



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019014043-7 A2



(22) Data do Depósito: 05/07/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 19/01/2021

(54) **Título:** COMPOSTOS BENZOALCOGENODIAZOLA, MATERIAIS HÍBRIDOS DO TIPO ORGÂNICO-INORGÂNICO E USOS

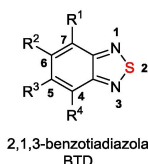
(51) **Int. Cl.:** C07D 419/04; C07D 419/14; C09K 11/06.

(52) **CPC:** C07D 419/04; C07D 419/14; C09K 11/06.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** ANGÉLICA VENTURINI MORO; FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; VICTÓRIA GOULART ISOPPO; ROGER KAINANBRAUN.

(57) **Resumo:** COMPOSTOS BENZOALCOGENODIAZOLA, MATERIAIS HÍBRIDOS DO TIPO ORGÂNICO-INORGÂNICO E USOS. A presente invenção revela obtenção de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilano e materiais híbridos orgânico-inorgânico obtidos a partir desses, contendo os núcleos benzotiadiazola ou benzoselenodiazola ligados a grupos trialcoxilanos por diferentes espaçadores químicos. Compostos e materiais contendo benzocalcogenodiazolas apresentam características fluorescentes permitindo sua aplicação como quimiossímulo e ainda, na síntese de materiais híbridos fluorescentes pela sua incorporação via ligação covalente em sílica, por técnica de sol-gel hidrolítico ou não-hidrolítico ou por grafização em materiais inorgânicos à base de sílica ou titânia. A obtenção desses materiais híbridos orgânico-inorgânico fluorescentes permitirá também aplicações como componentes na confecção de células solares orgânicas, revestimentos fotoativos em superfícies, sensores ópticos, agentes transportadores de elétrons ou utilizados como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente. A presente invenção se situa nos campos da química e do setor energético.



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### COMPOSTOS BENZOALCOGENODIAZOLA, MATERIAIS HÍBRIDOS DO TIPO ORGÂNICO-INORGÂNICO E USOS

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção descreve a obtenção de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilano e materiais híbridos orgânico-inorgânico obtidos a partir desses. A presente invenção se situa nos campos da química, novos materiais híbridos fotoativos e do setor energético.

#### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** Os compostos contendo o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) e 2,1,3-benzoselenodiazola (BSD) têm recebido muita atenção nos últimos anos (Figura 1), particularmente na última década, em razão da sua aplicação como fungicida, herbicida, antibactericida, regulador de genes, materiais fluorescentes e condutores orgânicos.

**[0003]** Dentro da química dos compostos luminescentes, compostos contendo o núcleo BTD e BSD, possuem aplicações diversas tais como marcadores de células, células solares, sensores de metais, fluoróforos mecanocrômicos, sensores para heparina, entre outros. A grande relevância desses heterociclos se dá porque esses sistemas possuem alto potencial de redução e afinidade eletrônica, e seus derivados geralmente são fluoróforos eficientes, que são capazes de serem excitados na luz visível, e também possuem grandes deslocamentos de Stokes. Além disso, a BTD é fortemente retiradora de elétrons, o que gera sistemas que são bons candidatos para carregadores de elétrons em diodos orgânicos, e também unidades aceptoras de elétrons em materiais condutores. A forte polarização no sentido do anel tiadiazola faz com que os materiais com BTD tenham estruturas cristalinas organizadas.

**[0004]** Materiais híbridos orgânico-inorgânico têm se destacado na área de ciência de materiais. Esses materiais apresentam os componentes orgânico e

inorgânicos dispersos no nível molecular ou nanométrico, e devido a esse fato mostram propriedades distintas e superiores àquelas obtidas pelos componentes, nas suas formas puras. Estes híbridos também têm despertado interesse na área de óptica devido a um elevado número de cromóforos orgânicos que podem ser incorporados nestas matrizes, sendo possível obter materiais com propriedades luminescentes a partir de precursores orgânicos tais como fenileno, tiofeno, diacetileno e carbazola.

**[0005]** Os materiais híbridos, a base de silício, podem ser obtidos de diversas formas, obtendo-se diferentes interações entre as porções orgânica e inorgânica da molécula. Essas interações podem ser fracas como interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, ou fortes como ligações covalentes e interações iônicas.

**[0006]** Uma das formas de se obter estes materiais é através do método sol-gel. Este processo é conhecido há mais de um século, e foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de monólitos de sílica usados como pré-formas para fabricação de fibras óticas.

**[0007]** Um significativo desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando Schmidt preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados com polímeros orgânicos. Assim, a metodologia sol-gel de síntese tornou-se importante para a preparação de materiais organofuncionalizados, já que proporciona a modificação da superfície da sílica fazendo assim com que suas características físicas e químicas sejam modificadas e com isso ampliando suas aplicações.

**[0008]** Quando se utiliza o método sol-gel para síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico também são adicionados outros componentes, como os precursores moleculares do componente orgânico, que aumentam a complexidade do sistema. Desde então, a técnica sol-gel tem sido largamente utilizada para a obtenção de sílica baseada em materiais híbridos orgânico-

inorgânico.

**[0009]** A estabilidade térmica e mecânica de sólidos inorgânicos são características vantajosas para a construção de materiais supramoleculares. Conseqüentemente, a organização de espécies orgânicas em sólidos inorgânicos cristalinos, micro e mesoporosos ou amorfos tem sido investigada do ponto de vista tecnológico e científico.

**[0010]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0011]** O documento JP 2004217549, intitulado “*DIPYRIDYLBENZOTHIADIAZOLE DERIVATIVE AND DIPYRIDYLBISBENZOTHIADIAZOLE DERIVATIVE*”, revela a síntese de dois tipos de dipiridilbenzotiadiazolas contendo átomos de silício. Uma reação de acoplamento foi utilizada para a formação da ligação C-C entre a benzotiadiazola e a piridina. As moléculas sintetizadas possuem alta afinidade eletrônica e fluorescência, e podem ser usadas como agentes fluorescentes e como agentes transportadores de elétrons.

**[0012]** O documento CN 107163931, intitulado “*Application method of fluorescent conjugated oligomer silicon dioxide composite nano particles in latent fingerprint development*”, descreve e a síntese de nanopartículas oligoméricas fluorescentes de sílica para aplicação como reveladoras de impressões digitais latentes. Essas nanopartículas possuem vantagens tais como alta estabilidade, alta fluorescência e fácil operação, podendo melhorar o limite de detecção de impressões digitais latentes. As nanopartículas compostas de polímero de silício foram preparadas utilizando micelas reversas, e após liofilização, foram aplicadas em diferentes materiais contendo impressões digitais latentes.

