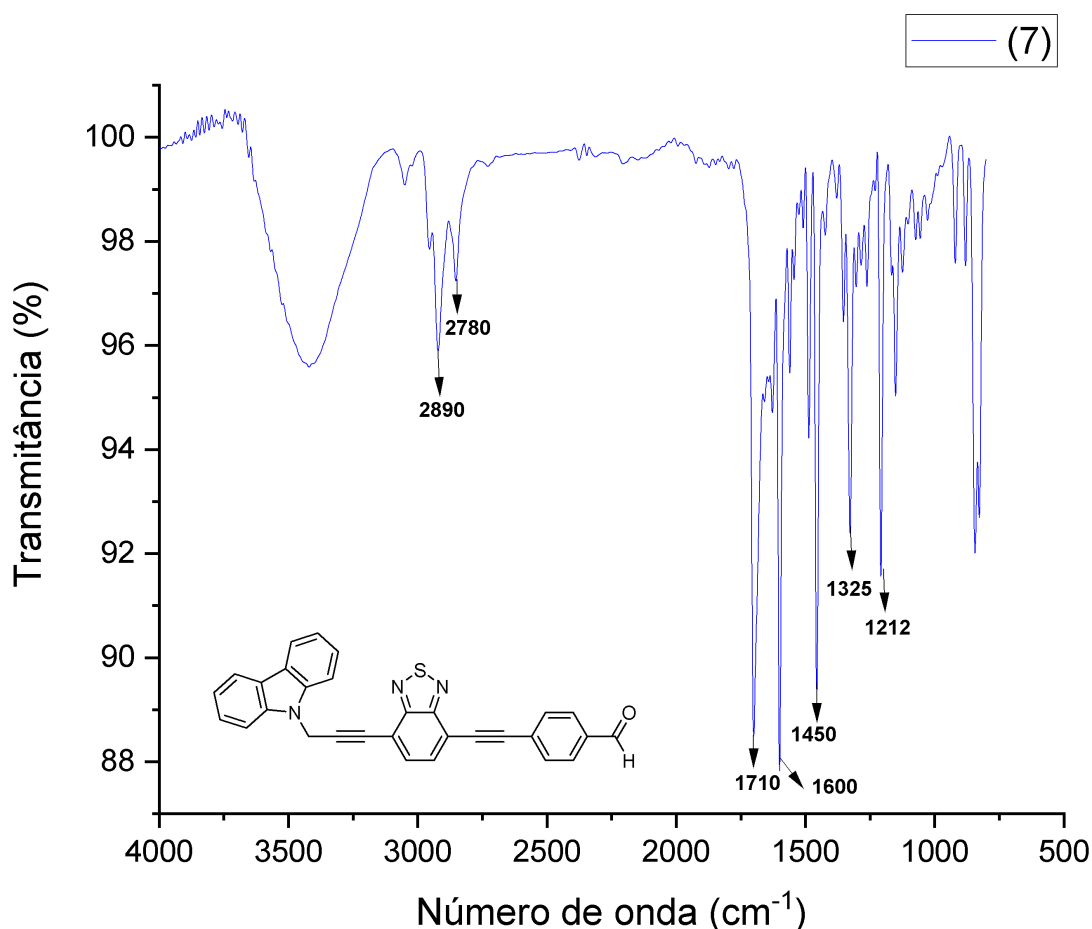
infravermelho do composto (7) (Figura 21), observa-se que essa banda se apresenta em  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Ainda, na espectroscopia, o grupo funcional aldeído apresenta um duplete muito importante na região do estiramento C–H do aldeído próximo de  $2850$  e  $2750\text{ cm}^{-1}$ . A presença desse duplete permite que se distingam os aldeídos de outros compostos carbonílicos. Confirma-se a formação do composto (7) pela presença desse duplete que ocorrem em  $2890\text{ cm}^{-1}$  e  $2780\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do composto (7) também apresentou vibrações de núcleos aromáticos em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , características da ligação C=C.

Além disso, estão presentes no espectro bandas provenientes do composto (3), como da deformação axial C–N do anel aromático em  $1325\text{ cm}^{-1}$  e  $1212\text{ cm}^{-1}$ . O que indica o sucesso da reação de acoplamento de Sonogashira e a pureza do mesmo. O espectro de infravermelho composto (7) é apresentado na Figura 21.

**Figura 21** – Espectro de infravermelho do composto (7).



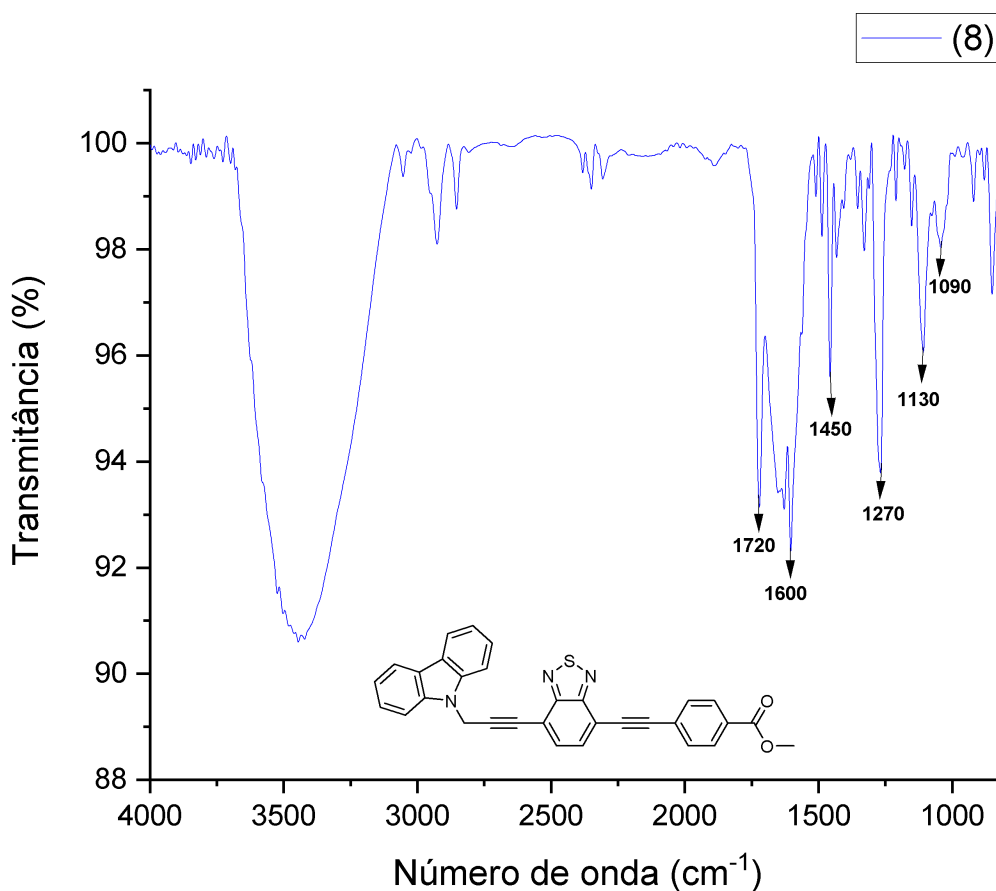
### 6.2.6 Espectro de infravermelho do composto (8)

A espectroscopia de moléculas contendo o grupo funcional éster aromático apresenta uma banda forte do grupo C=O, que aparece entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  para ésteres alifáticos. A banda C=O é movida para frequências mais baixas quando conjugada com uma C=C ou grupo fenila. Analisando o espectro de infravermelho do composto (8) (Figura 22), observa-se que essa banda se apresenta em 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

Confirma-se a formação do composto (8) pela presença de estiramento característico C–O que aparece como duas bandas, uma mais forte e mais larga do que a outra, ocorrido na faixa de 1130  $\text{cm}^{-1}$  e 1090  $\text{cm}^{-1}$ .

Ademais, o espectro do composto (8) também apresentou vibrações de núcleos aromáticos em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , características da ligação C=C. E bandas provenientes do composto (3), como da deformação axial C–N do anel aromático em 1270  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelho composto (8) é apresentado na Figura 22.

**Figura 22** – Espectro de infravermelho do composto (8).

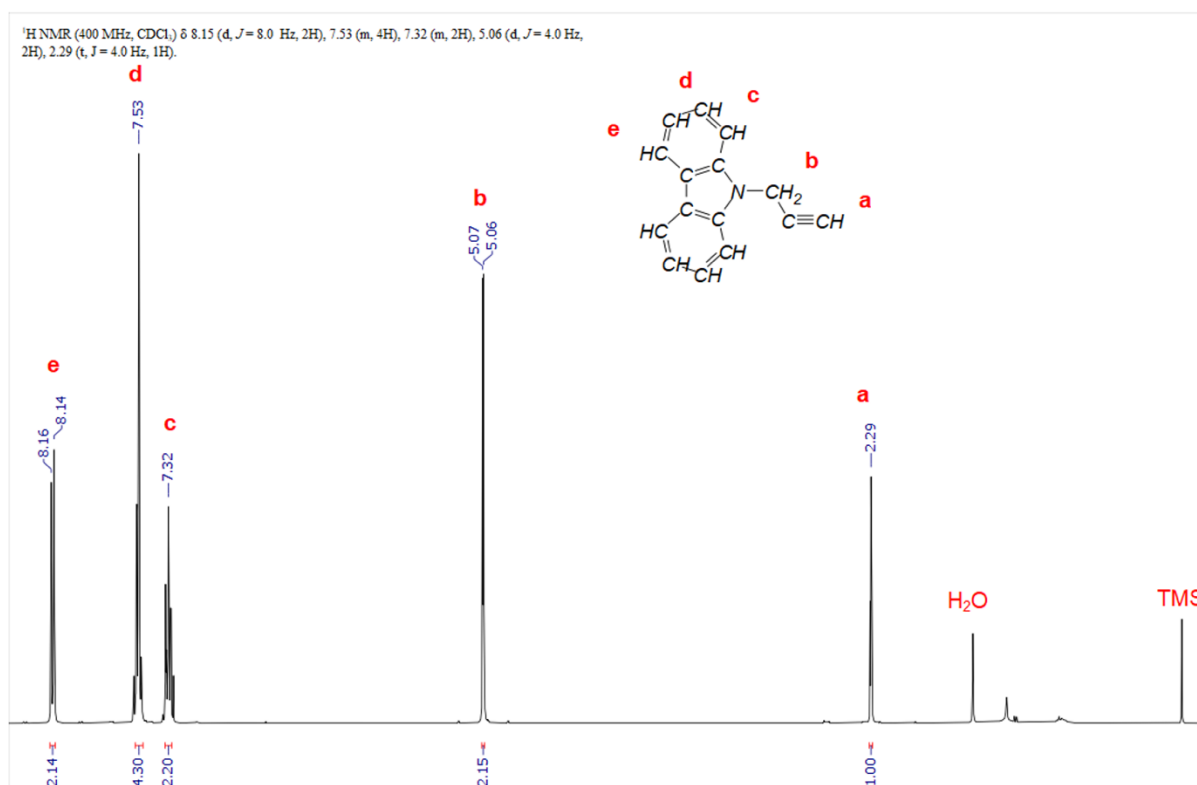


### 6.3 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

#### 6.3.1 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (3)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto (3), apresentado na Figura 23, confirma a obtenção do produto com elevado grau de pureza. No espectro, observam-se dois sinais na região alifática: um tripleto em  $\delta$  2,29 ( $J = 4,0$  Hz, 1H), atribuído ao hidrogênio do alcino terminal (a), e um dubleto em  $\delta$  5,06 ( $J = 4,0$  Hz, 2H), referente aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao átomo de nitrogênio (b). O acoplamento de longo alcance entre esses núcleos justifica a multiplicidade observada. Na região dos aromáticos, nota-se os deslocamentos químicos do núcleo carbazol, com sinais em  $\delta$  7,32 (m, 2H),  $\delta$  7,53 (m, 4H) e um dubleto em  $\delta$  8,15 ( $J = 8,0$  Hz, 2H), característicos dos prótons do sistema conjugado. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (3) é apresentado na Figura 23.

**Figura 23** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (3).

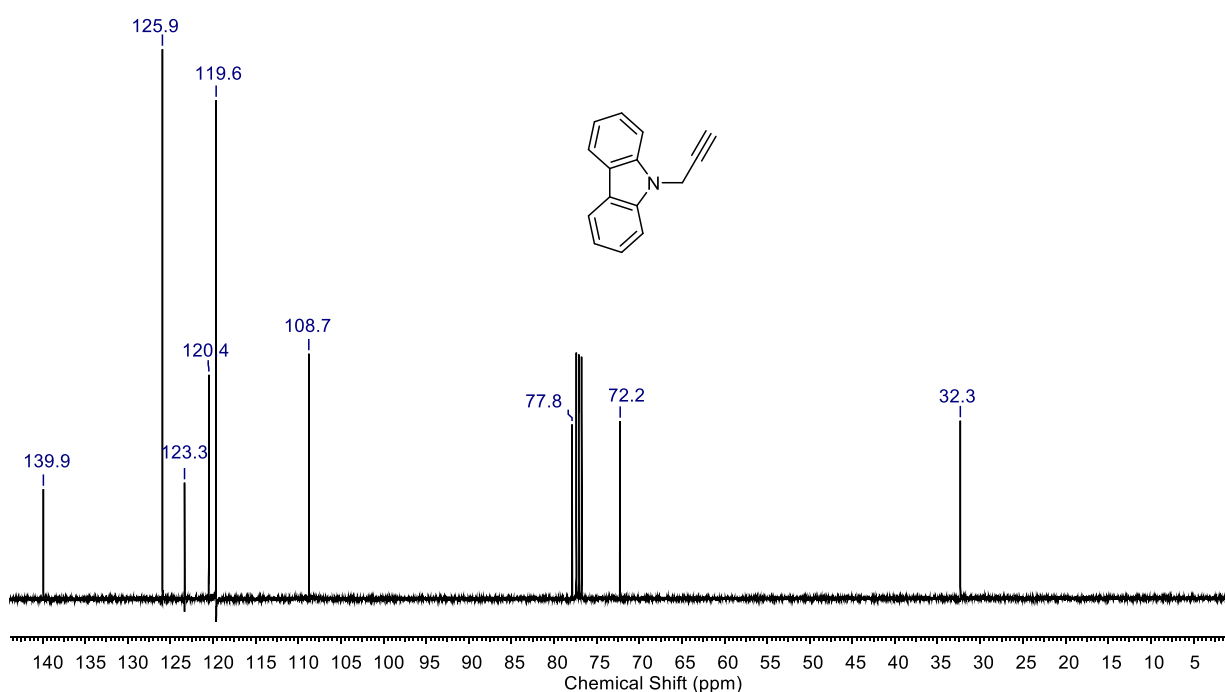


Fonte: O autor, 2026.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 24) do composto (3), são observados nove sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos

presentes na molécula. Nos quais apresentou três sinais equivalentes a carbonos alifáticos, em 72,2 ppm, referente ao carbono de alcino terminal, em 32,3 ppm, referente ao seu carbono  $\alpha$  nitrogênio, e em 77,8 ppm, referente ao carbono de acetileno da tripla ligação. Observa-se também, outros seis sinais, sendo eles equivalentes a carbonos de sistema aromático, em 108,7 ppm; 119,6 ppm; 120,4 ppm; 123,3 ppm; 125,9 ppm e 139,9 ppm, os mesmos provenientes do reagente precursor carbazol. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **(3)** é apresentado na Figura 24.

