



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Priscila Pazini Abatti

Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetra-aril-1,4-Dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos

Florianópolis

2023

Priscila Pazini Abatti

Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetra-aril-1,4-Dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Química
Orientador: Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Abatti, Priscila Pazini

Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetra-aril-1,4-Dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos / Priscila Pazini Abatti ; orientador, Hugo Gallardo, 2023.
203 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Síntese orgânica. 3. 1,4-dihidropirrolo[3,2-b]pirrol. 4. Cristal líquido. 5. Luminescência . I. Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Priscila Pazini Abatti

Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetra-aril-1,4-Dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 01 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Alex Molina Manfredi, Dr. (Relator)

Universidade Estadual de Minas Gerais (Dep. Ciências Exatas e da Terra)

Profª. Adriana Passarella Gerola, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina (Dep. Química)

Profª. Juliana Eccher, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina (Dep. Física)

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (Dep. Química)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado ao meu companheiro de vida e profissão
Nicolas Oliveira Decarli. Você tornou possível o que acreditei ser
impossível. Te amo!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que desempenharam um papel fundamental durante este meu período de doutorado:

Ao Professor Hugo Gallardo, minha gratidão pelo constante apoio, confiança e orientação ao longo dos anos em que integrei seu grupo de pesquisa.

A meu companheiro, Nicolás O. Decarli, pelo apoio emocional e profissional, incentivo, amizade e companheirismo ao longo de todos esses anos juntos.

A minha psicóloga, Karla, por me auxiliar a superar os desafios e frustrações que surgiram durante os últimos anos.

Aos membros do grupo de pesquisa em materiais moleculares e mesomórficos (GPM3) e do bloco da colina, assim como aos colegas e amigos, agradeço por estarem sempre presentes, mesmo à distância, oferecendo amizade e ajuda durante essa jornada.

Minha família e amigos pelo amor, carinho e compreensão constantes.

Aos parceiros e amigos da Universidade Tecnológica da Silésia, sou grata por todo carinho e atenção.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação pelo enriquecimento pessoal e profissional que obtive por todos esses anos.

Quero agradecer ao LABIME, à Central de Análises e à LDRX-UFSC por me proporcionarem a oportunidade de utilizar técnicas valiosas para a elucidação deste trabalho.

Por fim, expresso minha gratidão a FAPESC, CAPES/PROEX, INCTcatálise e CNPq pelo apoio financeiro e pelos investimentos realizados no laboratório.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Três séries, totalizando oito moléculas, derivadas do tetra-*aryl*-1,4-dihidropirrolo[3,2-*b*]pirrol (TAPP), contendo grupos alcóxi de 12 carbonos nas posições 4-, 3,4- e 3,4,5- substituídos e diferentes anisometrias, foram sintetizados, caracterizados e estudados. Com a busca pela indução de mesomorfismo foi alcançado ordem hexagonal para três dos materiais com maior número de cadeias periféricas, sendo que dois apresentaram cristalização com capacidade de manter uma organização hexagonal após resfriamento rápido do estado líquido e um apresentando propriedade líquido cristalina colunar hexagonal a temperatura ambiente. Todos os compostos mostraram boas propriedades de emissão com rendimentos quânticos de fotoluminescência (PLQYs) superiores a 80% em solução. Os resultados de solvatocromismo revelaram uma mudança no perfil do espectro de emissão, bem como um pequeno desvio positivo para o vermelho na seguinte ordem: metilcicloexano > tolueno > diclorometano > tetrahidrofurano (THF) > acetonitrila. Além disso, os compostos formaram agregados em solução de THF, variando a porcentagem de água até 90%, com efeito batocômico na emissão. A primeira série sintetizada foi aplicada como camada emissiva em dispositivos orgânicos emissores de luz contendo seis camadas. Os compostos foram dopados em uma matriz polimérica constituída por 60% de polivinilcarbazol e 40% de 2-(4-*tert*-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol, produzindo filmes com PLQYs acima de 50%. Os dispositivos emitem no azul, apresentando tensão de operação em torno de 4,0 V, com luminância superior a 1400 cd m⁻². Os espectros de eletroluminescência exibem largura total a meio máximo inferior a 70 nm e eficiência quântica externa máxima entre 4 e 7%. No geral, isso mostra que a porção TAPP é promissora para aplicações onde a luminescência é fundamental, como em dispositivos orgânicos emissores de luz.

Palavras-chave: Cristal líquido colunar; 1,4-Dihidropirrolo[3,2-*b*]pirrol; Ordem hexagonal; Alta emissão; OLED azul.

ABSTRACT

Three series comprising a total of eight molecules of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (TAPP) derivatives, were synthesized, characterized, and studied. These molecules contain 12-carbon alkoxy groups at positions 4-, 3,4-, and 3,4,5- substituted, with different anisometries. The objective was to induce mesomorphism, and hexagonal ordering was achieved in three of the materials with the highest number of peripheral chains. Among these, two compounds demonstrated crystallization while maintaining a hexagonal organization in films after fast cooling from the isotropic phase. One compound exhibited liquid crystal behavior at room temperature with a hexagonal columnar mesophase. All the compounds exhibited favorable emission properties, with photoluminescence quantum yields (PLQYs) exceeding 80% in solution. Solvatochromism results indicated a shift in the emission spectrum profile, along with a slight redshift in the following order: methylcyclohexane > toluene > dichloromethane > tetrahydrofuran (THF) > acetonitrile. Furthermore, the compounds formed aggregates in THF solution, with variations in the percentage of water up to 90%, resulting in a bathochromic effect on emission. The first synthesized series was applied as an emissive layer in organic light-emitting devices, comprising six layers. The compounds were doped in a polymeric host (polyvinylcarbazole with 40% of 2-*tert*-butylphenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazole) producing films with PLQYs above 50%. These devices emitted in blue light, with a turn on voltages of approximately 4.0 V and luminance exceeding 1400 cd m⁻². The electroluminescence spectra exhibited a full width at half maximum of 70 nm and a maximum external quantum efficiency ranging from 4 to 7%. Overall, these findings suggest that the TAPP moiety holds promise for applications where luminescence is fundamental, such as in organic light-emitting devices.

Keywords: Columnar liquid crystal; 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole; Hexagonal order; High emission; Blue-OLED.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos OLEDs desenvolvidos pelos autores Zhou <i>et al.</i> ¹⁶ e Wang <i>et al.</i> ¹⁷ tendo como camada emissiva derivados do TAPP.....	17
Figura 2. Diagrama de Jablonski para absorção, fluorescência e fosforescência. S ₀ = estado fundamental; S ₁ e S ₂ = primeiro e segundo estados singletos excitados; T ₁ = primeiro estado tripleto excitado.....	18
Figura 3. Representação esquemática da auto-organização de um mesógeno calamítico com variação da temperatura.....	21
Figura 4. Representação da anisometria exigida para a obtenção de mesógeno calamítico (i) e discóticos (ii), onde a, b e c são os eixos moleculares.	22
Figura 5. Ilustração esquematizada do arranjo molecular para as mesofases esmétricas A (SmA), esmética C (SmC), nemática (N), colunar hexaxgonal (Col _h), colunar retangular (Col _r) e colunar oblíqua (Col _{ob}).	24
Figura 6. Representação de alinhamento homeotrópico (a) e planar uniaxial (b) de mesofases colunares. As setas em amarelo representam a direção do transporte de carga em um dispositivo.	25
Figura 7. Representação de possíveis formas para um mesógeno policatenar. a) mesógeno 2,2-policatenar; (b) mesógeno 3,3-policatenar; (c) mesógeno 1,3-policatenar; (d) mesógeno 2,3-policatenar.	26
Figura 8. Representação estrutural adaptada para o mesógeno calamítico (PK1) e os mesógenos 1,2-, 1,3-policatenares (PK2, PK3, PK4 e PK5), reportados por Kanth <i>et al.</i> ⁴¹	27
Figura 9. Estruturas moleculares de 1,2,4,5-tetrafenil-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) e 1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol (DHPP).....	28
Figura 10. Comparação realizada no artigo de Martins <i>et al.</i> ⁴⁷ entre os resultados apresentados por eles e os encontrados na literatura e relação de reatividade baseados em dureza e maciez locais para os reagentes de partida.	31
Figura 11. Esquema de síntese do tetra-éster-tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3, 2-b]pirrol preparado por More <i>et al.</i> ⁴⁸	32