**[0013]** O documento CN 103848976, intitulado “*Dithienyldiazosulfide unit-containing polymer, preparation method thereof and solar cell device*”, revela a síntese de polímeros contendo o núcleo benzotiadiazola e silício para a aplicação em células solares. Os polímeros conjugados são do tipo doador-aceptor, possuem bom desempenho na formação de filme e têm uma ampla faixa de

absorção, de 300 a 800 nm, resolvendo o problema de baixa eficiência em células solares. Os polímeros são preparados através de uma reação de acoplamento de Suzuki entre a porção de silício e a benzotiadiazola.

**[0014]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[0015]** Em suma, constata-se o desenvolvimento de diversos compostos fluorescentes, tais como alguns sendo material híbrido, e exemplos de algumas de suas aplicações.

**[0016]** Dentre todos os inventos referenciados, não há relatos dos precursores revelados pela presente invenção, assim como a utilização dos mesmos para a obtenção de diferentes materiais híbridos fotoativos.

### **Sumário da Invenção**

**[0017]** Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir de estruturas mono e bifuncionalizadas (silsesquioxanos) com relação aos grupos sililados, que são passíveis de reação de condensação para a obtenção dos respectivos materiais híbridos fotoativos, contendo os núcleos benzotiadiazola ou benzoselenodiazola ligados a grupos trialcoxilanos por diferentes espaçadores químicos, que podem ser obtidos através do processo sol-gel hidrolítico ou não-hidrolítico. O presente invento traz a possibilidade de obtenção de materiais híbridos fotoativos a partir de um precursor inovador que resolve os seguintes problemas: (i) múltiplas etapas de síntese, (ii) decomposição dos precursores durante o processo de obtenção dos materiais híbridos fotoativos e (iii) possibilidade de formação de diferentes materiais híbridos fotoativos com diferentes propriedades das já relatadas.

**[0018]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta compostos de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilano.

**[0019]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta materiais híbridos

do tipo orgânico-inorgânico obtidos a partir dos compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos utilizados como precursores.

**[0020]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso dos compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos como precursores na obtenção de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico.

**[0021]** Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico na confecção de células solares e dispositivos OLEDs, sensores ópticos para aplicações diversas, na detecção de impressões digitais latentes, revestimentos fotoativos, e como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

**[0022]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0023]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0024]** A Figura 1 mostra estruturas das benzocalcogenodiazolas BTD e BSD.

**[0025]** A Figura 2 mostra estruturas das benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos (**A-D**) e materiais híbridos derivados desta (**E-H**) proposta no presente invento.

**[0026]** A Figura 3 mostra os espaçadores químicos adequados para a presente invenção, destacados em vermelho.

**[0027]** A Figura 4 mostra a obtenção do composto **2**.

**[0028]** A Figura 5 mostra a obtenção do composto **4**: 4,7-bis(1-(3-(trietoxissilil)propil)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)benzo[c][1,2,5]tiadiazola.

**[0029]** A Figura 6 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **4** em CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, que confirma a obtenção do mesmo.

**[0030]** A Figura 7 mostra o espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **4** em CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, que confirma a obtenção do mesmo.

**[0031]** A Figura 8 mostra a obtenção do composto **6**: benzo[c][1,2,5]tiadiazola-

4,7-diilbis(prop-2-ine-3,1-diil) bis((3-(trietoxisilil)propil)carbamato).

**[0032]** A Figura 9 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **6** em  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, que confirma a obtenção do mesmo.

**[0033]** A Figura 10 mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **6** em  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, que confirma a obtenção do mesmo.

**[0034]** A Figura 11 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **4** ( $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (esquerda) e **6** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (direita) em solução com solventes orgânicos de diferentes constantes dielétricas.

**[0035]** A Figura 12 mostra os espectros de emissão de fluorescência para o composto **4** ( $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (esquerda) e **6** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (direita) em solução com solventes orgânicos de diferentes constantes dielétricas (Slit Exc./Em. 1,5 nm/3,0 nm).

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0036]** A presente invenção revela a obtenção de compostos de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano contendo as estruturas básicas **A-D** apresentadas na Figura 2, materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico (estruturas **E-H** apresentadas na Figura 2) obtidos a partir dos compostos de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano descritos anteriormente, contendo os núcleos benzotiadiazola ou benzoselenodiazola ligados a grupos trialcoxissilanos por diferentes espaçadores químicos, assim como o uso dos materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico obtidos na aplicação na confecção de células solares e dispositivos OLEDs, sensores ópticos para aplicações diversas, na detecção de impressões digitais latentes, revestimentos fotoativos, e como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

### **Benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos e materiais híbridos derivados destes**

**[0037]** Os compostos denominados de benzocalcogenodiazolas (**A-D**) contendo grupos trialcoxissilanos e materiais híbridos derivados destes (**E-H**), da presente

invenção, compreendem quaisquer compostos contendo as estruturas básicas apresentadas na Figura 2.

**[0038]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta compostos de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano.

**[0039]** Em uma concretização das benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano, elas possuem as estruturas **A-D** da Figura 2, em que:

(i) R é independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, isopropila, butila, t-butila ou arila;

(ii) R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios (F, Cl, Br, I);

(iii) X independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer O, N, S, Se ou Te.;

(iv) Y é independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios (F, Cl, Br, I);

(v) n é independentemente escolhido do grupo que compreende de 1 a 20 átomos de carbono.

**[0040]** Em uma concretização das benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano, elas compreendem preferivelmente grupos do tipo A e C, em que:

tipo A: R = Et; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = H; X = S, n = 1 e

tipo C: R = Et; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = H; X = S, n = 1, mas não se limitam a estes.

**[0041]** Em uma concretização, os compostos **A** e **B** foram sintetizados através de um inicial acoplamento de Sonogashira catalisado por paládio e cobre, entre a BTM di-halogenada com o trimetilsilacetileno, seguida de desproteção do grupo trimetilsilila (TMS) com fonte de fluoreto ou base e, subsequente reação de cicloadição [3+2], catalisada por cobre, entre o alcino terminal formado e azidas contendo o grupo trialcoxissilano.

**[0042]** Em uma concretização, os compostos **C** e **D** foram sintetizados em uma única etapa através do acoplamento de Sonogashira da BTM di-halogenada com o alcino terminal funcionalizado com o grupo trialcoxissilano, na presença de paládio e cobre.



**[0043]** Em uma concretização das benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano, elas apresentam estruturas mono e bifuncionalizadas (silsesquioxanos), com relação aos grupos sililados.

**[0044]** Em uma concretização das benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano, elas são obtidas por diferentes espaçadores químicos.

**[0045]** Em uma concretização dos espaçadores químicos, os adequados para a presente invenção são os conforme as estruturas da Figura 3, em que estão destacados em vermelho.