**Figura 24**– Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **(3)**.



Fonte: O autor, 2026.

### 6.3.2 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto **(4)**

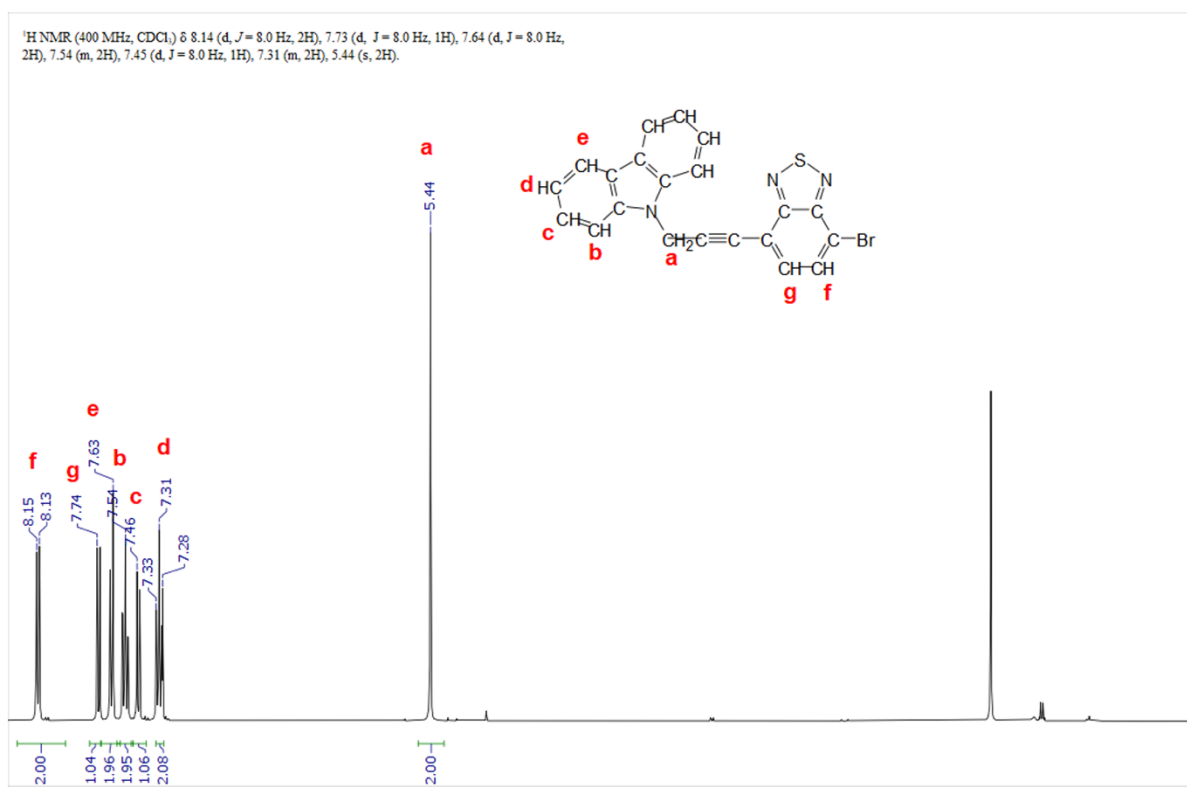
O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **(4)** (Figura 25) confirmou a estrutura do intermediário bromado após a etapa de funcionalização. Na região alifática, observa-se um singlete em  $\delta$  5,44 ppm, integrando para dois hidrogênios, atribuído aos prótons metilênicos (**a**) que conectam a unidade carbazol à ponte acetilênica.

A região aromática apresenta um conjunto de seis sinais (**b–g**) condizentes com o sistema altamente conjugado da molécula:

- Os sinais em  $\delta$  8,14 (**f**) e  $\delta$  7,73 (**g**), ambos dubletos com constante de acoplamento  $J = 8,0$  Hz, foram atribuídos aos prótons do núcleo benzotiadiazol, preservando o padrão de substituição do precursor (**2**).
- As demais blindagens entre  $\delta$  7,31 e 7,64 ppm (sinais **b**, **c**, **d** e **e**) são características dos prótons do sistema carbazol.

A evidência do sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência total do sinal em  $\delta$  2,29 ppm, referente ao hidrogênio do alcino terminal do precursor (**3**). O desaparecimento deste sinal, aliado à proporcionalidade química dos demais núcleos, corrobora a formação da ligação tripla interna e a obtenção do composto desejado. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (**4**) é apresentado na Figura 25.

**Figura 25** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (**4**).



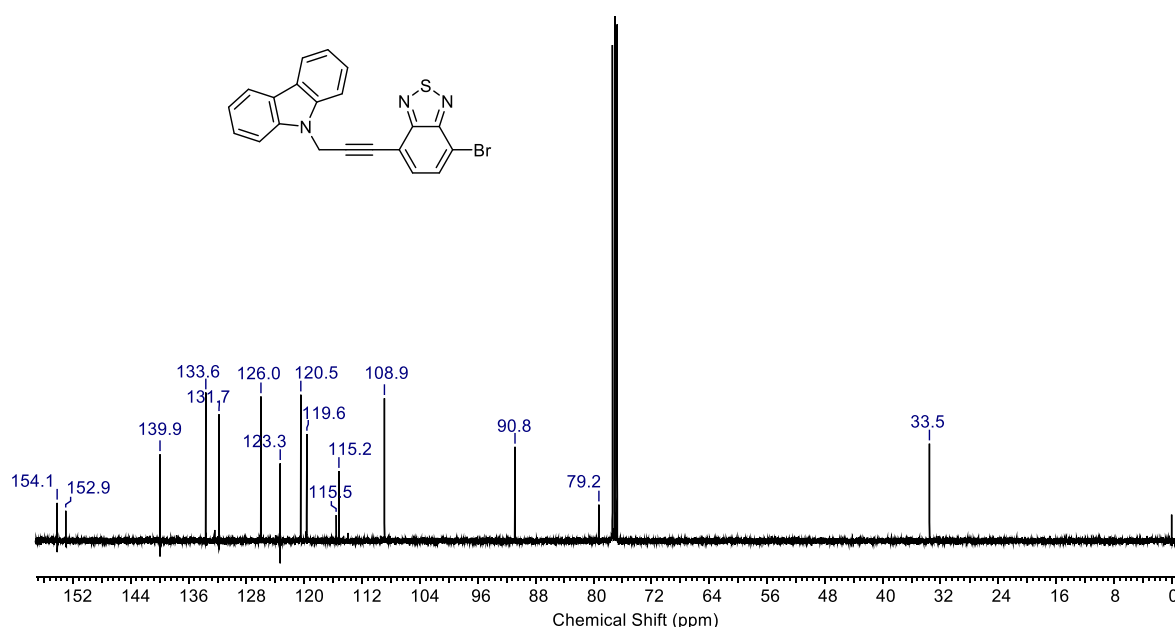
Fonte: O autor, 2026.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 26) do composto (**4**), são observados três sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula, em 33,5 ppm, referente ao carbono  $\alpha$  nitrogênio, em 79,2 ppm e 90,8 ppm, referentes aos carbonos ligados às triplas ligações.

Observa-se também outros doze sinais de deslocamentos químicos, em 108,9 ppm; 115,2 ppm; 115,5 ppm; 119,6 ppm; 120,5 ppm; 123,3 ppm; 126,0 ppm; 131,7 ppm; 133,6 ppm; 139,9 ppm; 152,9 ppm e 154,1 ppm, estes dois últimos referentes aos carbonos  $\alpha$  nitrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (2).

Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do carbono de alcino terminal, em 72,3 ppm, proveniente do composto (3). O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (4) é apresentado na Figura 26.

**Figura 26** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (4).



Fonte: O autor, 2026.

### 6.3.3 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (5)

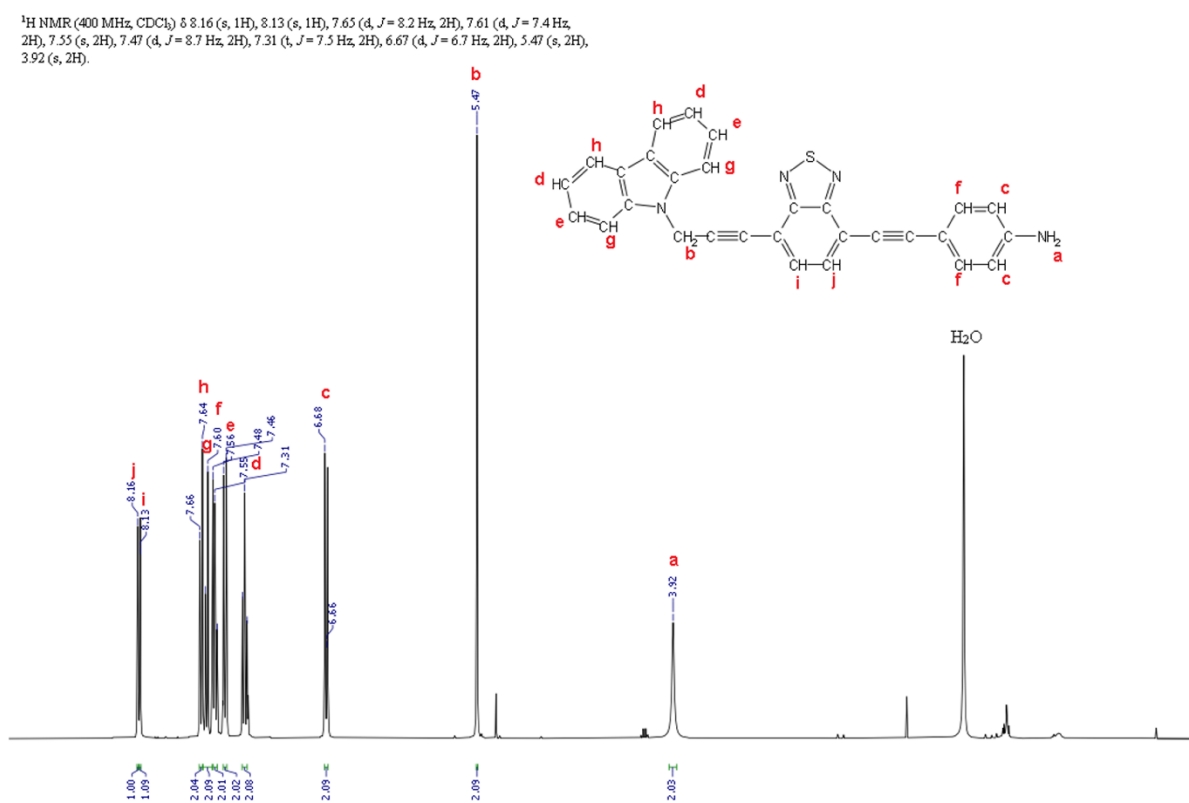
A estrutura do composto (5) foi confirmada por meio da análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), conforme apresentado na Figura 27. O sucesso do acoplamento de Sonogashira é evidenciado pela ausência do sinal em  $\delta$  2,29 ppm, característico do próton acetilênico terminal do precursor (3), indicando a formação da ligação tripla interna.

A funcionalização com o grupo  $-\text{NH}_2$  foi confirmada pelo aparecimento de um singlete em  $\delta$  3,92 ppm (a), referente aos prótons da amina primária terminal, e pela presença do sinal dos hidrogênios metilênicos em  $\delta$  5,47 ppm (b). Na região aromática, a complexidade do sistema altamente conjugado é refletida em oito sinais distintos (c–j):

- O anel fenila terminal apresenta sinais em  $\delta$  6,67 (c) e  $\delta$  7,47 (e).
- A unidade carbazol exibe seus sinais característicos entre  $\delta$  7,31 e 7,65 ppm (d, f, g, h).
- Os sinais mais desblindados em  $\delta$  8,13 (i) e  $\delta$  8,16 (j), ambos singletos, são atribuídos aos prótons do núcleo benzotiadiazol, confirmando a preservação deste acceptor na arquitetura molecular.

A consistência estequiométrica observada nas integrações dos sinais corrobora a estrutura D- $\pi$ -A proposta para o composto (5). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (5) é apresentado na Figura 27.

**Figura 27** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (5).



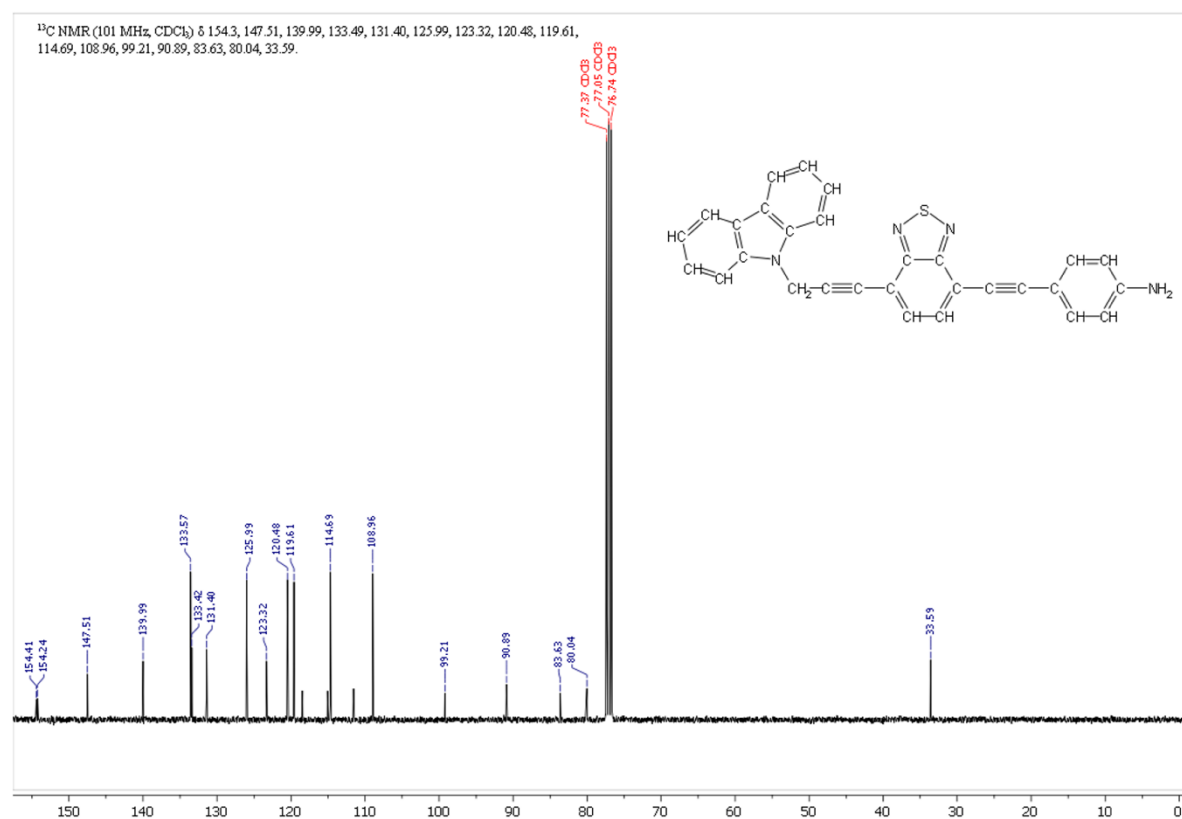
Fonte: O autor, 2026.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 28) do composto (5), são observados quatro sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula: em 33,59 ppm, referente ao carbono  $\alpha$  nitrogênio, em 80,04 ppm e 83,63 ppm, referentes aos carbonos ligados pela ligação tripla ( $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ ) proveniente do grupo lateral derivado do carbazol, e, por fim, em 90,89 ppm referente aos carbonos ligados pela ligação tripla ( $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ ) proveniente do grupo funcional lateral amino.