Figura 12. Mecanismo da reação de Mannich.	33
Figura 13. Experimentos de otimização usando <i>p</i> -cianobenzaldeído (2 mmol), <i>p</i> -toluidina (2 mmol) e diacetil (1 mmol) em 3 mL de solvente.	34
Figura 14. A esquerda, rota sintética clássica e rota sintética proposta para a formação de 1,4-bis(4-(<i>tert</i> -butil)fenil)-2,5-bis(2,6-diclorofenil)-1,4-dihidropirroló[3,2- <i>b</i>]pirrol; A direita, mecanismo simplificado para formação de TAPPs: primeiro etapa é a formação da base de Schiff e a segunda etapa envolve uma reação de Mannich e ciclocondensações. Por fim ocorre a oxidação com ar.	35
Figura 15. Relação entre os parâmetros de reação para a formação de 1,4-bis(4-(<i>tert</i> -butil)fenil)-2,5-bis(4-dicianofenil)-1,4-dihidropirroló[3,2- <i>b</i>]pirrol.	36
Figura 16. Representação estrutural dos compostos derivadas do TAPP para aplicações diversas.	37
Figura 17. Representação do sistema Doador-Aceitador nas moléculas-alvo.....	40
Figura 18. Estruturas moleculares das moléculas-alvo.	41
Figura 19. Espectro de IV dos compostos 4-(dodeciloxi)acetanilida (B) e 4-(dodeciloxi)anilina (3). (IV: pastilha de KBr)	46
Figura 20. Relação entre os espectros de RMN de ¹ H dos compostos 4-(dodeciloxi)anilina (3), 3,4-bis(dodeciloxi)anilina (4a) e 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (4b). (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz).....	47
Figura 21. Diferença entre os grupos funcionais NO ₂ e NH ₂ nos espectros de RMN, para os compostos J (1, 2 e 3) e 5 (a, b e c), e nos espectros de IV, para os compostos J2 e 5b (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz. IV: pastilha de KBr).	49
Figura 22. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	51
Figura 23. Diferença entre as estruturas moleculares dos compostos L (azul), M (verde) e 6 (vermelho) observadas nos espectros de RMN de ¹ H (para L1, M1 e 6a) e de IV (para L2, M2 e 6b) (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz. IV: pastilha de KBr).....	52
Figura 24. Espectros de RMN de hidrogênio e carbono para o composto 6b. (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz e 50 MHz).....	54

Figura 25. Análise dos grupos funcionais amina, ciano e éster nos espectros de IV para as estruturas dos compostos CNR e REST. Os espectros foram normalizados no eixo y de 0 a 1. (IV: pastilha de KBr)	57
Figura 26. Análise das diferenças estruturais das séries CNR, REST e OXAR (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz).....	58
Figura 27. Espectros de RMN de ^1H em DCM deuterado para os compostos CNR, obtidos em um equipamento de 300 MHz; (R= $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$). Simpleto em 1,56 ppm referente a água (RMN: Diclorometano deuterado; 300 MHz).....	59
Figura 28. Espectros de RMN de ^1H em clorofórmio deuterado para o composto OXAR4, obtidos em equipamentos de 200 MHz e 600 MHz.	60
Figura 29. Fotomicrografias dos compostos CNR4 (a), em 76 °C, e CNR6 (b), em 52 °C, com ampliação de 100x. As taxas de aquecimento foram de 10 °C min $^{-1}$ e 20 °C min $^{-1}$, respectivamente. O composto CNR4 mostrou crescimento de duas texturas de cristalização.	62
Figura 30. Fotomicrografias ampliadas em 100x nas temperaturas de resfriamento de 106 °C a 0,5 °C min $^{-1}$ (a), 70 °C a 20 °C min $^{-1}$ (b) e temperatura ambiente com resfriamento rápido (c) e termogramas com taxa de velocidade de resfriamento de 10°C min $^{-1}$ (d) e variação de 5, 20 e 50 °C min $^{-1}$ (e) para o composto CNR4.	63
Figura 31. Difratogramas em diferentes temperaturas para os compostos CNR4 (a e b) e CNR6 (c e d), preservando traços de estrutura hexagonal colunar na cristalização. Os espectros a e c são referentes ao aquecimento a partir da temperatura ambiente e os espectros b e d referentes ao resfriamento a partir do líquido isotrópico.	65
Figura 32. Comparação dos espectros de RMN de ^1H e fotomicrográfias (ampliação de 100x) da penúltima e última purificação realizada para o composto OXAR8.	67
Figura 33. Fotomicrografias (100x) do composto OXAR8 retiradas no aquecimento a 131,4 °C com taxa de 1 °C min $^{-1}$ (a) e durante o resfriamento a 133,8 °C com taxa de 5 °C min $^{-1}$ (b), a 133,8 °C com ampliação de 200x (c) e a 133,6 °C com as lamínulas friccionadas (d).....	68
Figura 34. Difratograma do OXAR8 obtido no aquecimento à 100 °C e dados de difração da mesofase Col $_h$ com índices de Miller (hkl) e parâmetro de célula calculados pelo programa LCDiXRy.....	69

Figura 35. Espectros de DRX (a e b) e DSC (c). Curvas calorimétricas para o segundo ciclo: rampa de 0°C a 155 °C e taxa de 10 °C min ⁻¹ . Difrátogramas em diferentes temperaturas e fotomicrografias capturadas nas temperaturas de 131°C e 50 °C, com ampliação de 100x e taxa de 10 °C min ⁻¹ ; (d) Número de moléculas por disco calculado pelo programa LCDiXRay.	70
Figura 36. Emissões em diferentes solventes para os compostos CNR2 (a), CNR4 (b), CNR6 (c). A concentração de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ foi usada para todos.....	73
Figura 37. Variação da concentração do CNR2 em solução de DCM.	74
Figura 38. Estudo de formação de agregados em THF/água para os compostos CNR2 (A), CNR4 (B) e CNR6 (C) variando as proporções de água (solução 100% THF com concentração de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹). Gráfico normalizado foi feito para evidenciar o deslocamento das bandas de emissão. Ao lado dos gráficos é mostrado as imagens das soluções com a luz UV ligada e desligada.	75
Figura 39. Efeito da variação de um não solvente (água) em THF. A emissão relativa das soluções em concentração igual a 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ é representada por esferas, e igual a 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (apenas em 90% água) é representada por estrelas.	76
Figura 40. Efeito da concentração em solução de MCH para os compostos CNR (10 ⁻⁶ até 10 ⁻³ mol L ⁻¹).	77
Figura 41. (a) Absorbância dos compostos REST em DCM; Emissão em diferentes solventes para os compostos REST2 (b), REST4 (c) e REST6 (c), com concentrações de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	79
Figura 42. Análises de formação dos agregados em mesma concentração (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em diferentes proporções de água em THF para REST2, REST4 e REST6.	80
Figura 43. Absorbância e emissão em diferentes solventes para os compostos OXAR4 (esquerda) e OXAR8 (direita) em concentrações de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	81
Figura 44. Formação de agregados em diferentes frações de água em THF para soluções de mesma concentração de OXAR4 (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹).	82
Figura 45. Emissões em filmes com 10% dos compostos CNR em PVK:PBD matriz (60:40) no método spin coating.	85
Figura 46. Espectro de emissão para filme drop-casting (clorofórmio, 10 ⁻³ mol L ⁻¹).	85
Figura 47. Representação esquemática dos OLEDs fabricados com a série CNR. Para a camada emissiva foram usados 10% dos derivados CNR dopados em matriz polimérica de PVK:PBD	

(60:40). As deposições por spin-coating foram feitas para as camadas CNR+Matriz com espessura de 25 nm e PEDOT:PSS com espessura de 30 nm. As demais foram depositadas por evaporação..... 86