**[0046]** Em uma concretização dos espaçadores químicos, os mesmos apresentam uma variação no tamanho da cadeia carbônica, sendo de  $n = 1$  a 20.

**[0047]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico obtidos a partir dos compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos utilizados como precursores.

**[0048]** Em uma concretização dos materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânicos, eles possuem as estruturas **E-H** da Figura 2, em que:

(i) R ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, iso-propila, butila, t-butila ou arila;

(ii) R1 e R2 serem independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios (F, Cl, Br, I);

(iii) X ser independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer O, N, S, Se ou Te;

(iv) Y ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios (F, Cl, Br, I);

(v) n ser independentemente escolhido do grupo que compreende de 1 a 20 átomos de carbono.

**[0049]** Em uma concretização dos materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico, eles compreendem preferivelmente grupos dos tipos A e C, em que:

tipo A: R = Et; R1 e R2 = H; X = S, n = 1; e

tipo C: R = Et; R1 e R2 = H; X = S, n = 1

**[0050]** Em uma concretização, o processo de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico fluorescentes, a partir dos precursores benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilano. Os materiais híbridos orgânico-inorgânico **E-H** serão obtidos via metodologia sol-gel hidrolítica e/ou não-hidrolítica, podendo utilizar outros precursores sililados e/ou a base de titânio, passíveis de reação de policondensação utilizando catalisadores ácidos e/ou básicos. É objeto também desta invenção a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico via reação de graftização a partir de estruturas à base de silício e /ou titânio previamente obtidas.

**[0051]** Em uma concretização dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, a obtenção dos mesmos apresenta a limitação de haver a necessidade de sintetizar os compostos utilizados, que não são comerciais e rendimento moderado de síntese de algum dos precursores obtidos.

**[0052]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso dos compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilanos como precursores na obtenção de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico.

**[0053]** Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico na confecção de células solares e dispositivos OLEDs, sensores ópticos para aplicações diversas, na detecção de impressões digitais latentes, revestimentos fotoativos, e como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

**[0054]** Como vantagens, a presente invenção apresenta: (i) metodologia de obtenção simples e mais eficiente, (ii) utilização de precursores com maior estabilidade química, (iii) alternativa inovadora de preparação de materiais híbridos fotoativos a partir de silsesquioxanos ou precursores monosililados, permitindo uma maior gama de precursores com relação aos existentes, (iv) ambos compostos sintetizados possuem uma emissão de fluorescência intensa, (v) ambos compostos são solúveis em diferentes sistemas de solventes, tanto

polares quanto apolares e (vi) materiais híbridos funcionalizados e com intensa emissão de fluorescência podem ser obtidos a partir dos compostos sintetizados.

**[0055]** Na presente invenção, entende-se por:

**[0056]** Espaçadores químicos: o termo “espaçadores químicos” utilizado na presente invenção se refere a qualquer grupamento químico localizado entre os grupos trialcoxisilanos e a benzocalcogenodiazola, estando obrigatoriamente ligado covalentemente a estes. O tipo e o tamanho do espaçador podem alterar as propriedades do material híbrido formado.

### **Exemplos**

**[0057]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

### **Prova de conceito 1. Síntese e Caracterização espectroscópica de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxisilanos**

**[0058]** Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, para a obtenção do composto **2** (Figura 4), foram adicionados à uma solução da BTD dibromada **1** em trietilamina,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , trifenilfosfina, iodeto de cobre e trimetilsililacetileno. A mistura reacional foi agitada a 90 °C durante 4 h. Depois desse período, o solvente foi evaporado e o produto bruto filtrado em coluna de sílica, concentrado sob pressão reduzida e imediatamente utilizado na próxima etapa.

**[0059]** Em tubo contendo o composto **2**, diclorometano, água e azida **3**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e ascorbato de sódio foram adicionados, para obter a molécula **4** (Figura 5). Posteriormente, TBAF 1M in THF foi lentamente adicionado. A reação foi agitada a temperatura ambiente por 24 h e então extraída com acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, seca com  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash. O produto puro foi obtido como um sólido alaranjado.

**[0060]** Em seguida, foram realizadas as medições dos espectros RMN  $^1\text{H}$  (Figura 6) e RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 7) do composto. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,76 (s, 2H); 8,66 (s, 2H), 4,51 (t,  $J = 8,0$  Hz, 4H); 3,84 (q,  $J = 8,0$  Hz, 12H); 2,17-2,11 (m, 4H); 1,23 (t,  $J = 8,0$ , 18H), 0,70 (t,  $J = 8,0$ , 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152,2; 142,9; 126,0; 123,9; 122,6; 58,5; 52,6; 24,2; 18,2; 7,4. IV ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970, 2925, 1437, 1079, 961, 776.

**[0061]** No espectro de RMN do composto **4** de  $^1\text{H}$ , entre 8,5 e 9,0 ppm, encontram-se os dois singletos referentes ao anel triazólico e ao núcleo BTB.

**[0062]** Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, uma solução da azida **5** em THF foi preparada. Em seguida,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , iodeto de cobre, BTB dibromada **1** e trietilamina foram adicionados, para a obtenção do composto **6** (Figura 8). A reação foi mantida a temperatura ambiente por 18 horas e então extraída com acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , seca com  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash. O produto puro foi obtido como um sólido alaranjado.

**[0063]** Em seguida, foram realizadas as medições dos espectros RMN  $^1\text{H}$  (Figura 9) e RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 10) do composto. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,70 (s, 2H); 5,17 (t,  $J = 5,5$  Hz, 2H); 5,06 (s, 4H); 3,82 (q,  $J = 7,0$  Hz, 12H); 3,22 (q,  $J = 7,0$  Hz, 4H); 1,65 (qui,  $J = 7,0$  Hz, 4H); 1,22 (t,  $J = 7,0$  Hz, 18H); 0,67-0,62 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155,5; 154,1; 132,9; 116,6; 92,0; 81,4; 58,4; 53,0; 43,5; 23,1; 18,2; 7,5.

**[0064]** Destacam-se no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , o singlete referente aos dois hidrogênios do núcleo BTB em 7,70 ppm e os hidrogênios situados entre a tripla ligação e o átomo de oxigênio em 5,06 ppm.

### **Prova de conceito 2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e Espectroscopia de emissão de Fluorescência**

**[0065]** Foram preparadas soluções estoque de 10 mL com aproximadamente 4 mg dos compostos utilizando qualquer solvente orgânico, idealmente diclorometano. Alíquotas de 200  $\mu\text{L}$  destas soluções estoque foram diluídas a 5

mL em sete diferentes solventes orgânicos, gerando soluções com concentrações na ordem de  $10^{-5}$  molar. As soluções finais foram avaliadas por medidas de espectroscopia de absorção na região do Vis-NIR.