Observa-se também outros doze sinais de deslocamentos químicos: 99,21 ppm; 108,96 ppm; 114,69 ppm; 119,61 ppm; 120,48 ppm; 123,32 ppm; 125,99 ppm; 131,40 ppm; 133,49 ppm; 139,99 ppm; 147,51 ppm e 154,33 ppm. Este último referente aos carbonos  $\alpha$  nitrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (2), e, penúltimo referente ao carbono  $\alpha$  nitrogênio proveniente do grupo funcional lateral amino acoplado.

Outro fator importante que confirma o sucesso do acoplamento de Sonogashira é a ausência do carbono de alcino terminal, em 72,3 ppm, proveniente do composto (3). O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (5) é apresentado na Figura 28.

**Figura 28** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (5).



Fonte: O autor, 2026.

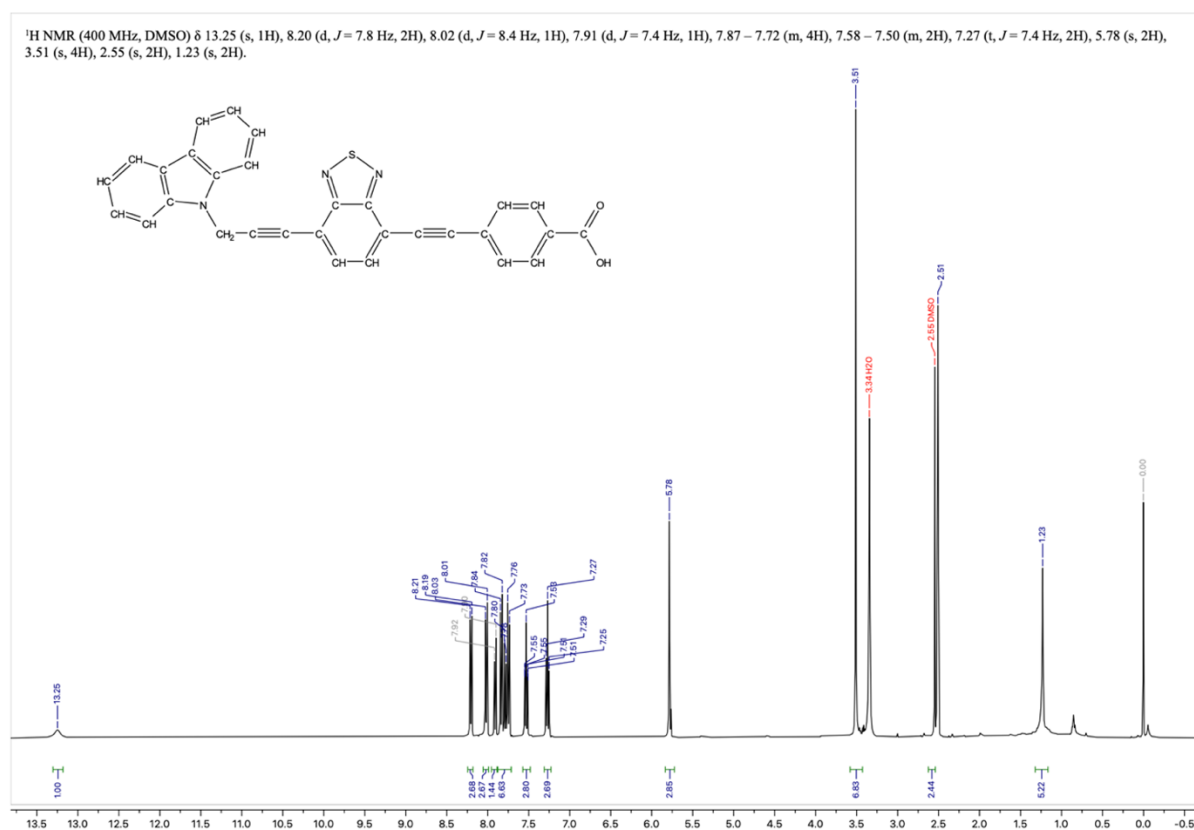
### 6.3.4 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (6)

O espectro RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{DMSO}-d$  (Figura 29) do composto (6) exibe um conjunto de sinais que corroboram o sucesso do acoplamento entre o grupo doador carbazol, o núcleo aceptor benzotiadiazol e a unidade do alcino terminal contendo o ácido carboxílico. O

sinal mais desblindado do espectro encontra-se como um singlete largo em 13,25 ppm, característico do próton da hidroxila do grupo ácido carboxílico.

Na região aromática, entre 7,20 e 8,30 ppm, observa-se o duplete em 8.20 (2H) e o tripleto em 7.27 (2H) que são característicos das posições simétricas do carbazol, e o multiplete integrando para 4H (7.86 - 7.73) e outros sinais menores cobrem os prótons restantes dos três sistemas aromáticos. Um sinal é observado em 5,78 ppm, referente aos prótons metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) que conectam o nitrogênio do carbazol à primeira ligação tripla. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (**6**) é apresentado na Figura 29.

**Figura 29** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO-d, 400 MHz) do composto (**6**).



Fonte: O autor, 2026.

### 6.3.5 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (7)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto (**7**) (Figura 30) confirma a obtenção do intermediário funcionalizado com o grupo aldeído. A evidência mais expressiva do sucesso do acoplamento de Sonogashira é o surgimento de um singlete em  $\delta$  10,06 ppm (**a**),

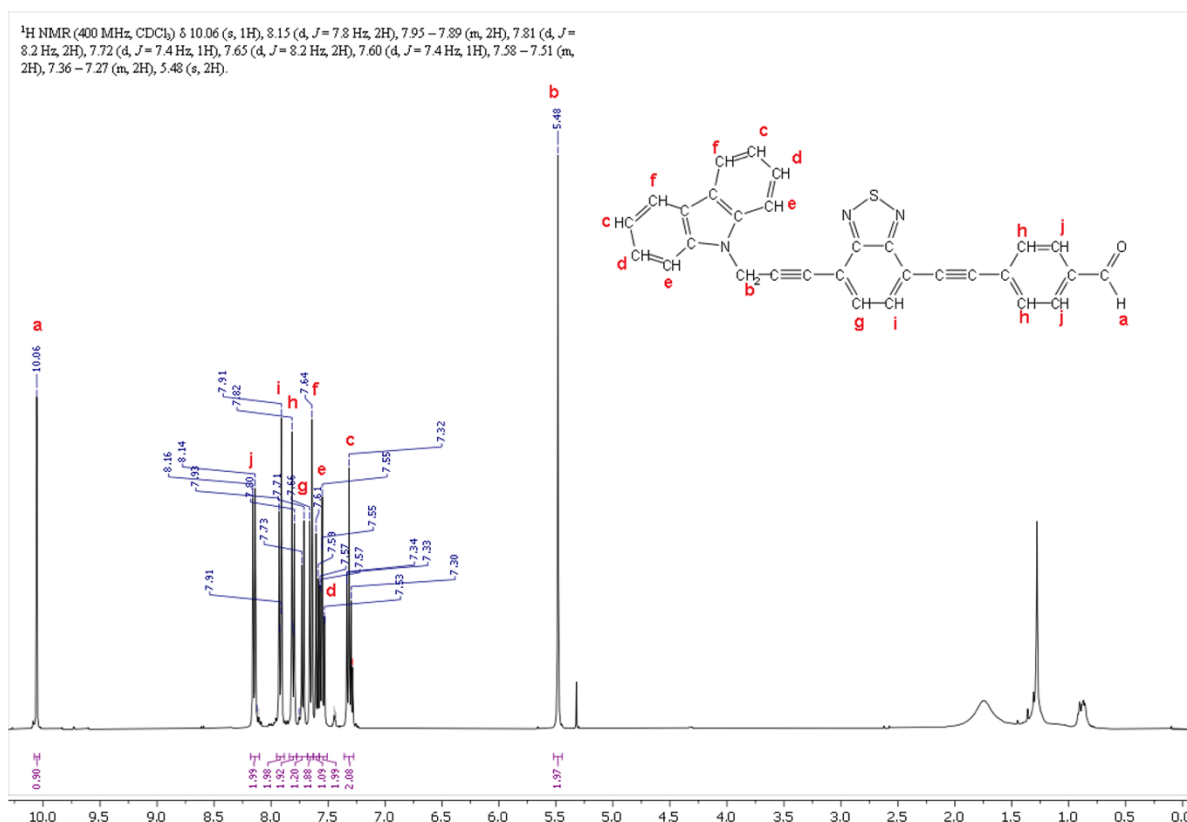
atribuído ao hidrogênio do aldeído. Este acentuado deslocamento para campo baixo é resultado direto da forte desblindagem exercida pela carbonila vizinha.

A integridade da conexão entre o doador e a ponte acetilênica é confirmada pelo singlete em  $\delta$  5,48 ppm (**b**), referente aos dois prótons metilênicos. Na região aromática, observa-se a arquitetura estendida, com oito sinais principais (**c–j**):

- Os sinais em  $\delta$  8,15 (**j**) e  $\delta$  7,95 – 7,89 (**i**) são atribuídos aos prótons do núcleo benzotiadiazol, preservando a identidade do sistema aceptor.
- A unidade fenila terminal e o sistema carbazol contribuem com multipletos e dubletos entre  $\delta$  7,30 e 7,81 ppm, apresentando integrações e multiplicidades condizentes com a estrutura proposta.

Assim como nos casos anteriores, a ausência do sinal em  $\delta$  2,29 ppm (alcino terminal) serve como prova da formação da nova ligação carbono-carbono. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (**7**) é apresentado na Figura 30.

**Figura 30** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (**7**).



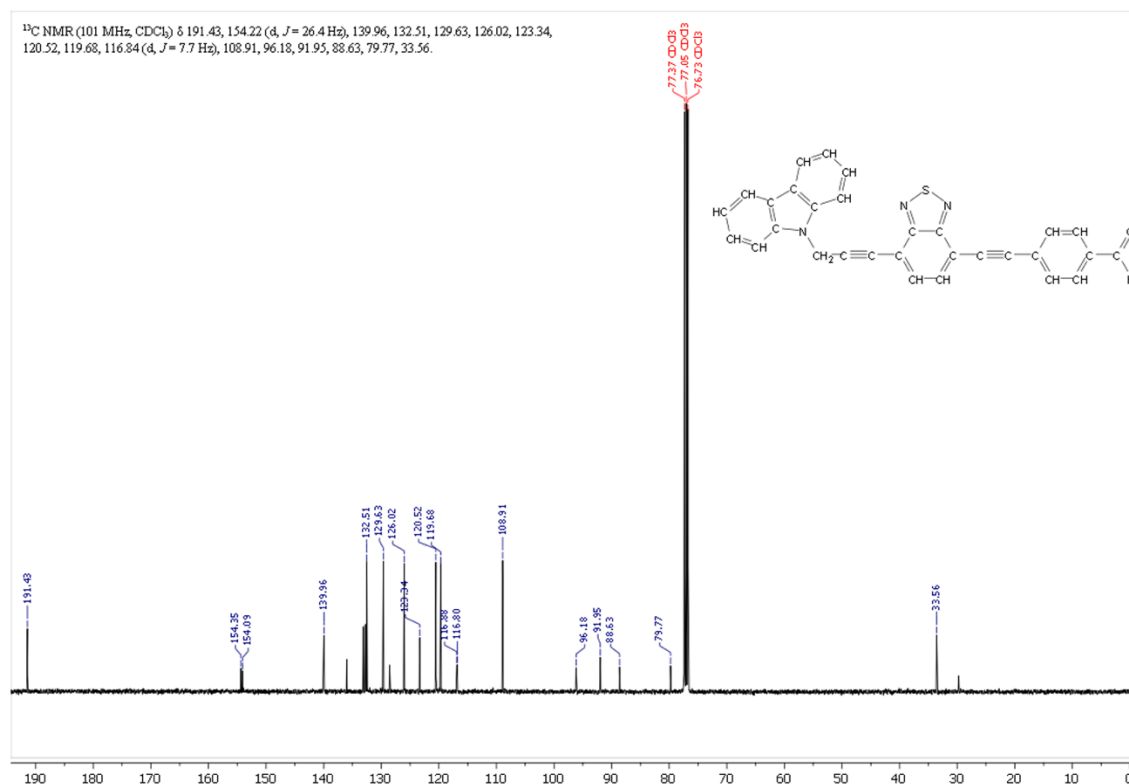
Fonte: O autor, 2026.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 31) do composto **7**, são observados quatro sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula: em 33,55 ppm, referente ao carbono  $\alpha$  nitrogênio, em 79,77 ppm e 88,63 ppm, referentes aos carbonos ligados pela ligação tripla ( $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ ) proveniente do grupo lateral derivado do carbazol, e, por fim, em 91,95 ppm referente aos carbonos ligados pela ligação tripla ( $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ ) proveniente do grupo funcional lateral aldeído.

Observa-se também outros doze sinais de deslocamentos químicos: 96,18 ppm; 108,91 ppm; 116,84 ppm; 119,68 ppm; 120,52 ppm; 123,34 ppm; 126,02 ppm; 129,63 ppm; 132,52 ppm; 139,96 ppm, 154,22 ppm e 191,43 ppm. O sinal em 154,22 ppm refere-se aos carbonos  $\alpha$  nitrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (**2**), e, o sinal em 139,96 ppm, refere-se ao carbono do anel aromático ligado à carbonila da molécula.

A evidência essencial que comprova o sucesso do acoplamento de Sonogashira é o sinal de deslocamento químico em 191,43 ppm referente ao carbono da carbonila proveniente do grupo funcional lateral aldeído acoplado. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (**7**) é apresentado na Figura 31.