Figura 48. (A) Diagrama CIE 1931 de coordenadas cromáticas para eletroluminescência dos dispositivos OLED D1, D2 e D3 contendo CNR2, CNR4 e CNR6; (B) Imagens fotográficas para os dispositivos em funcionamento; (C) Espectro de emissão normalizado dos dispositivos OLED D1, D2 e D3..... 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedimento geral para a preparação das moléculas-alvo.	55
Tabela 2. Determinação do ponto de fusão via MOLP.	61
Tabela 3. Resultados de absorção e emissão para os compostos CNR em solução.	72
Tabela 4. Resultados de absorção e emissão dos compostos REST e OXAR em solução.	78
Tabela 5. Valores das energias dos orbitais HOMO-LUMO.	83
Tabela 6. Resultados de emissão para os compostos CNR em filme fino obtido por spin coating.	84
Tabela 7. Dados obtidos para os OLEDs.	87

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do 2-(4-cianofenil)-4,5-dimetil-1-(4-metilfenil)imidazol, com 2 % de rendimento, descrita por Janiga <i>et al.</i> ⁴⁴	29
Esquema 2. Mecanismo de reação proposto por Janiga <i>et al.</i> ⁴⁴ para a formação de TAPP.	29
Esquema 3. Representação esquemática para a síntese da série CNR.	42
Esquema 4. Rotas sintéticas dos precursores 3, 4a e 4b, derivados da anilina. i) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , MEC, refluxo; ii) 1. HCl/H ₂ O, 2. solução de NaOH, pH = 8; iii) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , TBAB, MEC, refluxo; iv) NaNO ₃ , DCM, HNO ₃ , -5°C → temp.amb.; v) (10%) Pd/C, gás H ₂ , THF.....	43
Esquema 5. Representação esquemática para a síntese da série REST.....	44
Esquema 6. Rota sintética dos precursores 5, derivados da anilina com conectores éster em sua estrutura. vi) H ₂ SO ₄ , MeOH ou EtOH, refluxo; vii) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , MEC, refluxo; viii) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , TBAB, MEC, refluxo; ix) KOH, EtOH/H ₂ O, refluxo; x) DCC/DMAP, DCM seco, gás Ar., temp. amb.; xi) (10%) Pd/C, gás H ₂ , THF.....	45
Esquema 7. Representação esquemática para a síntese da série OXAR e rota sintética dos precursores 6, derivados do benzaldeído. xii) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , MEC, refluxo; xiii) BrC ₁₂ H ₂₅ , K ₂ CO ₃ , TBAB, MEC, refluxo; xiv) NH ₄ Cl, NaN ₃ , DMF, refluxo; xv) DCC, Tol, 110 °C.	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACN – Acetonitrila
- Al – Alumínio
- CBP – 4,4'-Bis(*N*-carbazolil)-1,1'-bifenil
- CCD – Cromatografia de Camada Delgada
- CL – Cristal Líquido
- Col – Mesofase colunar
- Col_h – Mesofase colunar hexagonal
- Col_{ob} – Mesofase colunar oblíqua
- Col_r – Mesofase colunar retangular
- Cr - Fase cristal
- CV (Cyclic Voltammetry) – Voltametria cíclica
- DCM – Diclorometano
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DRX – Difração de raios-X
- DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) – Calorimetria diferencial de varredura
- EO – Eletrônica Orgânica
- EQE (*External Quantum Efficiency*) – Eficiência quântica externa
- FWHM (*Full Width at Half Maximum*) – Largura total na metade do máximo
- HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) – Orbital molecular mais alto ocupado
- ITO – Óxido de índio-estanho
- LC – Líquido cristalino
- LCD (*Liquid-Crystal Display*) – Displays de cristais líquidos
- LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) – Orbital molecular mais baixo desocupado
- MCH – Metilciclohexano
- MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada
- N – Mesofase nemática
- OFET (*Organic Field-Effect Transistor*) – Transistor orgânico de efeito de campo
- OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) – Diodo orgânico emissores de luz
- OPV (*Organic Photovoltaics*) – Células fotovoltaicas orgânicas
- PBD - 2-(4-*tert*-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol
- PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
- PLQY (*Photoluminescence quantum yield*) – Rendimento quântico fotoluminescente

ppm – Parte por milhão

PSS – Poli(estirenosulfonato)

PVK – Poli(9-vinilcarbazol)

RMC – Reação Multicomponente

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Sm – Mesofase esméctica

TAPP – Tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol

TBPi – 2,2',2''-(1,3,5-benzinotriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol)

TCTA – 4,4',4'''-tris(carbazol-9-il)-trifenilamina

THF – Tetrahidrofurano

Tol – Tolueno

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	LUMINESCÊNCIA	17
1.2	CRISTAL LÍQUIDO	19
1.3	NÚCLEO MESOGÊNICO TETRA-ARILPIRROLO[3,2-B]PIRROL.....	27
2	OBJETIVOS	39
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	42
3.2	ESTUDOS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS	61
3.3	ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS	71
3.4	APLICAÇÃO DOS COMPOSTOS CNR.....	84
4	CONCLUSÕES.....	89
5	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	91
5.1	TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS	91
5.2	MATERIAIS	93
5.3	SÍNTESES.....	93
	PUBLICAÇÃO	112
	REFERENCIAS	130
	ANEXOS	139

1 INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica (EO) é um campo de pesquisa interdisciplinar que combina princípios da eletrônica convencional com materiais orgânicos, como polímeros e pequenas moléculas semicondutoras, para a criação de dispositivos eletrônicos.¹ Esses materiais são compostos por moléculas contendo átomos de carbono em sua estrutura, como principal elemento constituinte, e não apresentam metais em sua composição.

Dentre as vantagens de se utilizar compostos orgânicos semicondutores, estão a flexibilidade, o baixo custo e a versatilidade.² Esses materiais podem ser utilizados na fabricação de componentes eletrônicos flexíveis, como telas de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), possibilitando a criação de dispositivos eletrônicos leves, resistentes e portáteis.³ A versatilidade da EO pode gerar uma variedade de aplicações, abrangendo estudos diversos voltados para sensores, células solares, displays e iluminação, entre outros. Isso torna esta área do conhecimento, que está em constante evolução, empolgante e encorajadora.⁴⁻⁷

Embora a EO ofereça muitas vantagens, também enfrenta desafios significativos, como na estabilidade química a longo prazo dos semicondutores orgânicos (sobretudo em OLEDs azuis), na baixa mobilidade de cargas e na competição direta com tecnologias já consolidadas.⁸ No entanto, com o avanço contínuo da pesquisa e o interesse crescente na sustentabilidade e eficiência energética, a EO continua desempenhando um papel importante na tecnologia do mundo contemporâneo.

Os cristais líquidos, por sua vez, desempenham um papel fundamental em diversos campos do conhecimento, sendo amplamente estudados na área biológica e tecnológica, bem como na EO. A aplicação mais comumente encontrada para esses materiais são em display LCD (Dispositivo de cristal líquido), apresentando um alto valor agregado. A busca por novas moléculas para diferentes aplicações tecnológicas é de extrema importância. Em geral os esforços se encontram na síntese de moléculas com propriedades líquido-cristalinas a temperatura ambiente. Porém, esta não é a única propriedade buscada pelos grupos de pesquisa e, principalmente, pela indústria.⁹ Para aplicação em OLED são procuradas características referentes à melhoria do funcionamento dos dispositivos, como, por exemplo, o aumento das suas propriedades de transporte de elétrons/buracos, o que resulta na maior eficiência do dispositivo final. Também procura-se obter boa estabilidade térmica e química, sendo de grande ajuda para aumentar a vida útil dos dispositivos.⁹ Além da utilização em OLED,^{10,11} os cristais líquidos apresentam propriedades compatíveis para utilização como camada ativa em transistor

orgânico de efeito de campo (OFET)^{12,13} e célula fotovoltaica orgânica (OPV)¹⁴ em células solares.