**[0066]** O método utilizado para a determinação do coeficiente de absorvidade molar foi através do valor de absorbância das diferentes soluções, indicado pelo máximo de absorção do corante marcador, obedecendo a lei de Lambert-Beer (Equação 1).

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Equação 1})$$

**[0067]** Na Figura 10 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR dos compostos **4** e **6**, em diferentes solventes.

**[0068]** Os compostos apresentam coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) característicos de transições do tipo  ${}^1\pi-\pi^*$  (Tabela 1).

Na Tabela 1 são apresentados dados fotofísicos do estado fundamental para os compostos **4** e **6** em diversos solventes, onde  $\lambda_{\text{abs}}$  é o máximo de absorção e  $\epsilon$  é a absorvidade molar.

**Tabela 1**

<b>Composto</b>	<b>Solvente</b>	<b><math>\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})</math></b>	<b><math>\epsilon (10^4 \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})</math></b>
<b>4</b>	Hexano	419	0,90
	1,4-Dioxano	411	1,03
	Diclorometano	407	1,22
	Etanol	398	1,19
	Metanol	395	1,30
	Acetonitrila	401	1,08
	Dimetilformamida	407	0,99
<b>6</b>	Hexano	371	0,22
	1,4-Dioxano	368	1,12
	Diclorometano	371	1,12
	Etanol	369	1,03
	Metanol	374	1,53
	Acetonitrila	366	1,02

---

Dimetilformamida	378	1,02
------------------	-----	------

---

**[0069]** Através da análise e dos dados obtidos a partir do espectro de absorção (Figura 11), observa-se que o composto **4** absorve na região do violeta nos solventes empregados, entre 395 até 419 nm. É possível observar um efeito de solvatocromismo negativo, ou seja, as bandas são deslocadas para o vermelho em solventes mais apolares, como o hexano e o dioxano. Outro efeito que pode ser observado é que solventes polares próticos, além do efeito da polaridade, são capazes de estabilizar o estado fundamental através de interações fortes e específicas como ligação hidrogênio, justificando os menores valores de comprimento de onda encontrados.

**[0070]** Para o composto **6**, a absorção ocorreu na região do ultravioleta nos diversos solventes, isto é, os comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{abs}$ ) ocorrem abaixo dos 400 nm. Não é possível observar uma tendência clara na localização das bandas de absorção com a alteração de natureza e polaridade do solvente empregado, mesmo em solventes que são capazes de formar ligações de hidrogênio, como o etanol e o metanol.

**[0071]** Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos **4** e **6** (Figura 12) foram obtidos utilizando os valores dos máximos de absorção apresentados na Tabela 1. O composto **4** apresenta bandas de emissão de fluorescência localizadas na região verde, enquanto o composto **6** apresenta bandas na região do azul.

**[0072]** Com exceção do solvente hexano, os compostos apresentam valores significativos para o deslocamento de Stokes ( $\leq 100$  nm), que é a diferença entre os máximos de emissão de fluorescência e de absorção na região do UV-Vis, o que no geral é o encontrado para as moléculas que contém o núcleo BTB

(Tabela 2).

**[0073]** Na Tabela 2 são apresentados dados fotofísicos do estado excitado dos compostos **4** e **6**, onde  $\lambda_{em}$  é o máximo de emissão,  $\lambda_{ex}$  o máximo de excitação e  $\Delta\lambda_{ST}$  é o deslocamento de Stokes ( $\lambda_{em} - \lambda_{abs}$ ).

**Tabela 2**

<b>Composto</b>	<b>Solvente</b>	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
<b>4</b>	Hexano	508	438	81
	1,4-Dioxano	512	426	103
	Diclorometano	509	424	101
	Etanol	511	415	113
	Metanol	509	410	114
	Acetonitrila	509	419	108
	Dimetilformamida	513	420	106
<b>6</b>	Hexano	434	373	63
	1,4-Dioxano	447	374	79
	Diclorometano	448	377	77
	Etanol	464	378	95
	Metanol	476	376	102
	Acetonitrila	453	375	87
	Dimetilformamida	456	378	86

**[0074]** Para o composto **4**, não foi observada uma tendência na localização das bandas com a mudança de polaridade do meio. Estas, por sua vez, apresentam seus máximos localizados de forma aleatória, com pequenas diferenças nos comprimentos de onda obtidos. O composto **6** apresentou um efeito de solvatocromismo positivo conforme a polaridade do meio varia. Para os solventes capazes de realizar ligações de hidrogênio, etanol e metanol, há uma estabilização adicional do estado excitado, fazendo com que o mesmo esteja mais baixo em energia e a emissão ocorra em um comprimento de onda ainda mais alto.

**[0075]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

### **Referências**

**[0076]** As referências aqui citadas são incorporadas por referência na sua totalidade para todos os fins:

Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J. P. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1969.

Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* 1995, 7, 2010.

Goto, Y.; Mizoshita, N.; Ohtani, O.; Okada, T.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* 2008, 20, 4495.

Shea, K.J.; Loy, D.A. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3306.

Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005, 79, 111.

Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. *Química Nova* 1995, 18, 171.

Aegerter, M.A.; Jafelicci, Jr. M.; Souza, D.F.; Zanotto, E.D. *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapore, 1989.

Hench, I.I.; West, J.K. *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.

Ahmad, M.; Reye, C.; Corriu, R. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 563.

Neto, B.A.D.; Lapis, A.A.M.; Silva, E.N.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* 2013, 228.

Fang, Q.; Xu, B.; Jiang, B.; Fu, H.; Chen, X.; Cao, A. *Chem. Commun.* 2005, 1468.

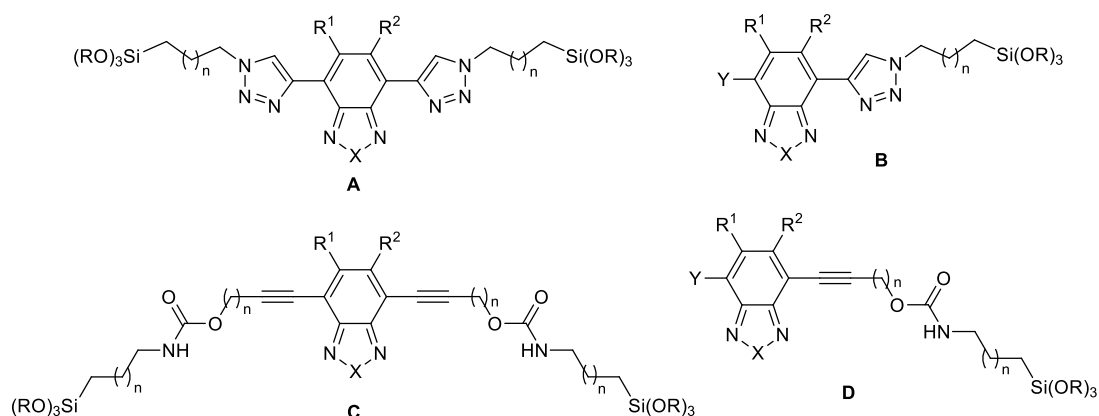
Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 7813.