**Figura 31** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (**7**).

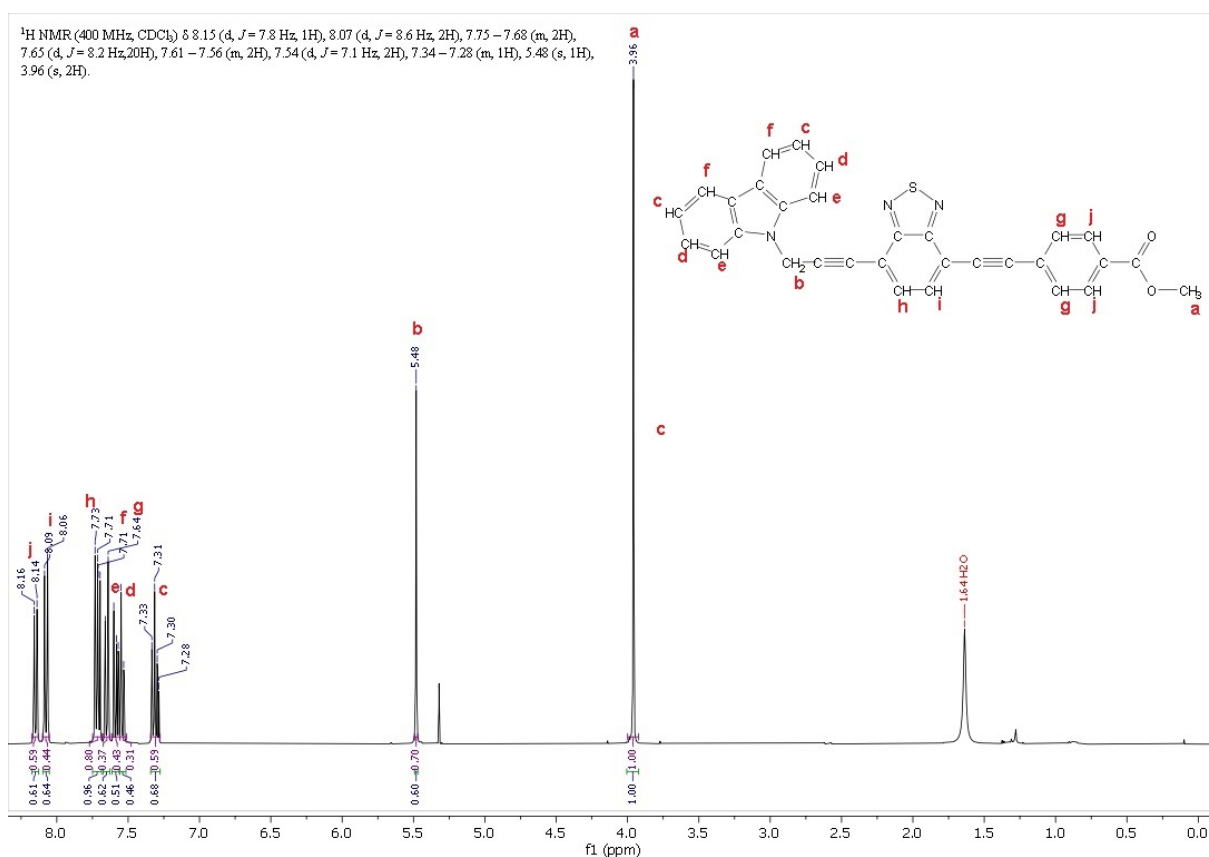


### 6.3.6 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do composto (8)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto (8) (Figura 32) confirma a obtenção do composto intermediário funcionalizado com o grupo éster. O sucesso do acoplamento de Sonogashira é evidenciado pelo surgimento de um singlete intenso em  $\delta$  3,96 ppm (a), correspondente aos três hidrogênios do éster metílico. Adicionalmente, observa-se o sinal dos hidrogênios metilênicos em  $\delta$  5,48 ppm (b), confirmando a integridade da conexão entre o carbazol e a ponte acetilênica.

Na região aromática, destaca-se o sistema de dupletos em  $\delta$  8,07 ppm (i) e  $\delta$  7,65 ppm (g), característicos do anel fenila para-substituído pelo grupo éster. Os demais sinais entre  $\delta$  7,28 e 8,15 ppm referem-se aos núcleos carbazol e benzotiadiazol, exibindo desblindagens condizentes com o sistema D- $\pi$ -A altamente conjugado. A consistência estequiométrica das integrações e a ausência do sinal do alcino terminal em  $\delta$  2,29 ppm confirmam a pureza e a estrutura do produto final. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (8) é apresentado na Figura 32.

**Figura 32** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (8).

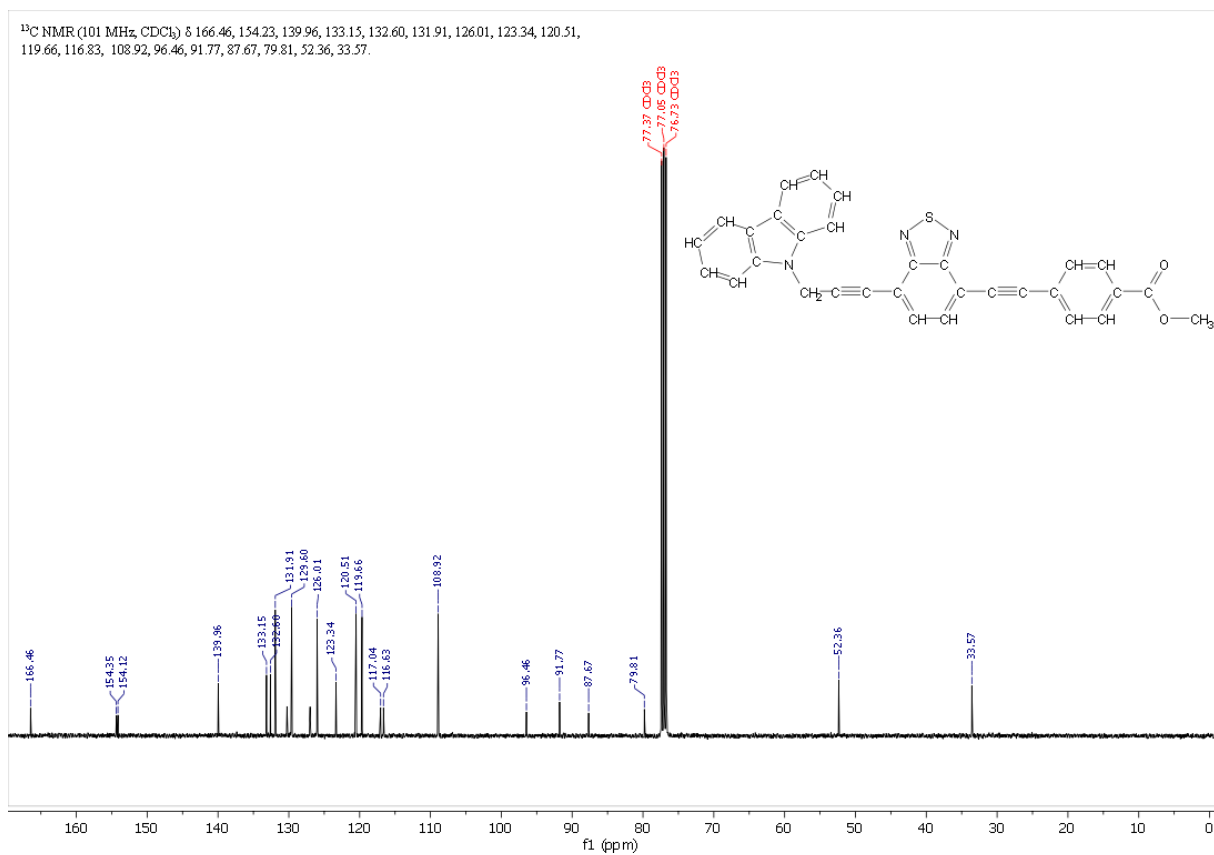


Fonte: O autor, 2026.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 33) do composto (**8**), são observados cinco sinais de deslocamentos químicos pertencentes aos carbonos alifáticos da molécula: em 33,55 ppm, referente ao carbono  $\alpha$  nitrogênio, em 52,36 ppm referente ao carbono terminal proveniente do grupo funcional lateral éster, em 79,81 ppm e 87,67 ppm, referentes aos carbonos ligados pela ligação tripla ( $\sigma$ - $\pi$ - $\pi$ ) proveniente do grupo lateral derivado do carbazol, e, por fim, em 91,77 ppm referente aos carbonos da ligação tripla ( $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) proveniente do grupo funcional lateral éster.

Observa-se também outros treze sinais de deslocamentos químicos: 96,46 ppm; 108,92 ppm; 116,83 ppm; 119,66 ppm; 120,51 ppm; 123,34 ppm; 126,01 ppm; 131,91 ppm; 132,60 ppm; 133,15 ppm; 139,96 ppm; 154,23 ppm e 166,46 ppm. Este último sinal (166,46 ppm) referente ao carbono da carbonila da molécula, proveniente do grupo funcional lateral éster. E o penúltimo sinal (154,23 ppm), refere-se aos carbonos  $\alpha$  nitrogênios equivalentes ao sistema aromático do reagente precursor composto (**2**).

Uma das confirmações mais importantes de formação da molécula confere na presença dos sinais de deslocamento químico em 52,36 ppm e 166,46 ppm, referentes aos carbonos provenientes do grupo funcional lateral éster, que comprovam o sucesso do acoplamento de Sonogashira. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (**8**) é apresentado na Figura 33.

**Figura 33** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto (**8**).

Fonte: O autor, 2026.

## 6.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS DERIVADOS DE BTB

As propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados à base de BTB, carbazol, amina, ácido carboxílico, aldeído e éster foram investigadas por meio de espectroscopias de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência em solução  $10^{-5}$  mol/L. A absorvância dos quatro compostos foi registrada em quatro solventes com diferentes polaridades: dioxano, diclorometano (DCM), metanol (MeOH) e acetonitrila (ACN). Os dados pertinentes a essas investigações estão apresentados na Tabela 1. A Figura 34 exibe os espectros de UV-Vis dos BTBs (**5**, **6**, **7** e **8**), nos quais foram observados máximos de absorção situados entre 388 e 437 nm. O composto **5** apresenta o maior  $\lambda_{\text{abs}}$  (431–437 nm), refletindo a forte capacidade de doação eletrônica do grupo  $-\text{NH}_2$ , o qual reduz de forma mais eficaz o *bandgap* ( $E_{\text{gap}}^{\text{opt}} = 2,45$  eV). Nos derivados (**6**, **7** e **8**), os valores de  $\lambda_{\text{abs}}$  são menores e muito próximos, indicando um impacto similar na transferência de carga intramolecular (ICT). A absorção em torno de 300 nm é atribuída ao grupamento carbazol. As variações na polaridade do solvente proporcionaram um deslocamento solvatocrômico de 6 nm, sem uma dependência clara em relação à polaridade do meio, o que indica uma transferência de carga quase ausente no estado fundamental.

Adicionalmente, as forças do oscilador ( $f_e$ ) e as constantes da taxa radiativa ( $k_e^0$ ) foram obtidas por meio das relações de Strickler-Berg (Equações 8 e 9). (Strickler; Berg, 1962). Além disso, utilizou-se ( $k_e^0$ ) para determinar o tempo de vida radiativo ( $\tau_0$ ), definido como  $1/k_e^0$ .

$$f_e \approx 4.3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu}. \quad (8)$$

$$k_e^0 \approx 2.88 \times 10^{-9} \bar{\nu}_0^2. \quad (9)$$

Utilizando a Equação 8, foram determinados os valores de  $f_e$  (0,24–0,68), os quais indicaram transições eletrônicas altamente prováveis. Além disso, os valores do coeficiente de extinção molar ( $\sim 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) obtidos pela Lei de Beer-Lambert e de  $k_e^0$  ( $\sim 10^8$  s<sup>-1</sup>) indicaram transições eletrônicas permitidas por spin e por simetria, que podem ser relacionadas a transições  $^1\pi \rightarrow \pi^*$ .

O valor comparável da constante de tempo de vida radiativo ( $\sim 10^{-9}$  s) também indicou que as absorções observadas povoavam o mesmo estado excitado. Os espectros de emissão de fluorescência foram adquiridos a partir dos máximos de absorção nos comprimentos de onda de excitação. Os espectros de emissão em diferentes solventes orgânicos são apresentados na Figura 35, e os dados pertinentes estão resumidos na Tabela 1.

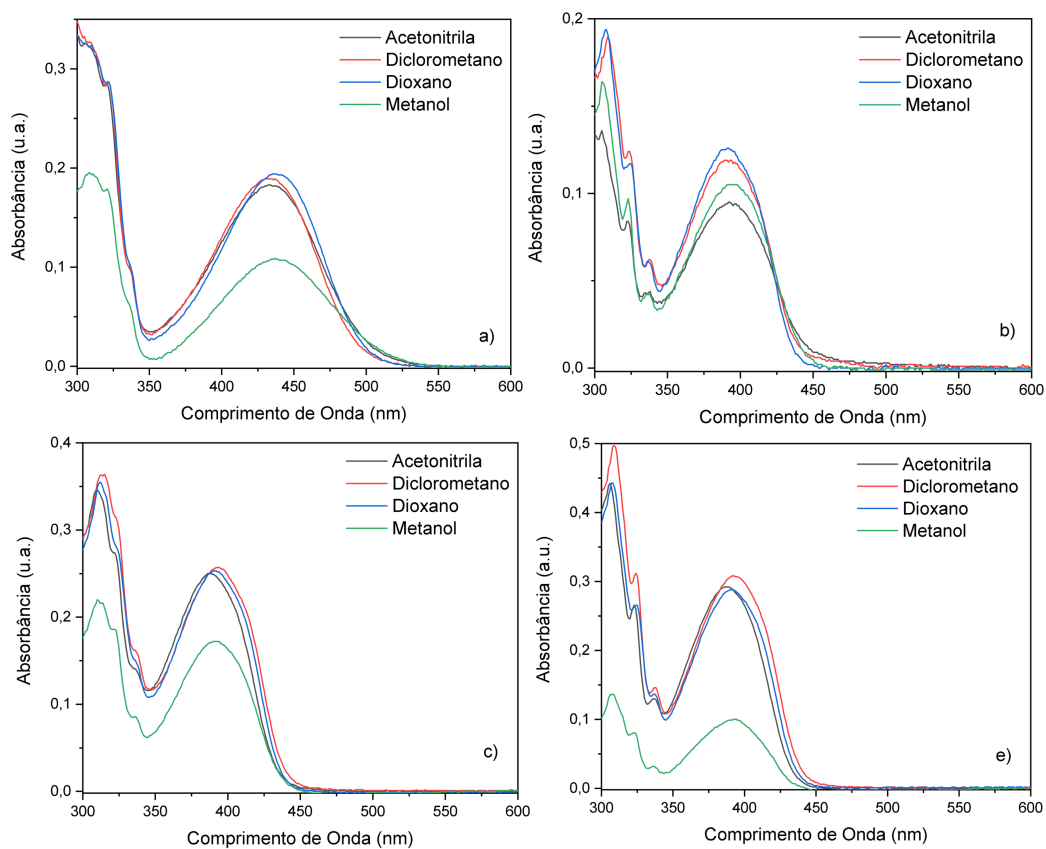
Apesar da presença da unidade carbazol nas estruturas dos **BTDs**, não foi observada evidência de sua emissão nos comprimentos de onda de excitação utilizados (Zhang, Zhou e Zhang, 2012). Constatou-se que os compostos estudados exibiram emissão de fluorescência, com uma banda deslocada para o azul-verde em aproximadamente 457–504 nm para (**6–8**), e uma banda deslocada para o vermelho em aproximadamente 501–574 nm para (**5**). O maior deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda_{ST}$ ) foi observado em diclorometano (143 nm) para o composto **5**, indicando a maior diferença de momento de dipolo entre os estados  $S_0$  e  $S_1$  entre todos os compostos, ou seja, o caráter ICT mais acentuado. Este elevado deslocamento indica uma reorganização estrutural significativa no estado excitado, típica de uma separação de carga (ICT) eficiente antes da injeção de elétrons.

Para os compostos **6**, **7** e **8**, o metanol induz o maior deslocamento batocrômico em  $\lambda_{em}$  (483–504 nm), enquanto os solventes menos polares apresentam  $\lambda_{em}$  em comprimentos de onda menores (457–473 nm). Estes compostos **6**, **7** e **8** exibem o clássico solvatocromismo positivo (batocrômico) esperado para sistemas ICT, visto que  $\lambda_{em}$  aumenta com a polaridade (DCM  $\rightarrow$  MeOH). O  $\lambda_{em}$  de **6** desloca-se de 464 nm (DCM) para 504 nm (MeOH), o maior deslocamento batocrômico entre os outros derivados (**7** e **8**), sugerindo que o grupo –COOH interage fortemente via ligações de hidrogênio com o metanol, estabilizando o estado excitado de ICT de forma mais significativa que os grupos –CHO ou –COOR.