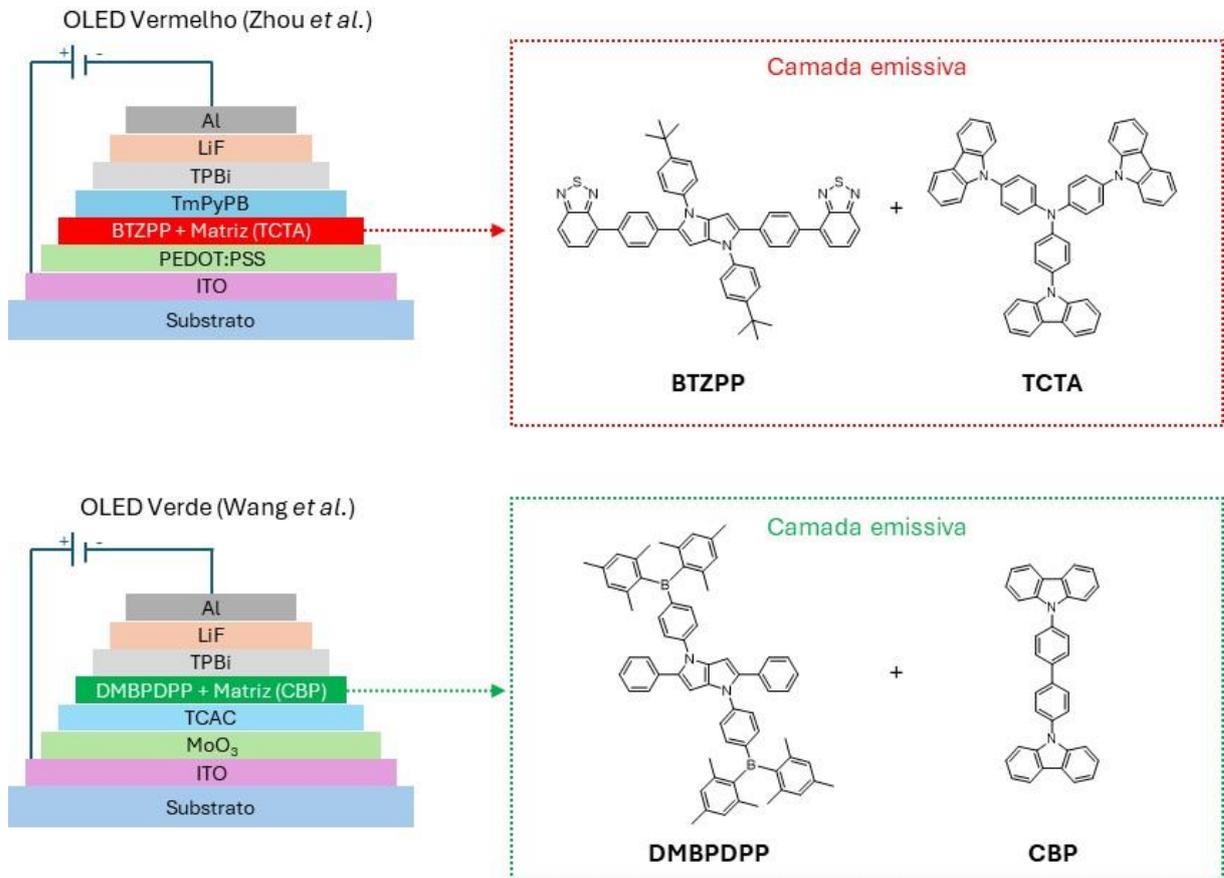
Essa ampla aplicação tem origem na propriedade intrínseca do material líquido cristalino, podendo ser associada à combinação da fluidez de um líquido, com a organização e anisotropia óptica de um sólido. Essas características tornam os materiais sensíveis a estímulos externos e capazes de gerar respostas a partir de uma aplicação de energia. Celulares, televisores e telas de computadores apresentam em sua composição esse tipo de material, comprovando a eficiência dos mesmos.⁹

A molécula tetra-aril-1,4-dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (TAPP) é uma estrutura química fascinante e de grande interesse na ciência dos materiais e na pesquisa em nanotecnologia. Ela pertence à classe de compostos orgânicos heterocíclicos, apresentando dois anéis pirrol fundidos, cada um ligado a dois grupos aril, resultando em uma estrutura tetra-arilada única.¹⁵ Essa combinação de anéis aromáticos confere propriedades singulares e aplicações potenciais em diversas áreas da ciência. Através da modificação dos grupos aril, as moléculas podem ser ajustadas para modular suas propriedades, tais como solubilidade, estabilidade e luminescência.

As possibilidades de modificação do TAPP levaram ao surgimento de uma ampla variedade de aplicações potenciais em diferentes campos da ciência. O TAPP tem sua estrutura altamente conjugada permitindo a condução de elétrons e buracos, tornando-o um candidato promissor para componentes eletrônicos leves, flexíveis e de baixo custo. Além disso, o TAPP foi reportado demonstrando propriedades fotoluminescentes interessantes, o que o torna adequado para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Na literatura, encontram-se dois estudos recentemente publicados (2019 e 2020) que investigam a aplicação de derivados de TAPP em dispositivos OLED.^{16,17} Estas moléculas, dopadas em matriz de TCTA (4,4',4'''-tris(carbazol-9-il)-trifenilamina) ou CBP (4,4'-Bis(*N*-carbazolil)-1,1'-bifenil), em proporções variadas, foram aplicadas como camada emissiva, resultando em emissões de luz nas cores vermelho e verde (Figura 1). Os dispositivos apresentaram comprimentos de onda de emissão em 600 nm (vermelho) e 518 nm (verde), enquanto a eficiência quântica externa (EQE) dos OLEDs atingiu um valor máximo em torno de 3%. Essa demonstração de relação estrutura/propriedade, alcançada por meio de modificações na estrutura química, possibilitou a fabricação de dois dispositivos em cores distintas, ampliando significativamente as possibilidades de aplicação por meio de uma variedade de cores.^{16,17}

Figura 1. Representação esquemática dos OLEDs desenvolvidos pelos autores Zhou *et al.*¹⁶ e Wang *et al.*¹⁷ tendo como camada emissiva derivados do TAPP.



Fonte: Zhou *et al.* / Org. Electron., v.65, 2019; Wang *et al.* / J. Mater. Chem. C, v.8, 2020.^{16,17}

Contudo, é importante ressaltar que as pesquisas sobre os derivados do TAPP ainda estão em desenvolvimento, sendo relativamente poucos os estudos destas moléculas em OLEDs e nenhum relato até o momento sobre a obtenção de propriedades líquido-cristalinas para esse potencial centro mesogênico. Isso torna as características únicas dessa molécula um tópico de pesquisa atraente e promissor, abrindo perspectivas para avanços significativos na ciência dos materiais e em diversas tecnologias que poderão impactar positivamente a sociedade no futuro.

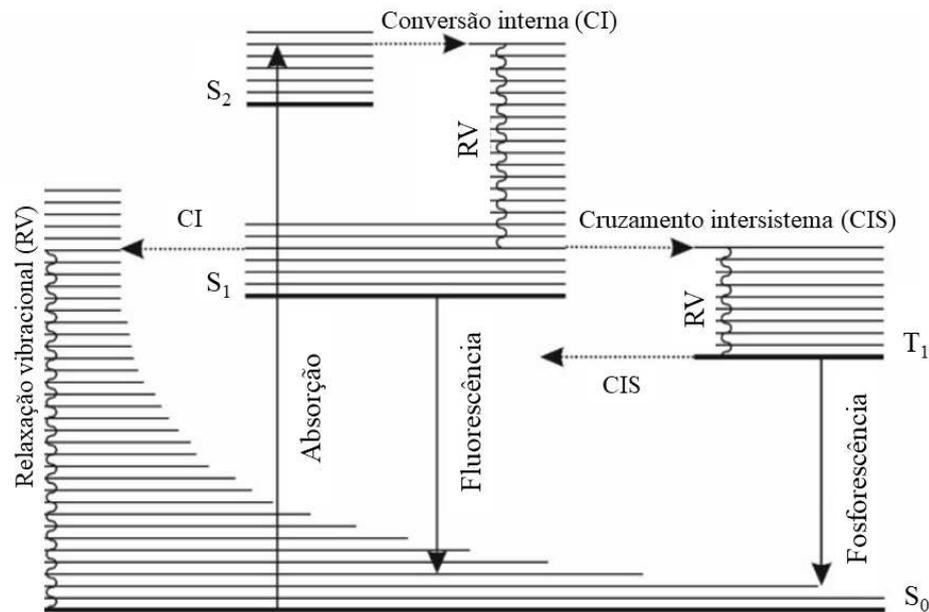
1.1 LUMINESCÊNCIA

A luminescência é um fenômeno óptico no qual um material emite energia na forma de luz visível após a absorção de radiação eletromagnética ou de alguma outra fonte de excitação, como injeção de elétrons ou processos químicos. Essa emissão de luz ocorre quando os elétrons excitados retornam ao seu estado fundamental, liberando a energia adquirida sob a

forma de fótons.¹⁸ Essa propriedade é comumente encontrada em materiais cromóforos, sendo observada em compostos orgânicos e inorgânicos.