## Reivindicações

1. Compostos de benzocalcogenodiazola, **caracterizado por** conter grupos trialcoxissilano.

2. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** terem as estruturas:



em que:

(i) R ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, isopropila, butila, t-butila ou arila;

(ii) R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> serem independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios;

(iii) X ser independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer O, N, S, Se ou Te;

(iv) Y ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios;

(v) n ser independentemente escolhido do grupo que compreende de 1 a 20 átomos de carbono.

3. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** compreender preferivelmente grupos dos tipos A e C, em que:

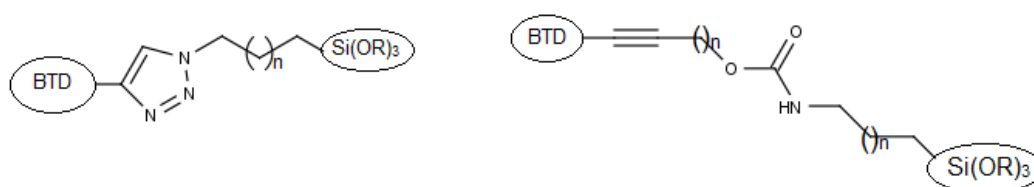
tipo A: R = Et; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = H; X = S, n = 1; e

tipo C: R = Et; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = H; X = S, n = 1.

4. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelas** benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano apresentarem estruturas mono e bifuncionalizadas (silsesquioxanos), com relação aos grupos sililados.

5. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelas** benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilano serem obtidas por espaçadores químicos.

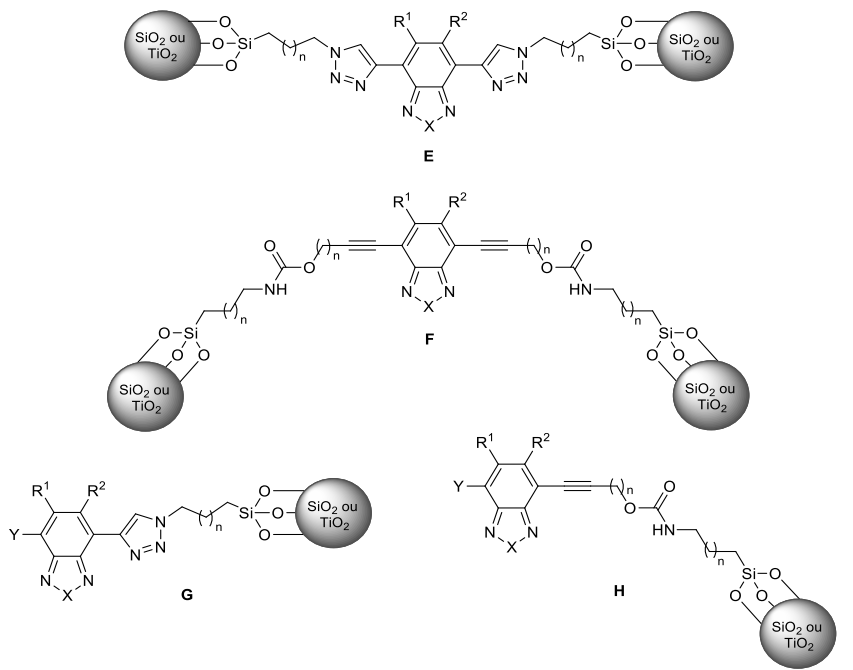
6. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelos** espaçadores químicos terem as estruturas:



7. Compostos de benzocalcogenodiazola, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizado pelo** espaçadores químicos terem uma cadeia carbônica de 1 a 20 átomos.

8. Materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico, **caracterizado por** compreenderem os compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxissilanos, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Materiais híbridos, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** compreenderem as estruturas:



em que:

- (i) R ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, isopropila, butila, t-butila ou arila;
- (ii) R1 e R2 serem independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios;
- (iii) X ser independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer O, N, S, Se ou Te;
- (iv) Y ser independentemente escolhido do grupo que compreende H, metila, etila, butila, t-butila, arila, NO<sub>2</sub> ou halogênios;
- (v) n ser independentemente escolhido do grupo que compreende de 1 a 20 átomos de carbono.

10. Materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, **caracterizado por** compreender preferivelmente grupos dos tipos A e C, em que:

- tipo A: R = Et; R1 e R2 = H; X = S, n = 1; e
- tipo C: R = Et; R1 e R2 = H; X = S, n = 1.

11. Uso dos compostos benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxisilanos, conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7,

**caracterizado por** serem utilizados como precursores na obtenção de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico.

12. Uso de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico, conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 8 a 10, **caracterizado por** serem utilizados na confecção de células solares e dispositivos OLEDs, sensores ópticos para aplicações diversas, na detecção de impressões digitais latentes, revestimentos fotoativos, e como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

**FIGURAS**

Figura 1

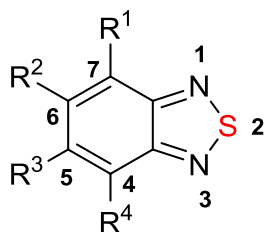
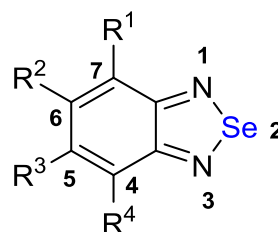
2,1,3-benzotriazol  
BTD2,1,3-benzoselenodiazol  
BSD