A variação estrutural dos compostos exerceu influência significativa no comportamento do estado fundamental, conforme avaliado pelos parâmetros indicados na Tabela 1. O composto **5** possui um menor *gap* de energia (deslocamento batocrômico de ~40 nm) no estado fundamental, devido à presença de um substituinte mais forte (amina). O forte caráter doador de elétrons da amina estabiliza o estado excitado devido ao aumento da ICT. Os valores de  $\epsilon$  também confirmaram a sensibilidade às mudanças no grupo terminal. O elevado  $\epsilon$  observado para o composto **8** é consistente com a presença de um forte grupo terminal aceptor de elétrons (éster).

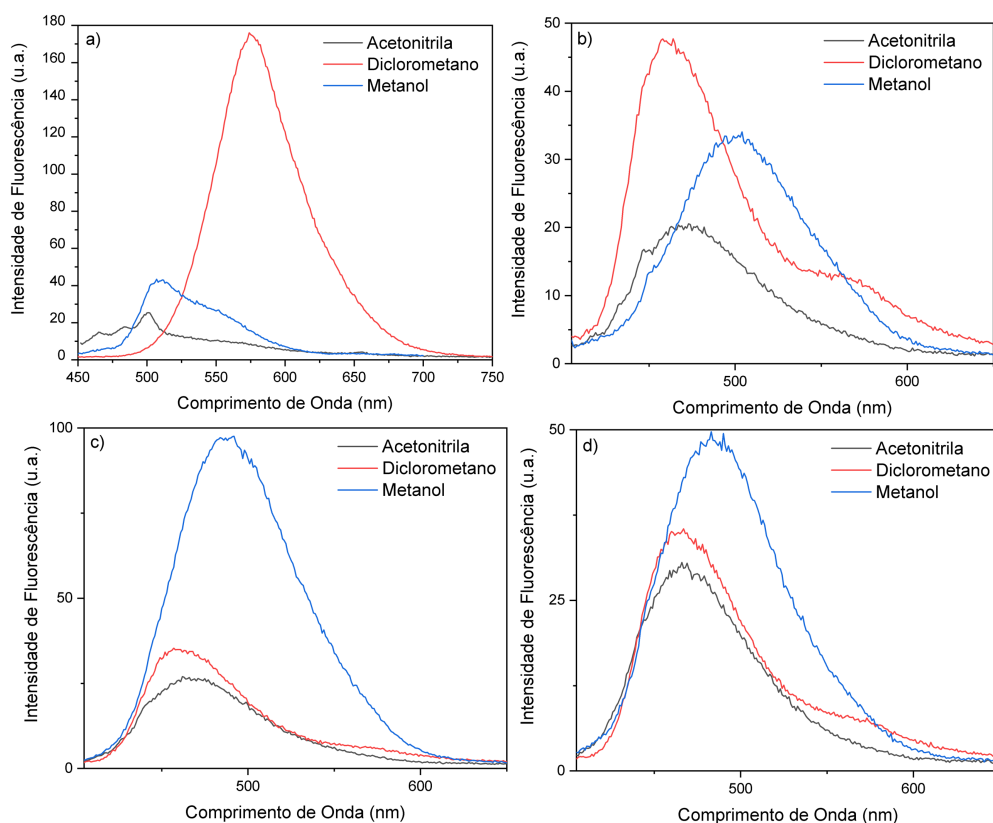
Os espectros de absorção UV-Vis e de emissão de fluorescência em estado estacionário dos compostos **5–8** em solução estão ilustrados nas Figuras 34 e 35, respectivamente, com os parâmetros fotofísicos compilados na Tabela 1.

**Figura 34** – Espectros de absorção UV-Vis, em solução dos compostos (a) **5**, (b) **6**, (c) **7** e (d) **8** em diferentes solventes orgânicos [ $\sim 10^{-5}$  mol/L].



Fonte: O autor, 2026.

**Figura 35** – Espectros de emissão de fluorescência em estado estacionário em solução dos compostos (a) **5**, (b) **6**, (c) **7** e (d) **8** em diferentes solventes orgânicos [ $\sim 10^{-5}$  mol/L].



Fonte: O autor, 2026.

**Tabela 1** – Dados fotofísicos dos compostos **5**, **6**, **7** e **8**, onde  $\lambda_{\text{abs}}$  é o comprimento de onda do máximo de absorção (nm),  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar ( $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $f_e$  é a força do oscilador,  $k_e^0$  é a constante da taxa radiativa ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) e  $\tau^0$  é o tempo de vida radiativo (ns).

Composto	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}$	$\epsilon$	$f_e$	$k_e^0$	$\tau^0$	$\lambda_{\text{em}}$	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
<b>5</b>	1,4-Dioxano	435	1,70	0,51	-	-	-	-
	Diclorometano	431	1,66	0,49	2,18	4,59	574	143
	Metanol	437	0,96	0,27	0,82	12,20	507	70
	Acetonitrila	432	1,61	0,47	1,42	7,04	501	69
<b>6</b>	1,4-Dioxano	392	1,09	0,30	-	-	-	-
	Diclorometano	390	1,03	0,31	0,90	11,11	464	74
	Metanol	393	0,91	0,27	0,81	12,35	504	111
	Acetonitrila	392	0,82	0,27	0,73	13,70	473	81
<b>7</b>	1,4-Dioxano	392	2,24	0,55	-	-	-	-
	Diclorometano	393	2,27	0,57	1,61	6,21	457	64
	Metanol	394	1,52	0,42	1,15	8,70	483	91
	Acetonitrila	388	2,21	0,54	1,39	7,19	462	74
<b>8</b>	1,4-Dioxano	391	2,50	0,64	-	-	-	-
	Diclorometano	392	2,68	0,68	2,00	5,00	467	75
	Metanol	394	0,88	0,24	0,66	15,15	483	89
	Acetonitrila	388	2,54	0,63	1,63	6,13	464	76

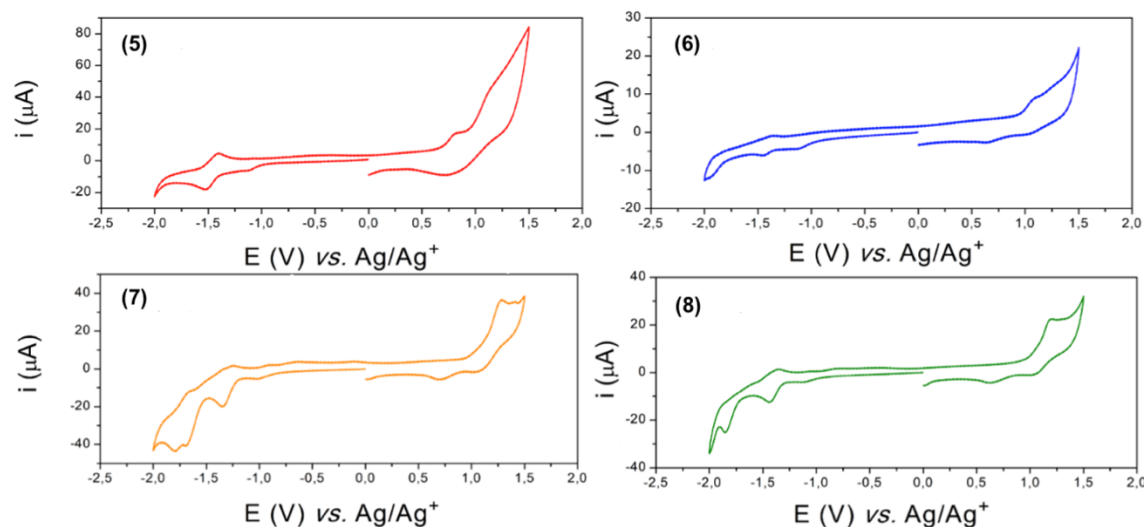
## 6.5 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E ESPECTROELETROQUÍMICAS DOS DERIVADOS DE BTB

A caracterização eletroquímica dos compostos BTB foi realizada com medidas de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e electroeletroquímica. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potencial de -2,0 a 1,5 V versus Ag/Ag<sup>+</sup> (0,01 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> em acetonitrila).

Como mostrado nos voltamogramas relacionados aos diferentes compostos, apresentados na Figura 36, esses compostos apresentam reações características de transferência de elétrons baseadas no centro benzotiadiazol e grupo carbazol (Karon e Lapkowski, 2015; Shi et al., 2012).

O composto **5** apresenta dois processos de oxidação irreversíveis, sob as condições experimentais analisadas. O primeiro processo apresenta um potencial de início (*onset*) em 0,68 V versus Ag/Ag<sup>+</sup>, sendo atribuído à formação do cátion-radical da unidade carbazol via transferência de um elétron (Shi, 2012). O segundo processo oxidativo, em potenciais mais anódicos, sugere a oxidação de segmentos complementares da estrutura conjugada. Na região catódica, embora não se observe reversibilidade eletroquímica (ausência de pico anódico correspondente na varredura reversa), é nitidamente observado um processo de redução (injeção de carga) caracterizado por uma densidade de corrente negativa com início em -1,40 V versus Ag/Ag<sup>+</sup>. Este comportamento é atribuído à redução do núcleo benzotiadiazola, gerando um radical-ânion que, sob estas condições, demonstra instabilidade química ou cinética. Um comportamento eletroquímico similar é observado para os compostos **6**, **7** e **8**, apresentando apenas pequenos deslocamentos de potencial associados aos efeitos eletrônicos dos substituintes.

**Figura 36** – Voltamogramas cíclicos para **5**, **6**, **7** e **8** em  $100 \text{ mV s}^{-1}$  de velocidades de varredura usando  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{TBAPF}_6$  em diclorometano desaerado como eletrólito de suporte.



Fonte: O autor, 2026.

Os processos de redução e oxidação observados nos voltamogramas (Figura 36) estão relacionados a injeção de elétrons e lacunas em HOMO e LUMO, respectivamente. Dessa forma, a partir dos potenciais de início (*onset*), foi possível determinar as energias de HOMO e LUMO de cada composto, e conseqüentemente calcular o *bandgap* eletroquímico das amostras analisadas. Os resultados obtidos das análises eletroquímicas e os parâmetros eletroquímicos estimados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Propriedades eletroquímicas dos compostos **5**, **6**, **7** e **8**, e energias orbitais moleculares, onde  $E_{\text{ox}}$  é o potencial de pico de oxidação  $E_{\text{red}}$  é o potencial de pico da redução,  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$  são energias HOMO e LUMO, respectivamente,  $E_{\text{gap}}^{\text{ele}}$  é o *bandgap* eletroquímico e  $E_{\text{gap}}^{\text{opt}}$  é o *bandgap* óptico.

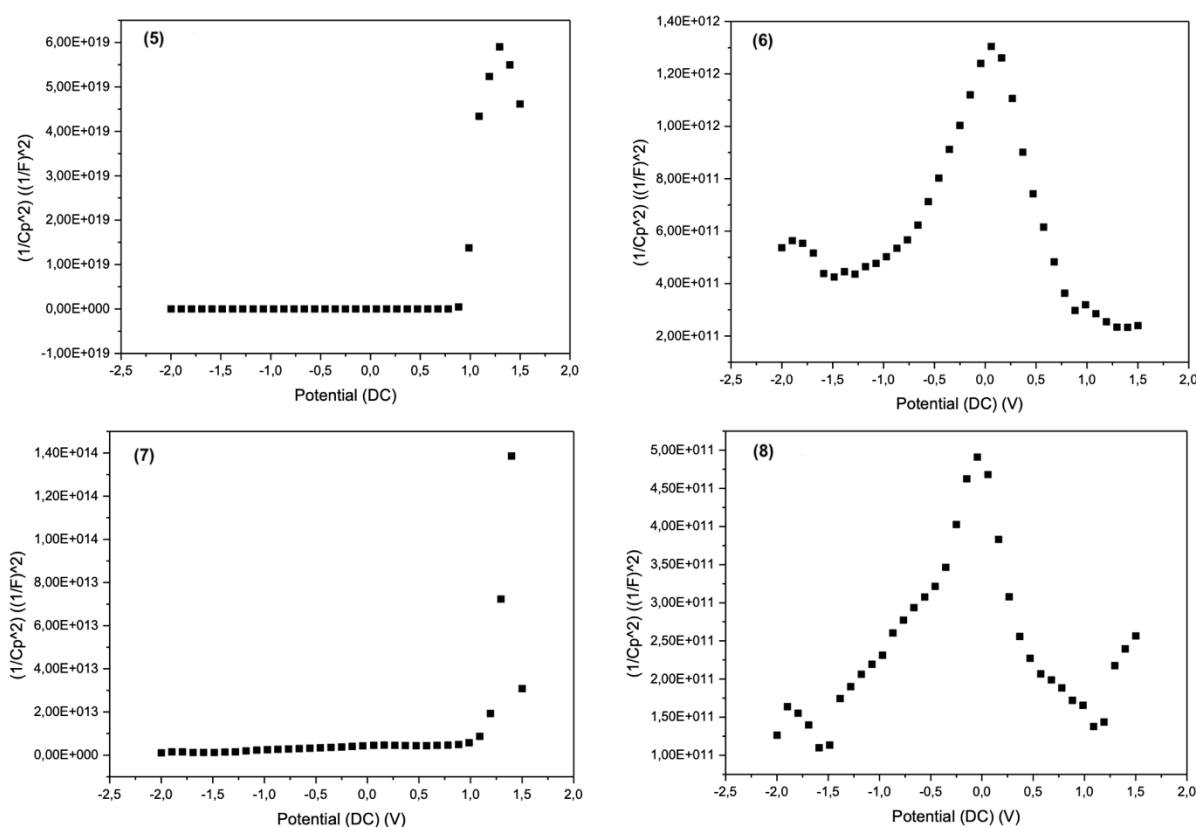
Parâmetros	Compostos			
	5	6	7	8
$E_{\text{ox}}$ (V) <sup>a</sup>	0,82	1,09	1,27	1,18
$E_{\text{red}}$ (V) <sup>a</sup>	-1,53	-1,45	-1,34	-1,44
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5,32	-5,59	-5,77	-5,68
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2,97	-3,05	-3,16	-3,06
$E_{\text{gap}}^{\text{ele}}$ (eV)	2,35	2,54	2,61	2,62
$\lambda_{\text{onset}}$	505,3	441,6	448,3	449,6

$E_{gap}^{opt}$ (eV)	2,45	2,81	2,77	2,76
----------------------	------	------	------	------

<sup>a</sup>E versus Ag/Ag<sup>+</sup>

Análises de Mott-Schottky foram empregadas para examinar as propriedades semicondutoras de eletrodos de carbono vítreo modificado com filme dos derivados **BTDs**. A partir da lei de Mott-Schottky, através da inclinação da curva é possível identificar o tipo de portador presente na amostra (Tabela 3), sendo uma inclinação positiva caracteriza um semicondutor do tipo n, e uma inclinação negativa um semicondutor do tipo p (Karazehir, Ates e Sarac, 2015). Com base nisso, as curvas descritas na Figura 37, descrevem as medidas obtidas através dos gráficos de Mott-Schottky para cada eletrodo modificado com o filme do composto.