Existem vários processos de emissão que caracterizam a luminescência, no entanto, conforme ilustrado no diagrama de Jablonski (Figura 2), serão destacados apenas os processos de fluorescência e fosforescência. A fluorescência, como processo radioativo mais simples, é a emissão de luz que ocorre dentro de nanossegundos após a absorção de energia. Esse processo acontece quando o elétron excitado retorna do estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0) através da emissão de fótons em um determinado comprimento de onda.¹⁹

Figura 2. Diagrama de Jablonski para absorção, fluorescência e fosforescência. S_0 = estado fundamental; S_1 e S_2 = primeiro e segundo estados singletos excitados; T_1 = primeiro estado tripleto excitado.



Fonte: Šipoš *et al.* / Rev. Cubana Fis., v.37, 2020.²³

Ao contrário da fluorescência, a fosforescência envolve um atraso na emissão de luz, onde os elétrons excitados sofrem um processo de cruzamento intersistemas (CIS), passando do estado S_1 para o estado tripleto excitado (T_1) e então decaindo do estado T_1 para o estado S_0 através da emissão de fótons em um comprimento de onda maior (comparado ao observado para o decaimento direto do estado S_1). Esses elétrons no estado T_1 permanecem no estado excitado por um período maior antes de retornar ao estado S_0 e, portanto, a emissão de luz ocorre em um momento posterior. Esse tempo de vida mais longo (cerca de milissegundos)

acontece devido a emissão do estado T_1 para o S_0 ser um evento proibido por spin, necessitando de uma inversão de spin antes de decair para o estado fundamental.²⁰

O comprimento de onda da luz é diretamente relacionado à sua cor e à sua energia. A luz com comprimentos de onda mais curtos tem maior energia, enquanto luz com comprimentos de onda mais longos tem menor energia. O comprimento de onda no visível varia de aproximadamente 400 nm (violeta/azul) a 700 nm (vermelho). A modificação estrutural de uma molécula cromófora pode alterar as energias de absorção e emissão envolvidas. É possível ajustar a cor da luz emitida a partir da variação de energia “*bandgap*” entre HOMO e LUMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia e orbital molecular não ocupado de mais baixa energia), permitindo um controle maior de estrutura/propriedade eletrônica.²¹

Ajustes de nível de energia HOMO e LUMO podem ser feitos ao combinar um sistema molecular π -conjugado com porções doadoras e aceitadoras de elétrons na sua estrutura. Os chamados cromóforos “*push-pull*” são amplamente conhecidos pela deslocalização eletrônica entre as partes doadoras e aceitadoras, podendo-se assim projetar estruturas moleculares com níveis de energia, intervalo de banda e planaridade apropriados.²²

1.2 CRISTAL LÍQUIDO

Os cristais líquidos (CLs) são materiais que apresentam um *estado líquido cristalino* (estado LC). Também chamado de *estado mesomórfico*, o estado LC é definido por apresentar propriedades intermediárias entre o cristal e o líquido. Essas propriedades trazem para o material uma combinação de certa ordem e certo grau de fluidez.²⁴

1.2.1 Definições

Em um sólido cristalino o grau de ordem molecular é definido tridimensional, trazendo tanto ordem posicional quanto orientacional de longo alcance. Em um líquido isotrópico, no entanto, a desordem é mantida. As moléculas, no espaço, não têm direção privilegiada.²⁵

Para um CL, a ordem orientacional é mantida, porém a ordem posicional pode ser parcialmente ou totalmente perdida, dependendo da auto-organização das moléculas na mesofase.²⁶ *Mesofase* é o nome dado para a fase líquido-cristalina (fase LC) que ocorre em uma faixa definida de temperatura, pressão ou concentração.^{25,27}

As mesofases podem ser *enantiotrópicas* ou *monotrópicas*. Quando enantiotrópica, a mesofase é termodinamicamente estável sob uma faixa definida de temperatura e pressão. Quando monotrópica, a mesofase é metaestável, podendo ser induzida pelo super resfriamento do líquido isotrópico ou da mesofase enantiotrópica.^{25,27}

Em um CL não é definido um *ponto de fusão* como em um cristal, mas sim, temperaturas de transição que definem a transição de fase cristalina para mesofase e mesofase para fase líquido isotrópica. A temperatura de transição da mesofase de maior temperatura para o líquido isotrópico é chamada de *ponto de clareamento*.²⁷

Na síntese de CLs as moléculas que apresentam mesomorfismo são denominadas *mesógenos*. Um fator muito importante a ser considerado no desenvolvimento desses mesógenos é a *anisometria molecular*. Isto é, a molécula precisa que um dos três eixos moleculares apresente um comprimento muito diferente em relação aos outros dois eixos. A partir daí, dependendo da anisometria escolhida, podem ser induzidas mesofases com propriedades anisotrópicas (óptica, elétrica e magnética).²⁸

Diferentemente da *isotropia* que exibe propriedades físicas idênticas em todas as direções, a *anisotropia* é definida como uma característica que exibe mudanças nas propriedades físicas ou mecânicas do material quando medida ao longo de diferentes eixos moleculares.²⁹

1.2.2 Classes de cristal líquido

Os CLs são geralmente divididos em duas grandes categorias, os liotrópicos e os termotrópicos. As mesofases apresentadas por mesógenos termotrópicos são observadas a partir da variação da temperatura (quando variada a pressão são denominados mesofase barotrópica). Ao passo que, para os liotrópicos, as mesofases se formam na presença de um solvente adequado, em condições apropriadas de concentração, temperatura e pressão. Alguns mesógenos apresentam mesofases tanto liotrópica quanto termotrópica, esses materiais são denominados compostos anfitrópicos.^{27,30}

1.2.3 Cristal líquido termotrópico

Os CLs termotrópicos são compostos que apresentam mesomorfismo em função da temperatura. Eles são formados por um único mesógeno ou mistura de mesógenos. A estrutura

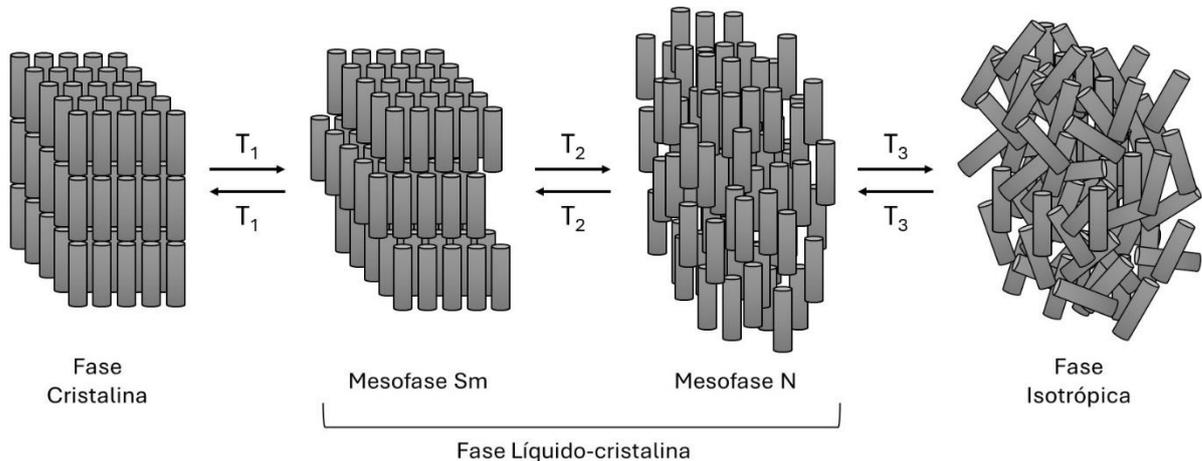
molecular desses mesógenos, geralmente, é composta por um centro rígido anisométrico com segmentos flexíveis conectados ao longo de um eixo molecular ou nas periferias.^{25,30}