Figura 2

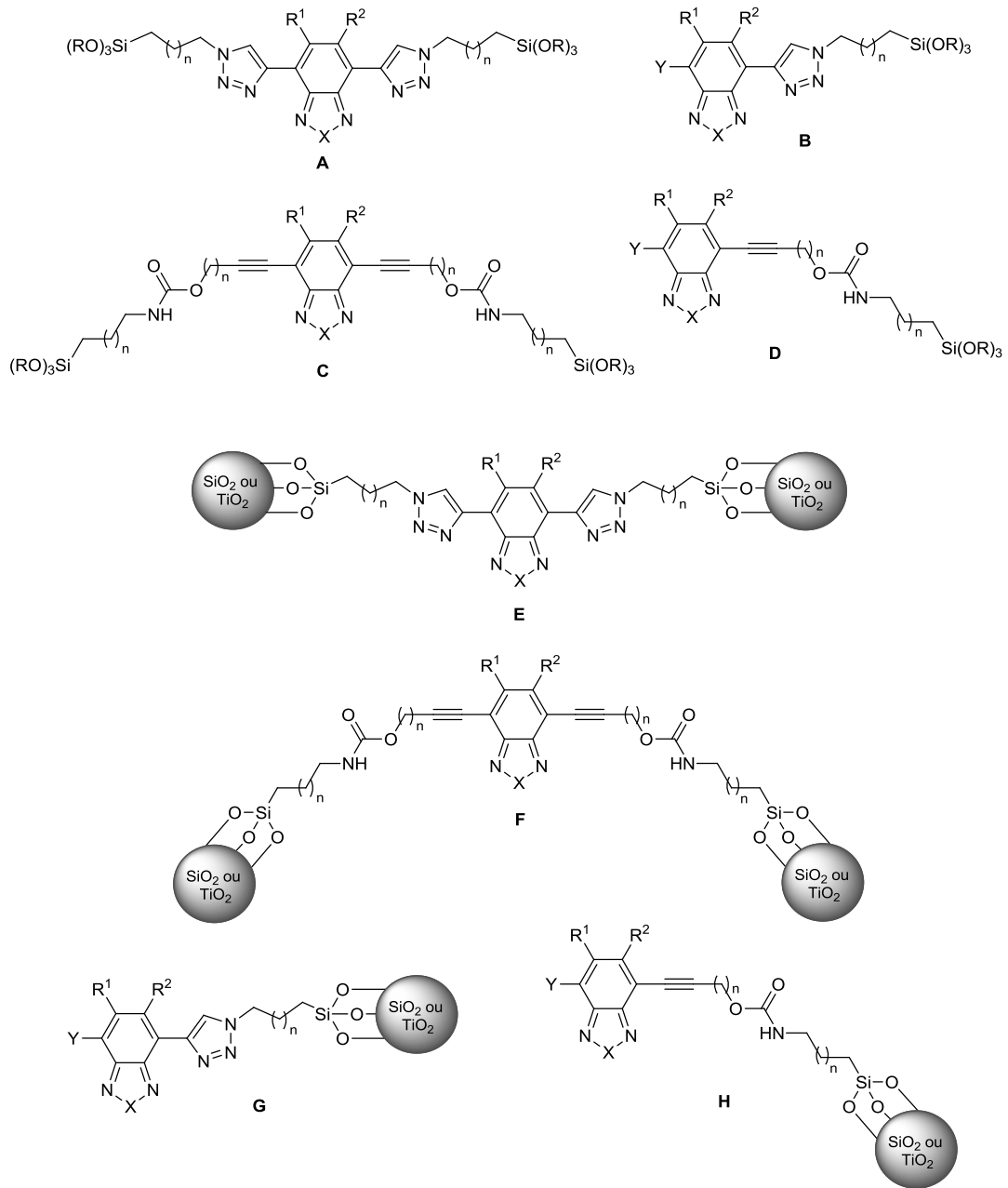


Figura 3



Figura 4

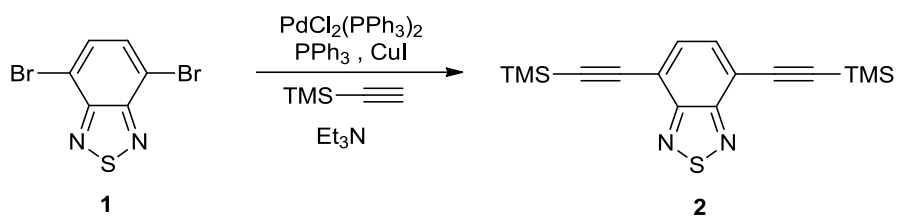


Figura 5

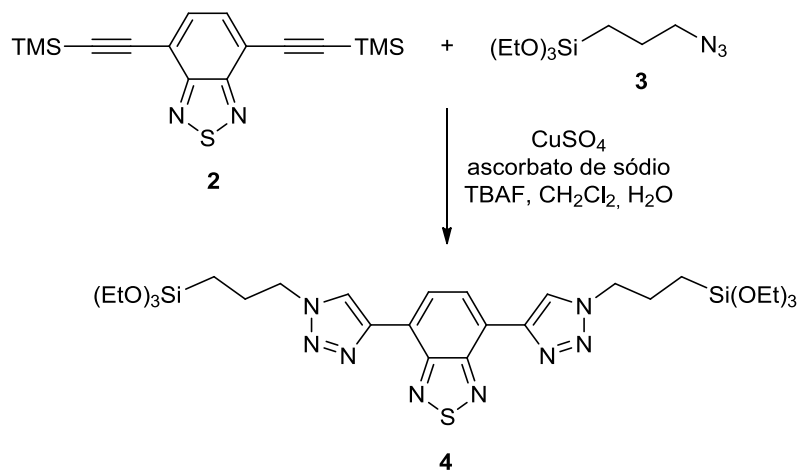


Figura 6

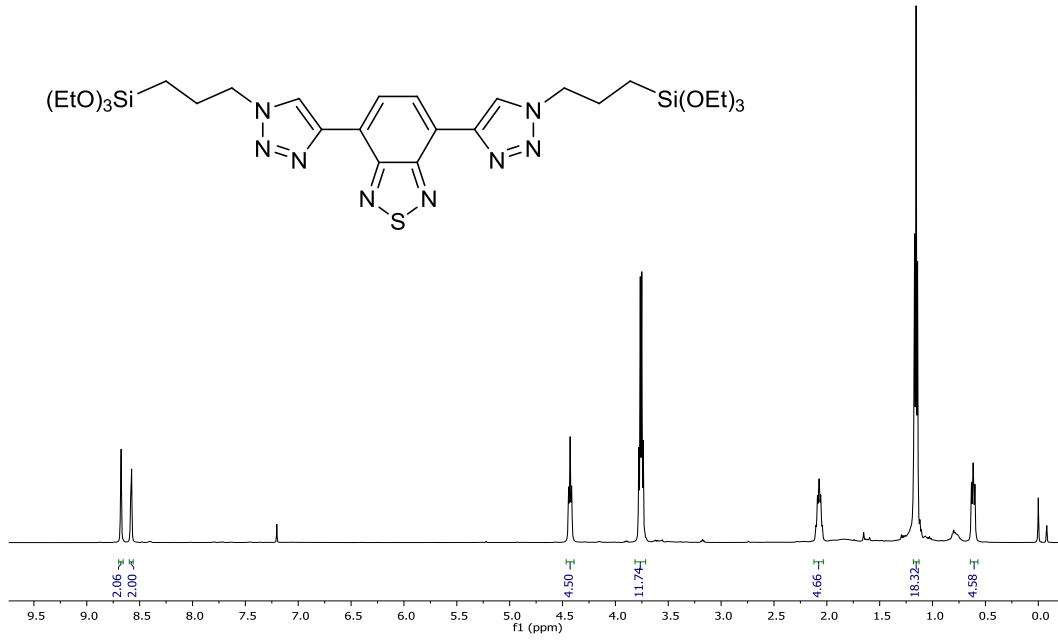


Figura 7

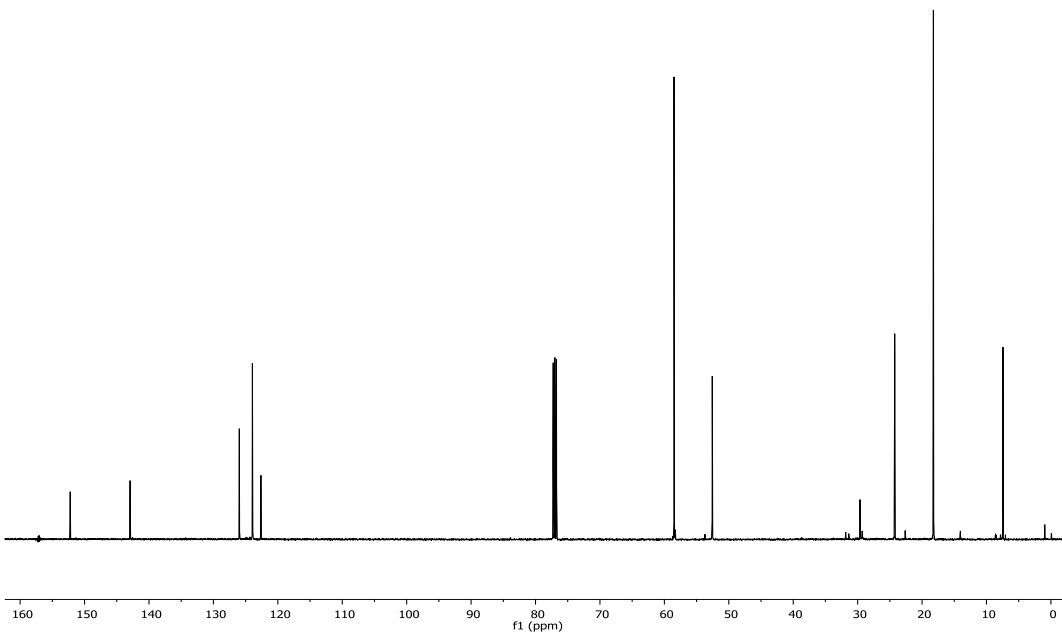




Figura 8

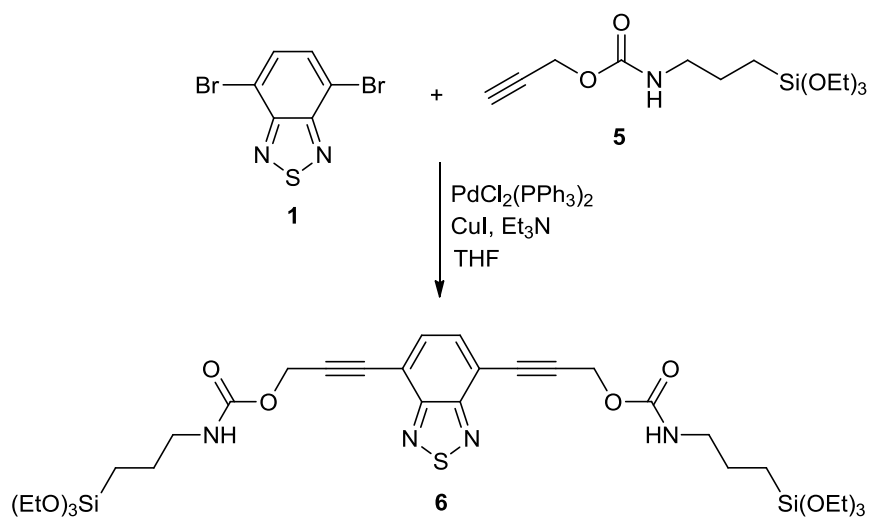


Figura 9

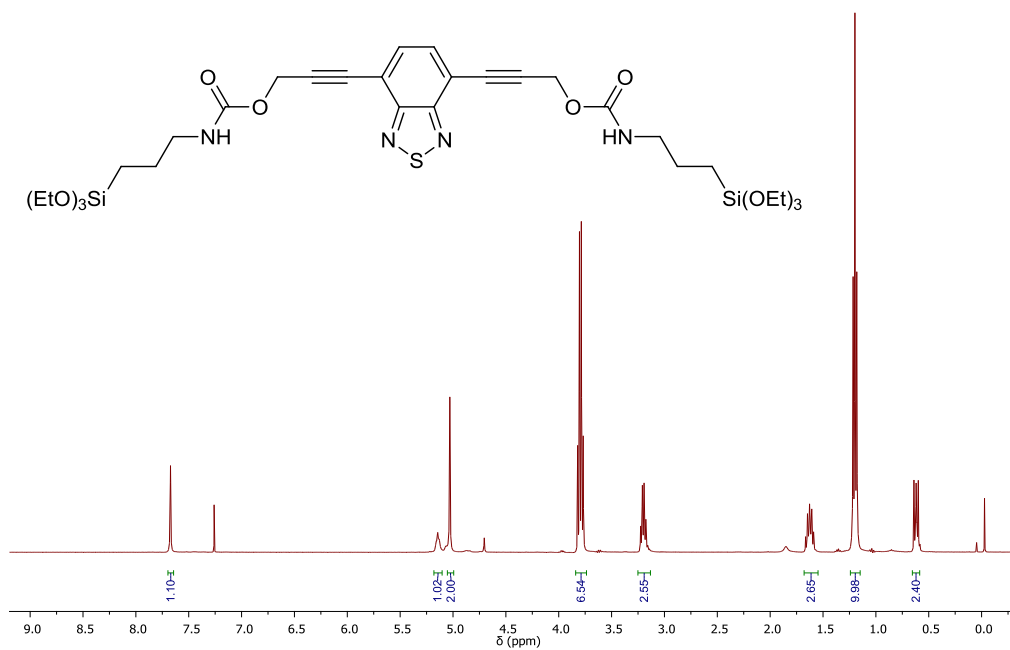


Figura 10

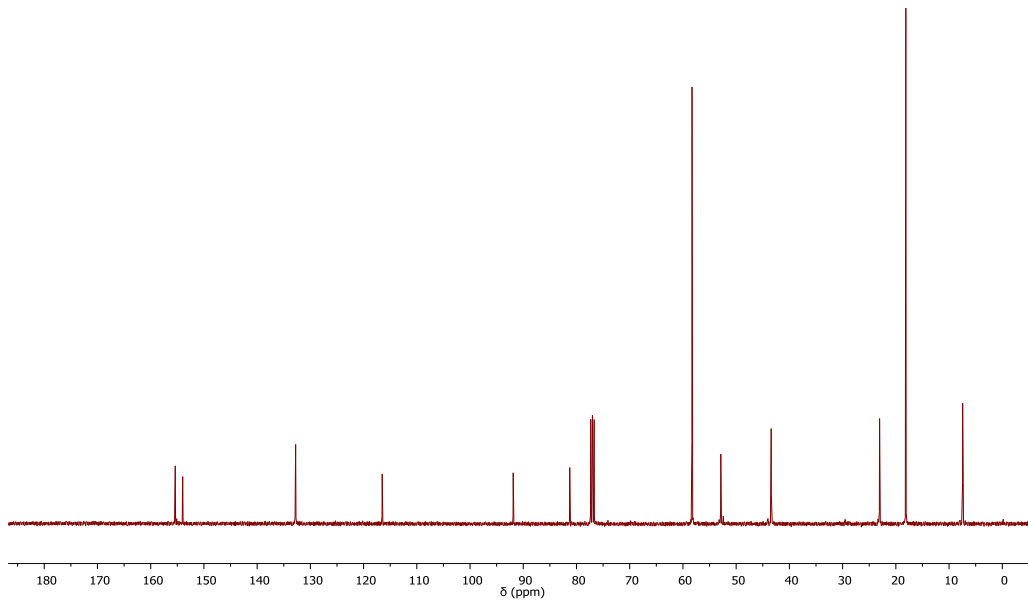


Figura 11

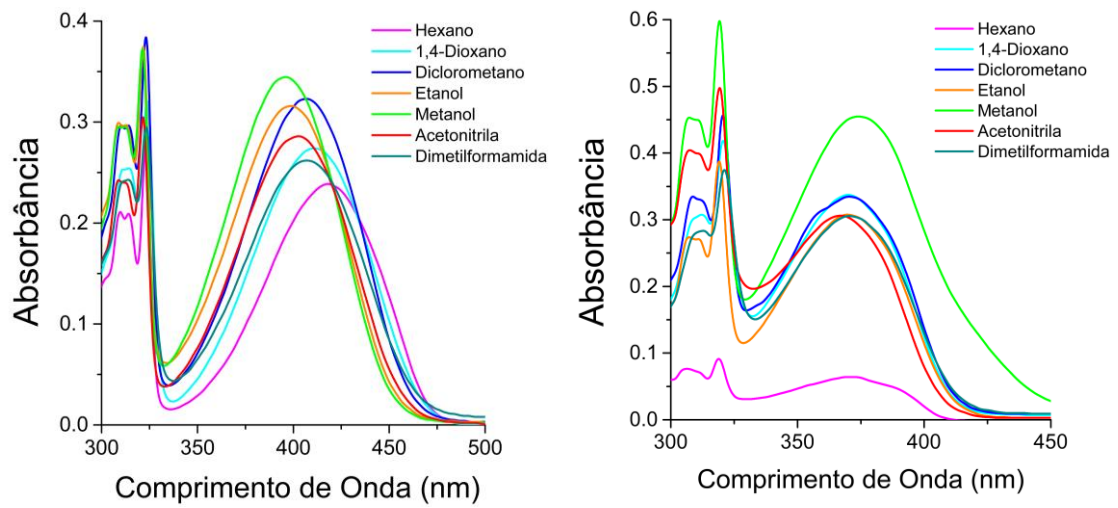
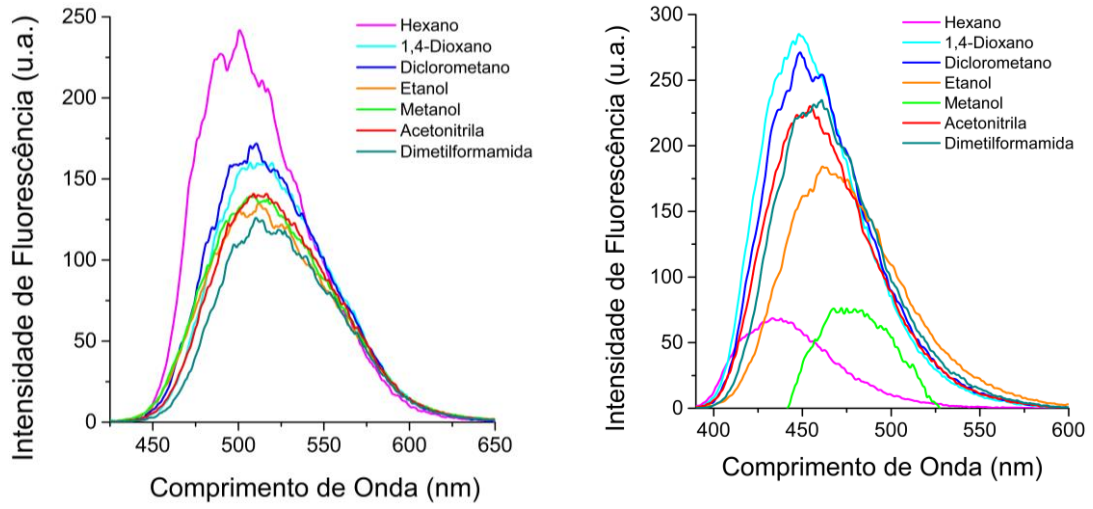


Figura 12



**Resumo****COMPOSTOS BENZOCALCOGENODIAZOLA, MATERIAIS HÍBRIDOS DO TIPO ORGÂNICO-INORGÂNICO E USOS**

A presente invenção revela obtenção de benzocalcogenodiazolas contendo grupos trialcoxilano e materiais híbridos orgânico-inorgânico obtidos a partir desses, contendo os núcleos benzotiadiazola ou benzoselenodiazola ligados a grupos trialcoxilanos por diferentes espaçadores químicos. Compostos e materiais contendo benzocalcogenodiazolas apresentam características fluorescentes permitindo sua aplicação como quimiossímulo e ainda, na síntese de materiais híbridos fluorescentes pela sua incorporação via ligação covalente em sílica, por técnica de sol-gel hidrolítico ou não-hidrolítico ou por graftização em materiais inorgânicos à base de sílica ou titânia. A obtenção desses materiais híbridos orgânico-inorgânico fluorescentes permitirá também aplicações como componentes na confecção de células solares orgânicas, revestimentos fotoativos em superfícies, sensores ópticos, agentes transportadores de elétrons ou utilizados como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

A presente invenção se situa nos campos da química e do setor energético.