**Figura 37** – Gráficos de Mott-Schottky para os filmes de (5, 6, 7 e 8) sobre carbono vítreo em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor, 2026.

Os compostos **5** e **7** apresentaram principalmente uma inclinação positiva, indicando predominância de semicondutores do tipo n, contudo há uma pequena inclinação negativa em potencial mais elevados. Enquanto as amostras de (**6** e **8**) apresentam inclinação positiva e

negativa, indicando também, a presença de semicondutores do tipo p, uma vez que as moléculas estudadas são compostas por unidades doadoras e aceptores de elétrons. Além disso, os semicondutores do tipo n são transportadores de elétrons e os semicondutores do tipo p, são transportadores de elétrons e lacunas, e a combinação de semicondutores do tipo n e p é frequentemente usada para criar uma junção p-n (Kagatkar, Sunil e Kekuda, 2022). A Tabela 3 apresenta os parâmetros dos filmes de semicondutores a base de BTDS (5-8).

**Tabela 3** – Parâmetros dos filmes de semicondutores a base de BTDS em  $KCl\ 0,1\ mol\ L^{-1}$  como eletrólito.

Parâmetros	Compostos			
	5	6	7	8
Tipo de portador de carga	n e p	n e p	n e p	n e p
Potencial da Banda plana ( $E_{FB}$ ) (V)	0,87	-1,24	1,16	-0,96

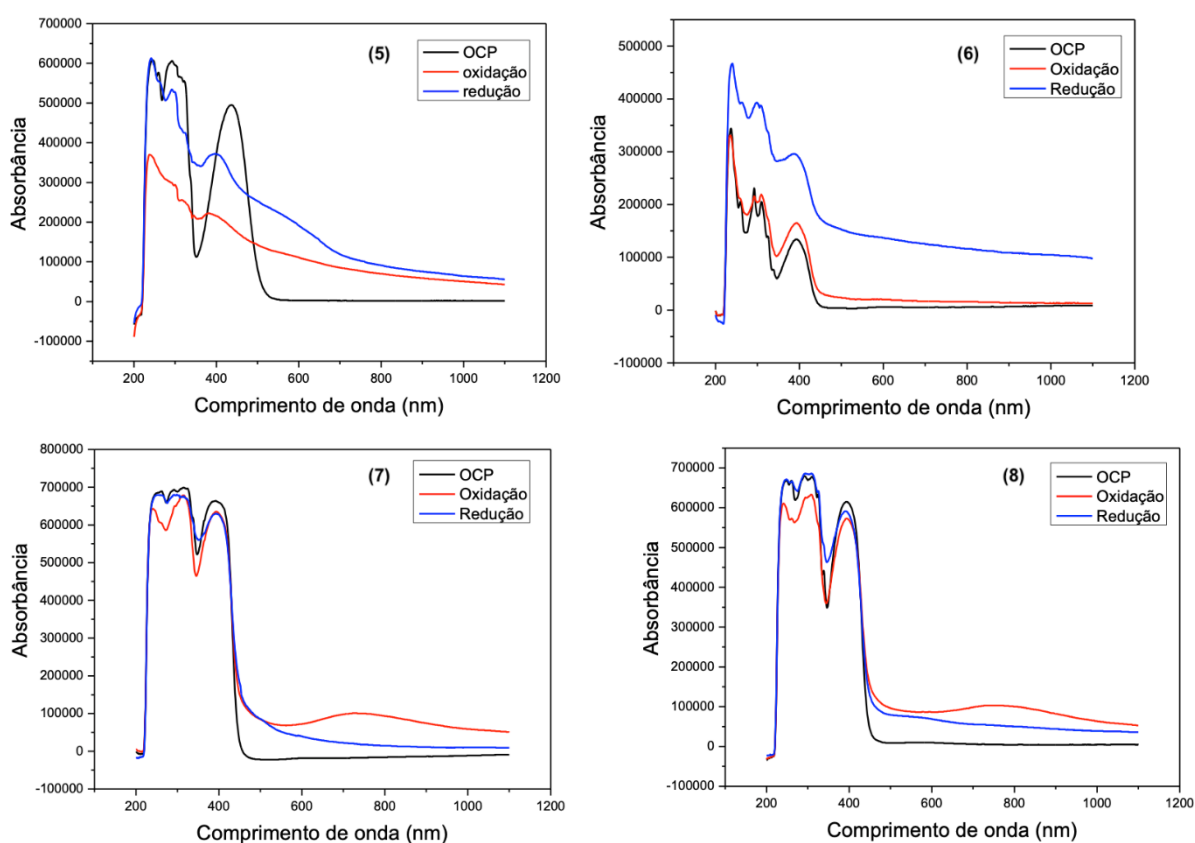
Os potenciais redox no eletrólito, quanto à posição das bordas da banda, são convenientemente expressos pelo potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), que representa o potencial necessário para aplicar ao semicondutor a fim de reduzir a curvatura da banda a zero (Karazehir, Ates e Sarac, 2015). O  $E_{FB}$  do eletrodo modificado desloca-se em direção ao potencial positivo para (5, 8, 5 e 7), respectivamente. O aumento da  $E_{FB}$  auxilia na transferência de portadores de carga na interface (Karazehir, Ates e Sarac, 2015).

Como mostrado na Figura 38, no estado neutro (potencial de circuito aberto), os derivados de BTDS revelam duas bandas de absorção. Os compostos 5, 6, 7 e 8 exibem bandas de absorção de alta energia (abaixo 350 nm) decorrentes da transição  $\pi-\pi^*$  da fração carbazol, enquanto as amplas bandas de energia mais baixas centradas em torno de 350-500 nm são atribuídas à transferência de carga intramolecular entre as unidades carbazol como doadores de elétrons a unidade benzotiadiazol como acceptor de elétrons (Kim et al., 2011; Shi et al., 2012). Sob aplicação de potencial as soluções mostram mudança espectral após a oxidação e redução eletroquímica. Para a solução do composto 5, à medida que o potencial de trabalho aumenta (oxidação), ocorre uma diminuição da absorbância e deslocamento para a menores comprimentos de onda da banda em 437 nm, ocorre também a diminuição das bandas referentes ao carbazol na região de 220 nm a 350 nm. Enquanto, à medida que o potencial de trabalho diminui (redução), ocorre o aumento gradual da absorbância de todas as bandas mencionadas. Para a solução do composto 6, à medida que o potencial de trabalho aumenta, ocorre o aumento

da absorvância da banda em 393 nm, o mesmo comportamento foi observado durante a redução eletroquímica da solução. Para a solução do composto **7**, à medida que o potencial de trabalho aumenta, ocorre uma leve diminuição da absorvância da banda em 392 nm, acompanhado do surgimento de uma banda alargada em 731 nm. Com a redução eletroquímica da solução, ocorre o desaparecimento da banda nova enquanto as bandas em 220 nm a 350 nm retornam aos seus valores iniciais de absorvância. Para a solução do composto **8**, à medida que o potencial de trabalho aumenta, ocorre a diminuição da absorvância da banda em 392 nm e das bandas referentes ao carbazol, acompanhado do surgimento de uma banda alargada em 759 nm. De forma similar ao BTB 6, a redução eletroquímica da solução leva ao desaparecimento da banda alargada e o retorno das bandas em 220 nm a 350 nm a suas absorvâncias originais.

Espectros registrados em diferentes potenciais, indicam a fração da molécula predominantes no comportamento eletroquímico. A diminuição nas bandas do composto neutro pode ser associada ao envolvimento da unidade molecular no processo de formação do cátion radical, assim como o aparecimento de novas bandas indicando a formação de derivados devido a reação de cátions radicais, enquanto o aumento nas bandas pode indicar um aumento nas interações  $\pi$ - $\pi$ .

**Figura 38** – Espectros de absorção UV-Vis obtidos por espectroeletrólise para os compostos **5–8**, em diclorometano com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio. A curva preta representa o estado neutro da molécula no potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*). As curvas vermelha e azul representam as mudanças espectrais sob potenciais de oxidação e redução, respectivamente.



Fonte: O autor, 2026.

## 6.6 DESEMPENHO FOTOVOLTAICO

Os corantes BTDs (**5–8**) foram testados em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) utilizando filmes finos de TiO<sub>2</sub> mesoporoso. O desempenho fotovoltaico das células foi determinado a partir das curvas de densidade de corrente em função do potencial (J – V) sob iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> (AM 1.5G). A Figura 39 apresenta as curvas J – V para os quatro dispositivos, cujos dados estão sumarizados na Tabela 4. A eficiência de conversão de energia (PCE) e o fator de preenchimento (FF) foram calculados utilizando as Equações (6) e (10), respectivamente, de acordo com a metodologia padrão descrita na literatura (Juan Bisquert, 2017).

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$PCE (\%) = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Eq. (10)}$$

O corante **5** apresentou o melhor desempenho fotovoltaico em todos os parâmetros comparado aos demais corantes testados (**6**, **7** e **8**). Este composto exibiu a maior tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>) (0,62 V), indicando o maior potencial fotogerado. Além disso, apresentou a maior densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>sc</sub>) (3,31 mA/cm<sup>2</sup>), o que significa uma geração de corrente significativamente superior sob iluminação. O corante **5** também obteve o melhor fator de preenchimento (FF) (0,68), refletindo a melhor qualidade da curva J – V e, conseqüentemente, a maior eficiência de conversão de energia (PCE) (1,50%).

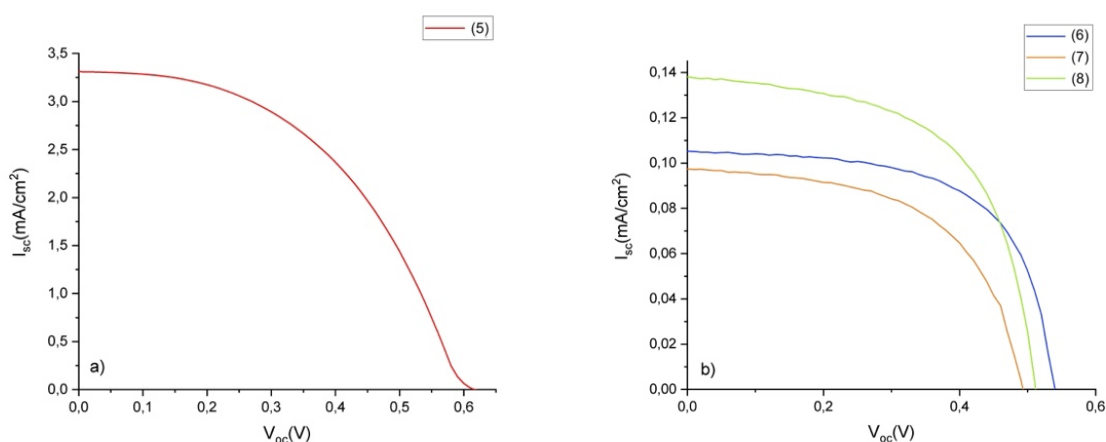
Do ponto de vista eletrônico, o corante **5** possui o E<sub>HOMO</sub> mais elevado (menos estável) e o E<sub>OX</sub> mais baixo, o que facilita a regeneração pelo eletrólito. O desempenho superior deste corante sugere que o grupo amina facilitou uma transferência de carga intramolecular (ICT) mais eficiente e/ou que o seu modo de ancoragem ao TiO<sub>2</sub> é mais eficaz para a injeção de elétrons neste sistema específico.

Para avaliar a compatibilidade energética dos componentes do dispositivo, foi construído um diagrama de níveis de energia (Figura 40) utilizando os valores de HOMO e LUMO obtidos por eletroquímica (Tabela 2). Observa-se que todos os derivados BTD (**5–8**) possuem níveis LUMO situados em energias superiores à banda de condução do TiO<sub>2</sub>, garantindo a força motriz necessária para a injeção de elétrons. Simultaneamente, os níveis

HOMO encontram-se em patamares mais profundos em relação ao par redox  $I^-/I_3^-$ , permitindo a regeneração eficiente do corante oxidado. Especificamente para o composto **5**, o maior  $V_{oc}$  observado correlaciona-se com o melhor alinhamento energético e a menor perda por recombinação na interface.

Em contrapartida, os corantes **6**, **7** e **8** apresentaram eficiências muito baixas (0,03% a 0,04%), atribuídas principalmente aos seus reduzidos valores de  $J_{sc}$ . Nessas estruturas, o grupo ácido carboxílico e o aldeído podem ter causado uma ancoragem deficiente ou uma forte agregação molecular na superfície do  $TiO_2$ . A agregação molecular bloqueia o acesso ao eletrólito e impede a injeção eficiente de elétrons no semiconductor.

**Figura 39** – Desempenho fotovoltaico de dispositivos fabricados com BTDs (a) **5** e (b) **6-8**, curva J – V sob iluminação AM 1.5G.



Fonte: O autor, 2026.

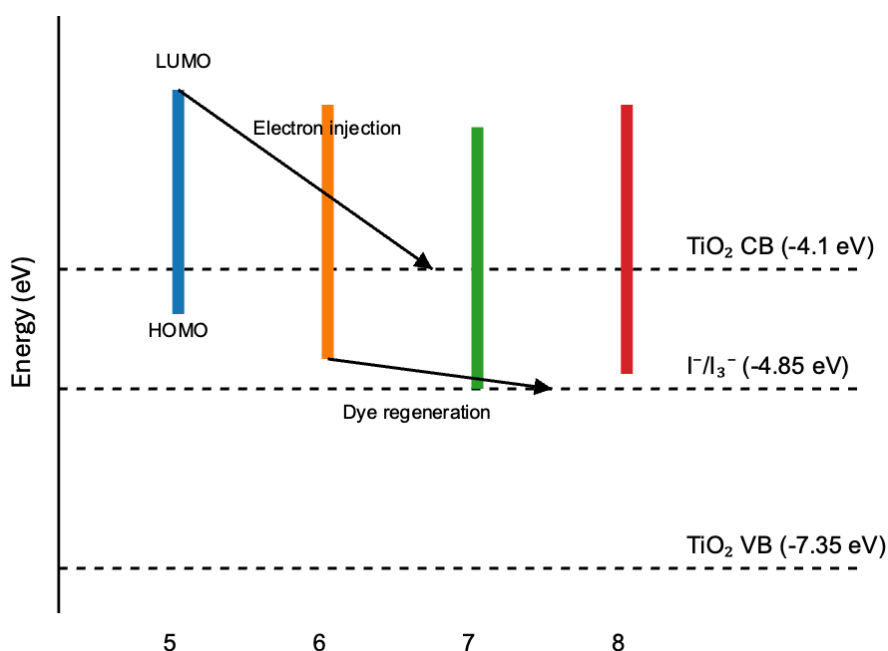
**Tabela 4** – Resumo dos dados de desempenho fotovoltaico para BTDs (**5-8**) sob iluminação AM 1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>).

Corante	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
<b>5</b>	0,62	3,31	0,68	1,50
<b>6</b>	0,54	0,11	0,62	0,04
<b>7</b>	0,50	0,10	0,57	0,03
<b>8</b>	0,51	0,14	0,59	0,04

Autores como Mishra (2009) e Ooyama (2012) discutem que o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  descontrolado reduz drasticamente a fotocorrente ( $J_{sc}$ ), invalidando a vantagem teórica da ancoragem ácida se não houver grupos substituintes hidrofóbicos ou volumosos para atuar

como barreiras estéricas. Diferente do que é reportado para corantes orgânicos de alta eficiência, as estruturas **6**, **7** e **8** não possuem grupos alquílicos volumosos que atuem como barreiras estéricas. Aliado ao fato de não terem sido utilizados aditivos de co-adsorção durante a preparação dos fotoânodos, este cenário pode ter favorecido a agregação molecular na superfície do TiO<sub>2</sub>. Justificando assim, os reduzidos valores de J<sub>sc</sub> observados, uma vez que a agregação promove caminhos de desativação não-radiativa (quenching) e dificulta a penetração do eletrólito para a regeneração do corante.