Os mesógenos termotrópicos, dependendo da sua anisometria, podem ser classificados em dois grupos: os convencionais e os não convencionais. Dentro dos convencionais são encontrados os mesógenos calamíticos e discóticos. E dentro dos não convencionais podem ser encontrados os mesógenos policatenares, curvados, gêmeos etc.²⁶

Como mencionado anteriormente, a formação da mesofase é dependente da auto-organização das moléculas mesogênicas. Outro fator existente é a possibilidade de indução de uma ou mais mesofases para um único mesógeno, dependendo da sua anisometria. Isto implica que, ao aquecer ou resfriar o material líquido cristalino, as moléculas podem se arranjar de diferentes formas em uma determinada faixa de temperatura, proporcionando ao material possíveis propriedades anisotrópicas diferentes entre si.^{28,31}

Na Figura 3, é mostrado uma representação esquematizada do rearranjo molecular de um mesógeno calamítico com a variação da temperatura. Com o aquecimento da fase cristal, nesta representação, as moléculas se organizam em camadas, denominada mesofase esméctica (Sm).³²

Figura 3. Representação esquemática da auto-organização de um mesógeno calamítico com variação da temperatura.



Fonte: Demus et al. / Handbook of liquid crystal, vol. 2A.³²

A partir do aquecimento da mesofase Sm, as camadas são quebradas para a formação da mesofase nemática (N), sendo essa uma mesofase com menor grau de organização, mantendo apenas a ordem orientacional. Continuando com o aquecimento, é atingido o ponto de

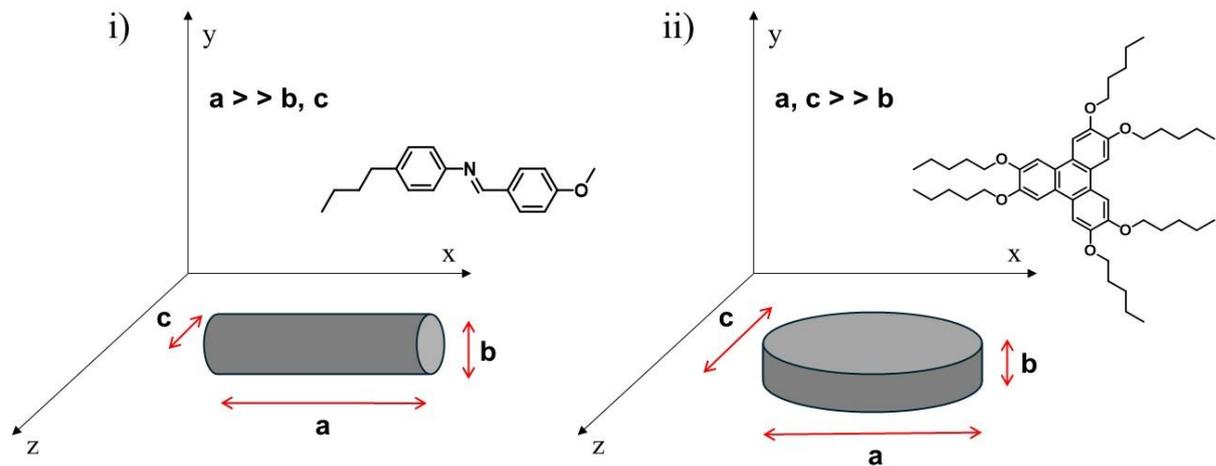
clareamento, onde ocorre a transição da mesofase N para o líquido isotrópico, tornando o sistema totalmente desordenado.³²

Vale lembrar que na Figura 3, é representado um material com mesofases enantiotrópicas, em que os rearranjos mesomórficos acontecem tanto no aquecimento quanto no resfriamento.²⁷

1.2.3.1 Mesógeno calamítico e discótico

Os mesógenos calamíticos possuem uma anisometria molecular que se assemelha a um bastão, enquanto os discóticos possuem uma anisometria molecular que se assemelha a um disco. No caso dos calamíticos o comprimento de um dos três eixos moleculares é muito maior que os outros dois, apresentando unidades mesogênicas mais alongadas.³² Por outro lado, para os discóticos, o comprimento de um dos eixos é muito menor que os outros dois, implicando na utilização de unidades mesogênicas circulares.³³ A Figura 4 mostra a representação das anisometrias exigidas para tais mesógenos.

Figura 4. Representação da anisometria exigida para a obtenção de mesógeno calamítico (i) e discóticos (ii), onde a, b e c são os eixos moleculares.



Fonte: Demus et al. / Handbook of liquid crystal, vol. 2A, vol. 2B.^{32,33}

Na Figura 4i, é mostrado um exemplo de mesógeno calamítico, que apresenta mesofase N, onde pode ser observado a presença de dois anéis benzênicos substituídos com grupos metóxi na posição *para* do anel a direita e butila na posição *para* do anel a esquerda, sendo conectados por um grupo imina no centro da molécula.³⁴ Por outro lado, na Figura 4ii, é exibido um exemplo de mesógeno discótico, que apresenta mesofase colunar hexagonal (Col_h),

onde o centro rígido é constituído por quatro anéis benzênicos condensados, substituídos em suas periferias por grupos alcóxi flexíveis com cinco átomos de carbono nas cadeias alifáticas.³⁵

1.2.3.2 Estrutura molecular básica

Na síntese de novos mesógenos calamíticos, a estrutura molecular básica para a preparação destes materiais precisa, geralmente, apresentar um núcleo rígido alongado formado por dois ou mais anéis aromáticos. A estrutura pode conter grupos conectores, do tipo imina (-C=N-), olefina (-C=C-), azo (-N=N-), éster (-COO-), amida (-NCO-), tioéster (-SCO-), entre outros, proporcionando propriedades como linearidade e polarizabilidade. Adicionalmente, é preciso conter cadeias flexíveis nas extremidades, ao longo do maior eixo, podendo substituir uma das cadeias por grupos polares e compactos, como por exemplo: -NO₂ e -CN. Além disso, é possível incorporar substituintes laterais formados por pequenas unidades, como halogêneos e grupos metila.^{25,32}

Em contrapartida, para o desenvolvimento de novas estruturas mesogênicas discóticas, em geral, é preciso que o mesógeno apresente um núcleo aromático central, funcionalizado com seis ou mais cadeias alquílicas nas periferias (ao redor do núcleo), cada uma com cinco ou mais átomos de carbono. As cadeias são responsáveis por proporcionar uma maior estabilidade à mesofase formada.^{31,33}