**Figura 40** – Diagrama de níveis de energia dos derivados BTD (**5–8**) obtidos a partir dos valores de HOMO e LUMO determinados por eletroquímica. Os níveis são apresentados em relação ao nível do vácuo e comparados com a banda de condução (E<sub>CB</sub>) e banda de valência (E<sub>VB</sub>) do TiO<sub>2</sub> anatase, bem como com o potencial redox do par I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Observa-se que todos os compostos apresentam níveis LUMO energeticamente superiores à banda de condução do TiO<sub>2</sub>, garantindo a força motriz necessária para a injeção eletrônica, enquanto os níveis HOMO situam-se abaixo do potencial redox do eletrólito, permitindo a regeneração eficiente do corante oxidado.



Fonte: O autor, 2026.

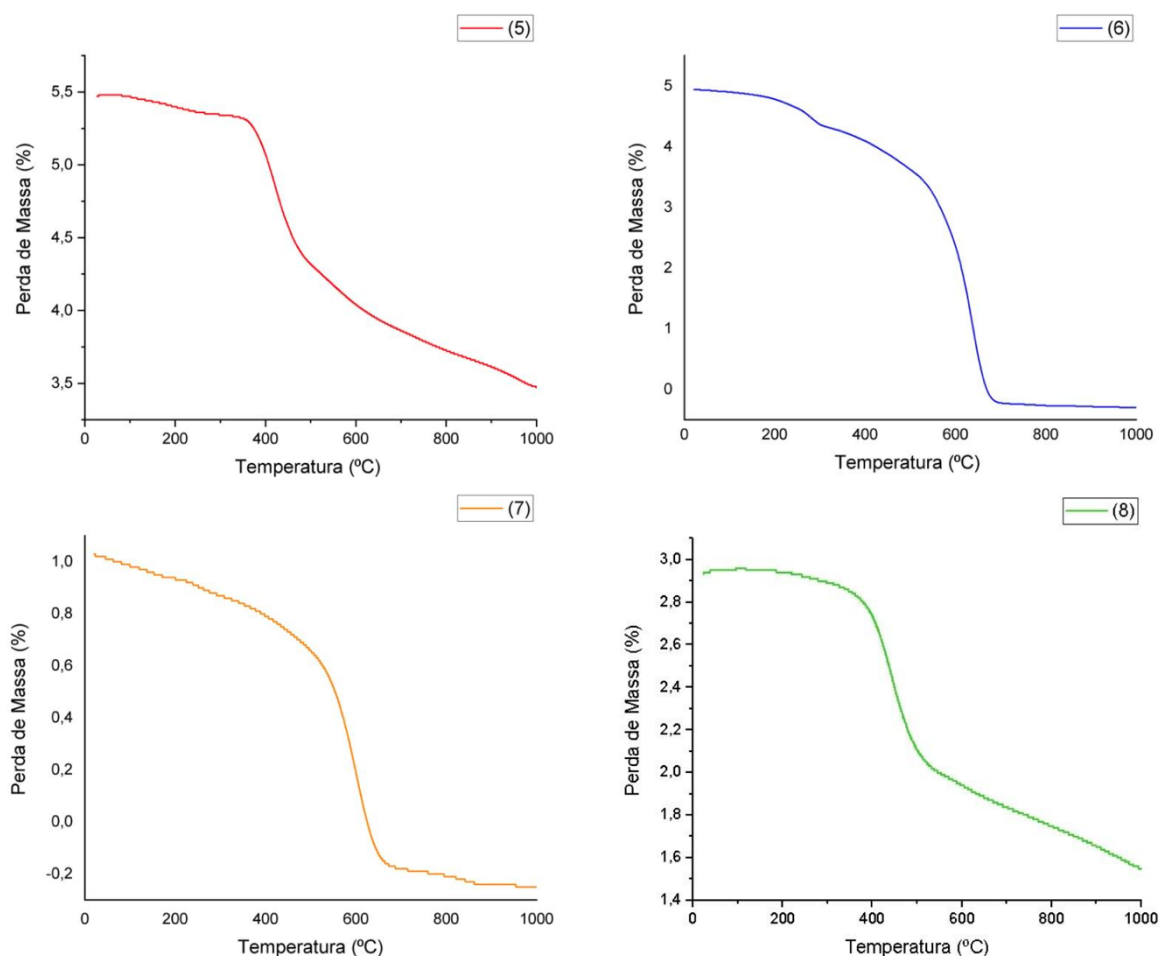
## 6.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS DERIVADOS BTB

A estabilidade térmica dos compostos intermediários e finais foi investigada por meio de análises de termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória de varredura (DSC). Conforme a literatura especializada (Canevarolo Jr., 2003), a análise da curva DTG (primeira derivada da variação de massa em relação à temperatura) é fundamental para identificar as etapas de degradação do sistema, onde cada pico corresponde a um evento específico de decomposição intimamente relacionado à composição molecular.

Os termogramas de TGA (Figura 41) revelaram que os derivados de BTB estudados apresentam temperaturas de início de decomposição ( $T_{onset}$ ) situadas entre 254 e 531 °C. As temperaturas de decomposição inicial ( $T_{onset}$ ), foram determinadas em aproximadamente 379 °C para **(5)**, 254 °C para **(6)**, 531 °C para **(7)** e 385 °C para **(8)**. A Figura 41 apresenta a análise termogravimétrica sob nitrogênio gasoso dos compostos **(5-8)**, com os parâmetros térmicos compilados na Tabela 5.

A análise das curvas de DTG permitiu identificar o número de etapas de degradação: o composto **(6)** apresentou dois eventos térmicos principais, com picos de degradação máxima ( $T_d$ ) em aproximadamente 263 °C e 614 °C. Em contrapartida, os compostos **(5)**, **(7)** e **(8)** exibiram picos principais de decomposição em aproximadamente 430 °C, 580 °C e 436 °C, respectivamente. O rendimento de resíduo (*char yield*) a 1000 °C indicou que a degradação não foi completa para a maioria dos derivados, especialmente para o composto **5**, sugerindo uma robusta estabilidade térmica para as arquiteturas moleculares propostas.

**Figura 41** – Termogramas de TGA para os compostos (5-8) obtidos sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20 °C/min.



Fonte: O autor, 2026.

**Tabela 5** – Resumo dos dados térmicos para BTDS (5-8), onde  $T_{onset}$  é a temperatura de início da decomposição determinada por TGA e  $T_d$  é a temperatura de taxa máxima de degradação obtida através do pico da curva DTG.

Composto	$T_{onset}$ (°C)	$T_d$ (°C)
<b>5</b>	379,00	430,90
<b>6</b>	254,54	263,66 / 614,71
<b>7</b>	531,00	580,81
<b>8</b>	385,39	436,15

A elevada estabilidade térmica observada para os derivados BTDS, especialmente para o composto **5** ( $T_{onset}$  aproximadamente 379 °C), correlaciona-se diretamente com o seu

desempenho superior no dispositivo fotovoltaico. Enquanto a fotofísica revelou que o composto **5** possui o caráter de transferência de carga intramolecular (ICT) mais acentuado ( $\Delta\lambda_{ST} = 143$  nm) e a eletroquímica demonstrou um  $E_{HOMO}$  mais favorável para a regeneração, os dados térmicos confirmam que esta robustez molecular é mantida sob condições de operação

As propriedades térmicas foram complementadas pelas análises de DSC, que revelaram um comportamento térmico simplificado para as moléculas sintetizadas. Os termogramas foram caracterizados pela ausência de eventos térmicos significativos, como transições vítreas ( $T_g$ ) ou picos de cristalização na faixa de temperatura analisada, apresentando exclusivamente o processo de fusão.

A presença de picos endotérmicos agudos e bem definidos confirma a natureza cristalina dos materiais, enquanto a estabilidade da linha de base após a fusão corrobora os dados de TGA, indicando a manutenção da integridade estrutural imediatamente após a mudança de estado físico. A ausência de transições polimórficas ou de decomposição prematura até 250 °C garante que a organização da monocamada adsorvida no  $TiO_2$  permaneça estável frente ao aquecimento provocado pela incidência solar contínua (Arrechea et al., 2016; Vaghasiya et al., 2017).

Em contraste, a menor estabilidade térmica de **6** ( $T_{onset} = 254$  °C), embora ainda suficiente para a aplicação, pode estar associada a uma maior sensibilidade da unidade de ancoragem (ácido carboxílico) a processos de desidratação ou descarboxilação superficial, o que corrobora os baixos valores de  $J_{sc}$  observados. Assim, a cristalinidade e a estabilidade térmica satisfatória dos BTDs indicam que as limitações de eficiência de **6**, **7** e **8** não são de origem degradativa térmica, mas sim decorrentes da agregação molecular (empilhamento  $\pi$ - $\pi$ ) e da cinética de injeção de carga, conforme discutido nas análises fotovoltaicas.

## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, investigou-se a síntese e a caracterização de quatro novos compostos baseados no núcleo benzotiadiazol (BTD), avaliando-se a influência de diferentes grupos funcionais terminais ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$  e  $-\text{COOR}$ ) e o seu desempenho em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). A metodologia de síntese baseada no acoplamento de Sonogashira mostrou-se eficaz e com elevados rendimentos (80% a 90%) para a obtenção dos BTDs assimétricos (**5–8**).

A investigação das propriedades fotofísicas dos derivados de benzotiadiazol (**5–8**) revelou que a modulação estrutural nos grupos terminais é uma estratégia eficiente para modular as propriedades desses sistemas. Os resultados de absorção no UV-Vis demonstraram que a introdução do grupo amina no composto **5** resultou no maior deslocamento batocrômico ( $\lambda_{\text{abs}}$  entre 431–437 nm) e no menor *bandgap* (2,45 eV), evidenciando a forte capacidade de doação eletrônica deste substituinte em comparação aos grupos presentes nos compostos **6** (ácido), **7** (aldeído) e **8** (éster).

A análise dos coeficientes de extinção molar ( $\epsilon \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e das forças do oscilador ( $f_e$ ) confirmou que as transições eletrônicas são do tipo  $^1\pi \rightarrow \pi^*$ , sendo permitidas por spin e simetria. A estabilidade do  $\lambda_{\text{abs}}$  frente à variação da polaridade dos solventes indicou uma transferência de carga quase inexistente no estado fundamental ( $S_0$ ), o que é característico de moléculas onde o momento de dipolo é significativamente menor no estado fundamental em comparação ao excitado.

No estado excitado, todos os compostos exibiram emissão fluorescente com solvatocromismo positivo. O composto **5** destacou-se pelo elevado deslocamento de Stokes em diclorometano (143 nm), indicando uma reorganização estrutural profunda e um caráter de transferência de carga intramolecular (ICT) mais pronunciado. Para os derivados **6**, **7** e **8**, a transição para solventes próticos polares (metanol) resultou em deslocamentos batocrômicos significativos. O composto **6** (ácido carboxílico) apresentou a maior sensibilidade ao metanol, sugerindo que a formação de ligações de hidrogênio estabiliza preferencialmente o estado excitado de ICT. Os valores de  $k_e^0$  na ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  e tempos de vida radiativos curtos ( $\tau^0 \approx 4 - 15 \text{ ns}$ ) confirmam a eficiência dos processos radiativos a partir do estado de singlete.

A caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica dos derivados de benzotiadiazol (**5–8**) demonstrou que a natureza química dos substituintes terminais é o fator determinante na modulação dos níveis energéticos e na capacidade de transporte de carga desses sistemas.

A análise por voltametria cíclica revelou que todos os compostos apresentam processos redox bem definidos, associados à oxidação da unidade doadora carbazol e à redução do centro acceptor benzotiadiazol. O composto **5**, contendo o grupo amina, destacou-se por apresentar o menor potencial de oxidação ( $E_{ox} = 0,82$  V) e o nível HOMO mais elevado (-5,32 eV), confirmando que o efeito indutivo e mesomérico do grupo amina reduz significativamente a barreira para a injeção de lacunas. Conseqüentemente, o composto **5** apresentou o menor *bandgap* eletroquímico (2,35 eV), em estreita concordância com os dados ópticos obtidos.

As propriedades de semicondutividade, investigadas via análises de Mott-Schottky, revelaram uma natureza anfotérica para os filmes de BTD, com a coexistência de portadores de carga do tipo *n* (elétrons) e tipo *p* (lacunas). A identificação de comportamentos de ambos os tipos é uma característica valiosa para a aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos, sugerindo que as moléculas possuem um balanço eficiente entre as unidades doadoras (carbazol) e aceptores (benzotiadiazol), potencializando a formação de junções *p-n* intramoleculares.

Por fim, os estudos de espectroeletroquímica elucidaram a dinâmica de formação de espécies carregadas sob aplicação de potencial. A alteração nos perfis de absorbância e o surgimento de bandas em comprimentos de onda elevados (região do infravermelho próximo) para os compostos **7** e **8** durante a oxidação são fortes indícios da formação de cátions radicais e polárons estáveis. O retorno das bandas aos estados originais após ciclos de redução confirma a reversibilidade eletroquímica e a estabilidade estrutural desses materiais. Além disso, toda a série demonstrou boa estabilidade térmica (acima de 250 °C), confirmando sua viabilidade para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

A avaliação do desempenho fotovoltaico em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) revelou que a modificação estrutural nos derivados de benzotiadiazol exerce um papel determinante na eficiência de conversão de energia. Os resultados obtidos a partir das curvas *JxV* demonstraram que o composto **5** atua como o sensibilizador mais promissor da série, superando significativamente os demais derivados em todos os parâmetros fotovoltaicos estudados. Este fato pode ser atribuído à sua energia orbital favorável. O nível  $E_{HOMO}$  mais elevado deste derivado facilita uma regeneração mais eficiente pelo eletrólito, enquanto a presença do grupo amina potencializa a transferência de carga intramolecular (ICT), otimizando a injeção de elétrons na banda de condução do  $TiO_2$ . Em contrapartida, os corantes **6**, **7** e **8** exibiram baixas eficiências (inferiores a 0,05%), limitadas principalmente pelas baixas densidades de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ). A análise sugere que a ausência de grupos substituintes volumosos nestas estruturas, aliada à falta de agentes de co-adsorção, favoreceu a

agregação molecular via empilhamento  $\pi$ - $\pi$  na superfície do semicondutor. Esse fenômeno de agregação atua como um dreno de energia, promovendo a desativação não radiativa e dificultando a regeneração dos corantes, o que pode justificar o desempenho reduzido desses dispositivos.