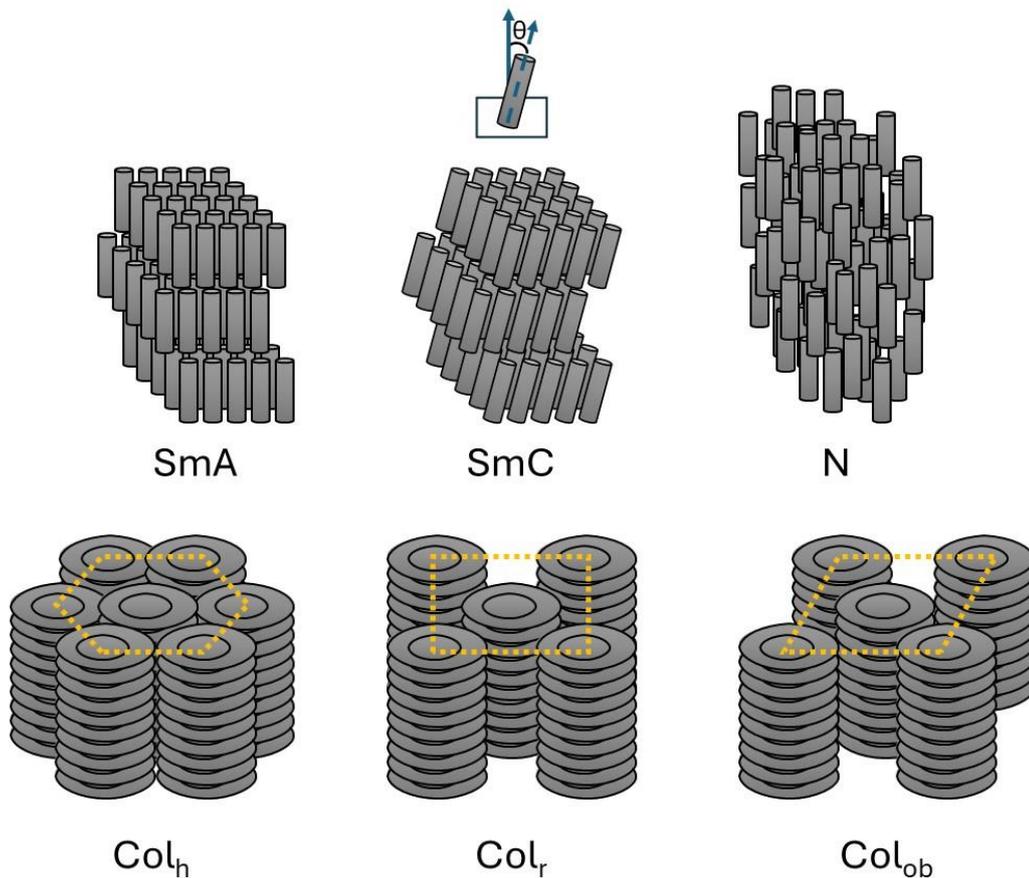
Além do exemplo citado acima com o núcleo discóticos trifenileno³⁵ (Figura 4ii) é possível observar estruturas com núcleos derivados também de heterociclos, como por exemplo, ftalocianina³⁶, tristiazolotriazina (TTT)³⁷, entre outros.

1.2.3.3 Mesofases

Os mesógenos convencionais, apresentam mesofases do tipo Nemática (N), Nemática Quiral (N*), Esmética (Sm) e Colunar (Col). No geral, as mesofases N se organizam de forma a manter ordem apenas orientacional através de seu eixo molecular, proporcionando uma desordem posicional parecida com a fase isotrópica. As moléculas nessa mesofase se encontram alinhadas paralelamente umas às outras e apresentam liberdade de rotação em torno de seu próprio eixo (Figura 5).²⁶ Tanto os mesógenos calamíticos, quanto os discóticos podem induzir esse arranjo molecular, sendo ele o mais fluido.^{32,33}

As mesofases Sm apresentam ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de curto alcance, fazendo com que as moléculas se arranjam em camadas, empilhando-se umas sobre as outras. As mesofases Sm mais comumente observadas são: as Esmética A (SmA) e Esmética C (SmC). O arranjo molecular das mesmas, pode ser observado na Figura 5. Para a SmA as moléculas se organizam mantendo o longo eixo molecular orientado perpendicularmente ao plano da camada, ao mesmo tempo que para SmC as moléculas apresentam este eixo molecular com um ângulo de inclinação θ em relação ao vetor normal do plano da camada.³²

Figura 5. Ilustração esquematizada do arranjo molecular para as mesofases esméticas A (SmA), esmética C (SmC), nemática (N), colunar hexaxgonal (Col_h), colunar retangular (Col_r) e colunar oblíqua (Col_{ob}).



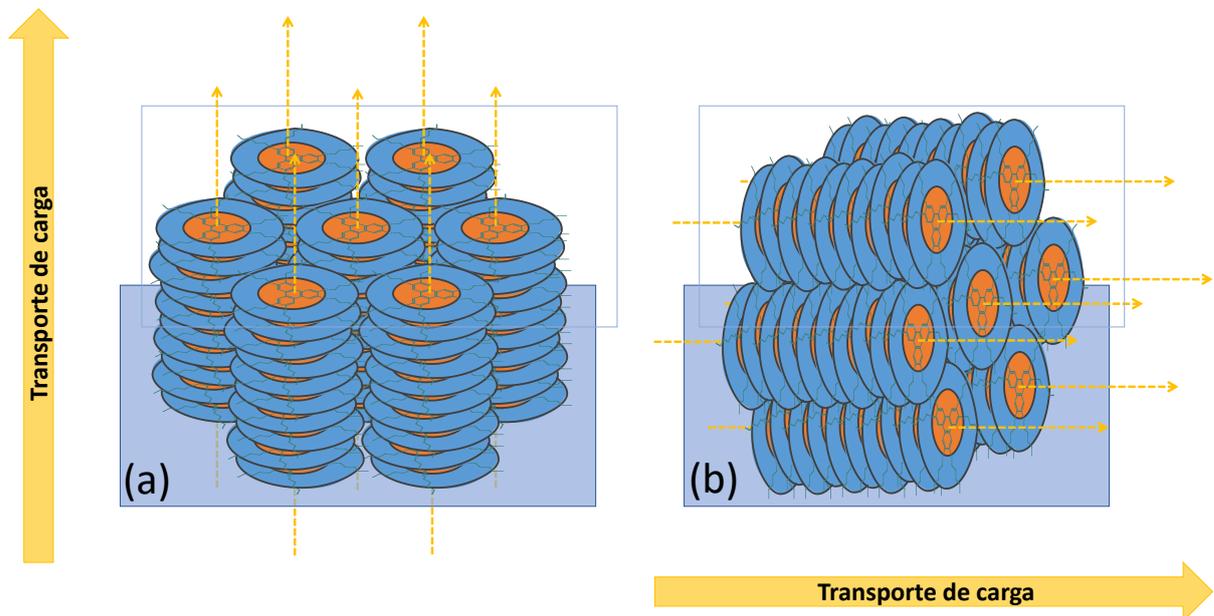
Fonte: Demus et al. / Handbook of liquid crystal, vol. 2A, vol. 2B.^{32,33}

Para as mesofases colunares, os mesógenos se arranjam em discos que podem apresentar ordem posicional de curto alcance e se empacotar em colunas, podendo obter uma ou mais moléculas por disco (dependendo da anisometria atribuída ao mesógeno). A auto-

organização das colunas em estruturas bidimensionais pode resultar em mesofases colunares do tipo retangular (Col_r), hexagonal (Col_h) e oblíquas (Col_{ob}), como mostrado na Figura 5.^{30,31,38}

Essas colunas supramoleculares podem sofrer um controle de alinhamento que se torna vital para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Dois tipos de alinhamento são observados: o alinhamento homeotrópico, com aplicação em diodo orgânico emissor de luz (OLED) e célula solar orgânica fotovoltaica (OPV); e o alinhamento planar, com aplicação em transistor orgânico de efeito de campo (OFET).⁹

Figura 6. Representação de alinhamento homeotrópico (a) e planar uniaxial (b) de mesofases colunares. As setas em amarelo representam a direção do transporte de carga em um dispositivo.



Fonte: Bisoyi e Li / Prog. Mater. Sci., v.104, 2019.⁹

A Figura 6 representa os dois tipos de alinhamentos citados. Para o homeotrópico (Figura 6a) os eixos das colunas são perpendiculares à superfície do substrato e os planos moleculares dos mesógenos nos discos se apresentam paralelos. Para o planar, os eixos das colunas são paralelos à superfície do substrato e os planos moleculares perpendiculares, entretanto, este alinhamento pode resultar em duas morfologias diferentes. Quando os eixos das colunas são orientados aleatoriamente em todas as direções na superfície do substrato, é chamado de “alinhamento planar degenerado”, e quando os eixos das colunas são orientados ao longo de uma única direção, é chamado de “alinhamento planar uniaxial” (Figura 6b). A direção do transporte de carga influencia diretamente na eficiência do dispositivo aplicado.