Em suma, os derivados de benzotiadiazol sintetizados demonstraram que a modulação estrutural dos grupos terminais é uma estratégia eficaz para ajustar propriedades ópticas, eletroquímicas e semicondutoras, fatores essenciais para aplicações optoeletrônicas. Entre os compostos avaliados, o derivado **5** destacou-se como o candidato mais promissor, exibindo menor *bandgap*, maior deslocamento batocrômico, níveis energéticos mais favoráveis e melhor desempenho fotovoltaico em DSSCs.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados discutidos e nas limitações deste trabalho, propõem-se as seguintes linhas de continuidade para trabalhos futuros:

- Emprego de aditivos de co-adsorção, a exemplo do ácido deoxicólico (DCA), para mitigar a agregação intermolecular e otimizar a organização supramolecular na superfície dos semicondutores.
- Realização de medidas de espectros de absorção por reflectância difusa (DRUV), para avaliar comportamento no estado sólido das moléculas **5-8** na superfície do TiO<sub>2</sub>.
- Avaliar a aplicação da molécula **5** em outras aplicações, como camadas emissoras em OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz) ou como quimiossensores fluorescentes.

## REFERÊNCIAS

- ALLARD, Sybille et al. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 22, p. 4070-4098, 19 maio 2008.
- ANANT, Piyush et al. Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers. **Polymer**, v. 52, n. 20, p. 4442–4450, 2011.
- ARRECHEA, Susana et al. Charge recombination losses in thiophene-substituted porphyrin dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 147–153, 2016.
- ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Physical Chemistry**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017. v. 1.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Physical Chemistry**. 9. ed. New York: WH Freeman, 2010.
- BARPUZARY, Dipankar et al. Highly efficient one-dimensional ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cell using a metal-free, D- $\pi$ -A-type, carbazole derivative with more than 5% power conversion. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12629–12639, 13 ago. 2014.
- BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Vertically aligned rutile TiO<sub>2</sub> nanorods sensitized with sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots for water splitting: An energy level study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 755, p. 192–198, 2018.
- BEHRAMAND, Behramand; MOLIN, Fernando; GALLARDO, Hugo. 2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 3, p. 600–605, 2012.
- BERLMAN, Isadore B. **Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules**. 2. ed. New York: Academic Press, 2012.
- BOUACHRINE, Mohammed; AYACHI, Sahbi. Organic electronics: pioneering the future of sustainable and flexible technology. **RSC Advances**, v. 15, 2025.
- CANESTRARO, Carla Daniele. **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- CASTRO, Edison et al. Low-Energy-Gap Organic Based Acceptor-Donor-Acceptor  $\pi$ -Conjugated Small Molecules for Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2015, n. 21, p. 4629–4634, 2015.

- CASTRO, Fernando Araújo de. **Aplicações de semicondutores orgânicos**: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante. 2007. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
- CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. **Chemistry**. 12. ed. [S. l.]: McGraw-Hill Education, 2016.
- CHEN, Li Min et al. Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 14–15, p. 1434–1449, 2009.
- CHI, Chunyan; MIKHAILOVSKY, Alexander; BAZAN, Guillermo C. Design of cationic conjugated polyelectrolytes for DNA concentration determination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11134–11145, 2007.
- CHINCHILLA, Rafael; NÁJERA, Carmen. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 3, p. 874–922, 2007.
- CHO, Shinuk et al. Poly(diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazole) with ambipolarity approaching 100% equivalency. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 10, p. 1910–1916, 24 maio 2011.
- CHOI, Hyeju; KO, Hye Min; KO, Jaejung. Stable and efficient star-shaped hole transporting materials with EDOT moiety as side arm for perovskite solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 179–185, 2016.
- COLELLA, Silvia et al. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene)s containing benzothiadiazole. **Polymer**, v. 52, n. 13, p. 2740–2746, 2011.
- CRANO, John C.; GUGLIELMETTI, Robert J. **Organic Photochromic and Thermochromic Compounds**. 2. ed. New York: Kluwer Academic, 2002.
- CRIVILLERS, Núria et al. Self-assembly and electrical properties of a novel heptameric thiophene–benzothiadiazole based architectures. **Chemical Communications**, v. 48, p. 12162–12164, 2012.
- CZICHY, Malgorzata et al. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on the Reactivity of Perimidine–Carbazole–Thiophene Monomers towards the Formation of Multidimensional Macromolecules versus Stable  $\pi$ -Dimeric States. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2228, 2021.

- DA COSTA DUARTE, Rodrigo et al. Synthesis and photo-electro-thermal characterization of non-symmetrical 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 183, p. 108684, dez. 2020.
- DU, Jia; BIEWER, Michael C.; STEFAN, Mihaela C. Benzothiadiazole building units in solution-processable small molecules for organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 41, p. 15771–15787, 2016.
- ECHEVERRI, Marcelo et al. Fluorescent and Electroactive Monoalkyl BTD-Based Liquid Crystals with Tunable Self-Assembling and Electronic Properties. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 11857–11864, 30 set. 2018.
- FORGET, Sébastien; CHÉNAIS, Sébastien. **Organic Solid-State Lasers**. Springer Series in Optical Sciences. [S. l.]: Springer, 2013. Disponível em: <http://www.springer.com/series/624>. Acesso em: 16 mar. 2026.
- FORREST, Stephen R. **Concepts in Organic Electronics**. [S. l.]: Oxford University Press, 2025.
- FRIZON, Tiago E. A. et al. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization of quinoxaline-based  $\pi$ -extended electroluminescent heterocycles. **Dyes and Pigments**, v. 157, p. 218–229, out. 2018.
- FRIZON, Tiago Elias Allievi et al. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. **Dyes and Pigments**, v. 135, p. 26–35, dez. 2016.
- GEIGER, Thomas et al. Unsymmetrical heptamethine dyes for NIR dye-sensitized solar cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-10, 2014.
- GOMES, Wanessa Moura Galvão Soares. **Revelação de impressão digital latente em superfície metálica a partir da eletrodeposição de polímeros conjugados**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.
- GOSSER JR., David K. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.
- GRÄTZEL, Michael. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 31 out. 2003.
- GUAN, Jin Tao et al. Copper-free PdCl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>-catalyzed Sonogashira coupling reaction of aryl bromides with terminal alkynes in water. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 40, p. 7129–7133, 2007.
- HAGFELDT, Anders et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 10 nov. 2010.

- HELGESEN, Martin et al. Substituted 2,1,3-benzothiadiazole-and thiophene-based polymers for solar cells-introducing a new thermocleavable precursor. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 19, p. 4669–4675, 2009.
- HU, Bo; YAO, Chan; HUANG, Xu Ri. Electronic, optical, and charge transport properties of new 2,1,3-benzothiadiazole-based derivative for organic light-emitting diodes. **Spectroscopy Letters**, v. 45, n. 1, p. 17–21, 1 jan. 2012.
- HUO, Jinnan et al. A rational design strategy for red thermally activated delay fluorescence emitter employing 2,1,3-benzothiadiazole skeleton with asymmetric structure. **Dyes and Pigments**, v. 196, p. 109796, 1 dez. 2021.
- IQBAL, Shazia et al. New carbazole linked 1,2,3-triazoles as highly potent non-sugar  $\alpha$ -glucosidase inhibitors. **Bioorganic Chemistry**, v. 74, p. 72–81, out. 2017.
- JIE, Jingrui et al. Porphyrin sensitizers involving a fluorine-substituted benzothiadiazole as auxiliary acceptor and thiophene as  $\pi$  bridge for use in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Dyes and Pigments**, v. 174, p. 107984, mar. 2020.
- JOSE, Rajan; THAVASI, Velmurugan; RAMAKRISHNA, Seeram. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 2, p. 289–301, fev. 2009.
- JUAN BISQUERT. **The Physics of Solar Cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals**. Spain: CRC Press, 2017.
- JUSTIN THOMAS, K. R. et al. Organic dyes containing fluoreneamine donor and carbazole  $\pi$ -linker for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 123, p. 154–165, 1 dez. 2015.
- KAGATIKAR, Sneha; SUNIL, Dhanya; KEKUDA, Dhananjaya. Schiff base as n-type semiconductor: synthesis, characterization, and diode features. **Chemical Papers**, v. 76, n. 12, p. 7685–7692, dez. 2022.
- KAN, Bin et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3886–3893, 25 mar. 2015.
- KANG, Sung Ho et al. Exploratory synthesis and photovoltaic performance comparison of D- $\pi$ -A structured Zn-porphyrins for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 149, p. 341–347, fev. 2018.
- KARAZEHIR, Tolga; ATES, Murat; SARAC, A. Sezai. Mott-Schottky and Morphologic Analysis of Poly(Pyrrole-N-Propionic Acid) in various electrolyte systems. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6146–6163, 2015.

- KARON, Krzysztof; LAPKOWSKI, Mieczyslaw. Carbazole electrochemistry: a short review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 9, p. 2601–2610, set. 2015.
- KIM, Jonggi et al. Copolymers Comprising 2,7-Carbazole and Bis-benzothiadiazole Units for Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 51, p. 14681–14688, 16 dez. 2011.
- KÖHLER, Anna; BÄSSLER, Heinz. **Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Baltimore: Springer, 2006.
- LEE, Jang Yong et al. Efficient donor-acceptor type polymer semiconductors with well-balanced energy levels and enhanced open circuit voltage properties for use in organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16480–16487, 7 nov. 2011.
- LI, Jiaoli; GRIMSDALE, Andrew C. Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 7, p. 2337–2732, 2010.
- LI, Lingjun et al. A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 28, p. 4033–4036, 2009.
- LI, Qiwei et al. Benzothiadiazole-based linear and star molecules: Design, synthesis, and their application in bulk heterojunction organic solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 21, p. 5327–5334, 2009.
- LIU, Yanmei et al. New low bandgap molecules based on ethylene-separated benzothiadiazoles: Synthesis and bandgap comparison. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 33, p. 4462–4465, 2010.
- LUNA, Jorge Antonio Gómez. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente**. 2009. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- MA, Jae Yeol et al. Novel alkoxyanthracene donor and benzothiadiazole acceptor for organic thin film transistor and bulk heterojunction organic photovoltaic cells. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 1306–1314, 1 maio 2014.
- MACHADO, Vanderlei G.; STOCK, Rafaela I.; REICHARDT, Christian. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429–10475, out. 2014.
- MARINI, Alberto et al. What is solvatochromism? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 51, p. 17128–17135, 2010.

- MISHRA, Amaresh; FISCHER, Markus K. R.; BAUERLE, Peter. Metal-Free organic dyes for dye-Sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 14, p. 2474–2499, 2009.
- MYERS, Jason D.; XUE, Jiangeng. Organic semiconductors and their applications in photovoltaic devices. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 1, p. 1-53, 1 jan. 2012.
- NALWA, Hari Singh. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. Los Angeles: Academic Press, 2001.
- NEGISHI, Eichi. **Handbook of Organopalladium Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 2002. v. 2.
- NETO, Brenno A. D. et al. New sensitive fluorophores for selective DNA detection. **Organic Letters**, v. 9, n. 20, p. 4001–4004, set. 2007.
- NETO, Brenno A. D. et al. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 2, p. 228–255, jan. 2013.
- NETO, Brenno A. D.; CARVALHO, Pedro H. P. R.; CORREA, Jose R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 6, p. 1560–1569, jun. 2015.
- NETO, Brenno A. D.; CORRÊA, José R.; SILVA, Rafael G. Selective mitochondrial staining with small fluorescent probes: Importance, design, synthesis, challenges and trends for new markers. **RSC Advances**, v. 3, n. 16, p. 5291–5301, abr. 2013.
- NI, Fan et al. Teaching an old acceptor new tricks: rationally employing 2,1,3-benzothiadiazole as input to design a highly efficient red thermally activated delayed fluorescence emitter. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 6, p. 1363–1368, fev. 2017.
- O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, out. 1991.
- ONO, Takahiko; YAMAGUCHI, Takeshi; ARAKAWA, Hironori. Study on dye-sensitized solar cell using novel infrared dye. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 6–7, p. 831–835, jun. 2009.
- OOYAMA, Yousuke; OHSHITA, Joji; HARIMA, Yutaka. Control of molecular arrangement and/or orientation of D- $\pi$ -A fluorescent dyes for dye-sensitized solar cells. **Chemistry Letters**, v. 41, n. 11, p. 1384–1396, nov. 2012.
- PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

- PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 4, p. 4301, dez. 2014.
- REBELLO, Pedro Henrique Pereira. **Aplicações de Técnicas de Impressão a Dispositivos Eletrônicos Orgânicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- REICHARDT, Christian. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319–2358, dez. 1994.
- ROUESSAC, Francis; ROUESSAC, Annick. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- SALVATIERRA, Rodrigo Villegas. **Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- SCHARBER, Markus C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 789–794, mar. 2006.
- SCHWEIZER, Thorsten; KUBACH, Heiko; KOCH, Thomas. Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light-induced fluorescence in engine systems. **Automotive and Engine Technology**, v. 6, n. 3–4, p. 275–287, dez. 2021.
- SHALINI, S. et al. Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1306–1325, nov. 2015.
- SHEN, C.; KAHN, A.; HILL, I. G. Organic Molecular Interfaces: Investigations of Electronic Structure, Chemistry and Carrier Injection Properties. *In*: SALANECK, W. R. et al. (ed.). **Conjugated Polymer and Molecular Interfaces**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 40-72.
- SHI, He-ping et al. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of a carbazole dimer-based derivative with benzothiazole units. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 93, p. 19–25, jul. 2012.
- SHYLIN, Sergii I. et al. Expanding manganese(IV) aqueous chemistry: unusually stable water-soluble hexahydrazide clathrochelate complexes. **Chemical Communications**, v. 57, p. 1202-1205, 2021.
- SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

- SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. Belmont: Brooks Cole, 2006.
- SONOGASHIRA, Kenkichi; TOHDA, Yasuo; HAGIHARA, Nobue. Convenient Synthesis of Acetylenes - catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines. **Tetrahedron Letters**, v. 16, n. 50, p. 4467–4470, dez. 1975.
- STRICKLER, S. J.; BERG, Robert A. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 4, p. 814–822, ago. 1962.
- SUN, Lichun et al. Organic Solar Cells: Physical Principle and Recent Advances. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 18, n. 5, p. e202201111, mar. 2023.
- TANG, Yunyu et al. Solar cells sensitized with porphyrin dyes with a carbazole donor: The effects of an auxiliary benzothiadiazole acceptor and bulky substituents on the donor. **Dyes and Pigments**, v. 171, p. 107776, dez. 2019.
- VAGHASIYA, Jayraj V. et al. Iodine induced 1-D lamellar self assembly in organic ionic crystals for solid state dye sensitized solar cells. **Nanoscale**, v. 9, n. 41, p. 15949–15957, out. 2017.
- VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- VIEIRA, André A. et al. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 1–3, p. 364–371, mar. 2008.
- WESTRUP, José Luiz et al. New photoactive D- $\pi$ -A- $\pi$ -D benzothiadiazole derivative: Synthesis, thermal and photophysical properties. **Dyes and Pigments**, v. 126, p. 209–217, mar. 2016.
- ZHANG, Hui et al. Semitransparent organic photovoltaics using a near-infrared absorbing cyanine dye. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 118, p. 157–164, nov. 2013.
- ZHANG, Lingzhi; ZHOU, Jinping; ZHANG, Lina. Synthesis and fluorescent properties of carbazole-substituted hydroxyethylcelluloses. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 1, p. 57–63, jan. 2012.
- ZHOU, Xiang et al. Dopant-free benzothiadiazole bridged hole transport materials for highly stable and efficient perovskite solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 173, p. 107954, fev. 2020.

ZHU, Yufan et al. Organic Photovoltaic Catalyst with Extended Exciton Diffusion for High-Performance Solar Hydrogen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 28, p. 12747–12755, jul. 2022.