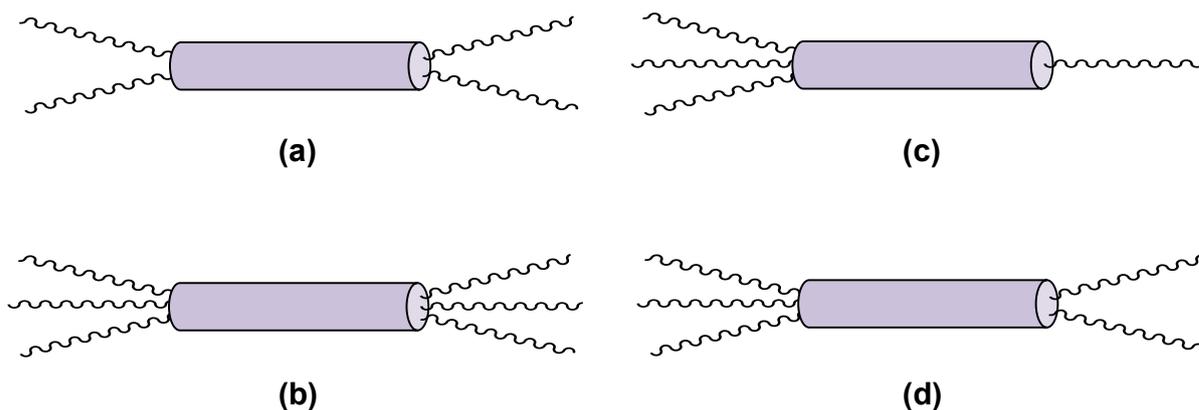
1.2.3.4 Mesógeno não convencional

Os cristais líquidos termotrópicos não convencionais apresentam estruturas moleculares que se desviam das anisotropias do tipo bastão e disco. Muitos desses compostos exibem mesofases convencionais, enquanto outros apresentam organizações moleculares que podem fugir da formação de camada clássica, quebrando-as em outros arranjos,³⁹ ou até formando fases cúbicas.⁴⁰

Os mesógenos policatenares são um exemplo de cristais líquidos termotrópicos não convencionais. Eles apresentam uma anisotropia muito parecida com os mesógenos calamíticos. Porém, a diferença entre eles está na presença de mais de duas cadeias flexíveis alifáticas nas extremidades do núcleo, podendo desenvolver moléculas tanto simétricas, quanto assimétricas.

Na Figura 7 são apresentadas algumas das formas com que essas cadeias podem ser distribuídas na molécula, sendo adicionado ao nome do mesógeno o número referente as mesmas.

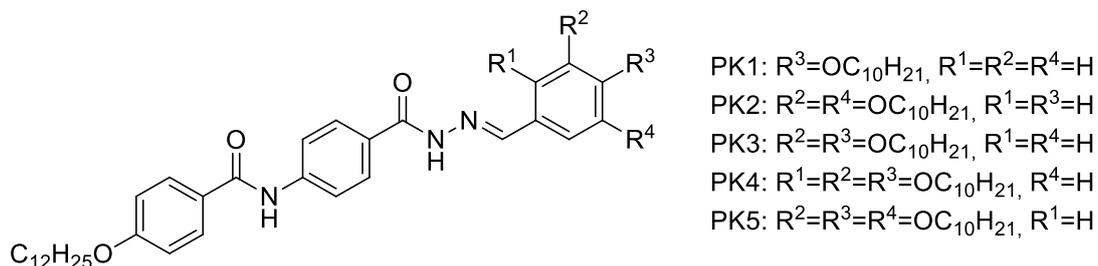
Figura 7. Representação de possíveis formas para um mesógeno policatenar. a) mesógeno 2,2-policatenar; (b) mesógeno 3,3-policatenar; (c) mesógeno 1,3-policatenar; (d) mesógeno 2,3-policatenar.



Fonte: elaborado pela autora

Na Figura 8 são apresentadas cinco moléculas derivadas da aroilhidrazona, que foram relatadas pelos autores Kanth *et al.*⁴¹

Figura 8. Representação estrutural adaptada para o mesógeno calamítico (PK1) e os mesógenos 1,2-, 1,3-policatenares (PK2, PK3, PK4 e PK5), reportados por Kanth *et al.*⁴¹



Fonte: Kanth *et al.* / J. Mol. Liq., v.289, 2019.⁴¹

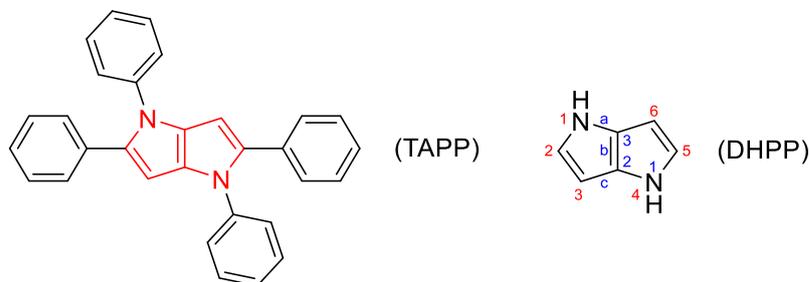
No artigo, eles descrevem a influência da variação estrutural vs. as propriedades mesomórficas, sendo observado mesomorfismo para os compostos PK1, PK3, PK4 e PK5. As moléculas sintetizadas passam de um polimesomorfismo (SmA e SmC), induzido pela anisometria calamítica (PK1), para mesofases do tipo colunar retangular (PK3 e PK4) e colunar oblíqua (PK5). Com base nesses dados observados e caracterizados, os autores concluem que a mudança das posições dos substituintes e o aumento do número de cadeias alcóxi, desempenhou um papel importante na automontagem das moléculas e, conseqüentemente, na formação da mesofase, promovendo diferentes estados mesomórficos.

Este exemplo mostra como a variação da estrutura molecular interfere diretamente nas propriedades mesomórficas do material, sendo possível fazer o planejamento estrutural das moléculas, a ponto de induzir uma determinada mesofase desejada para um tipo específico de aplicação.

1.3 NÚCLEO MESOGÊNICO TETRA-ARILPIRROLO[3,2-*b*]PIRROL

O centro da molécula tetra-aril-1,4-dihidropirrolo[3,2-*b*]pirrol (TAPP) (Figura 9) é constituído pelo heterociclo aromático pirrolopirrol (PP), mais especificamente o 1,4-dihidropirrolo[3,2-*b*]pirrol (DHPP) que pertence à classe de compostos heteroaromáticos conhecidos como heteropentalenos. Caracterizados por um sistema pentagonal bicíclico de 10 elétrons π , com alta simetria molecular (C_{2h}), o DHPP (Figura 9) se encontra na categoria de azapentalenos, que possuem um núcleo plano composto de dois anéis pirrólicos fundidos (face *b* em comum) com os nitrogênios dispostos nos localizadores 1 e 4 do sistema do anel condensado.⁴²

Figura 9. Estruturas moleculares de 1,2,4,5-tetrafenil-1,4-dihidropirrólo[3,2-b]pirrólo (TAPP) e 1,4-dihidropirrólo[3,2-b]pirrólo (DHPP).



Fonte: elaborado pela autora

A presença dos anéis pirrólicos torna a molécula TAPP altamente conjugada, permitindo a deslocalização de elétrons ao longo do sistema aromático. A possibilidade de modificações estruturais em seus grupos substituintes proporciona diferentes características a molécula, podendo levar ao desenvolvimento de compostos com propriedades medicinais específicas⁴³ e até mesmo aplicá-las em dispositivos eletrônicos orgânicos e optoeletrônicos.⁴²

A estrutura química de TAPP constitui-se por quatro grupos arila (ou seja, grupos aril substituídos), ligados de forma específica ao anel pirrólo, nas posições 1,2,4 e 5 do núcleo fusionado. Esses grupos arila podem ser variados e customizados, permitindo modificações na molécula para ajustar suas propriedades, tais como solubilidade, estabilidade e afinidade eletrônica.

Em 2013, Janiga *et al.*⁴⁴ relataram a descoberta de uma reação multicomponente que facilitaria a produção de novos derivados de TAPP, podendo assim obter um escopo de reação com diferentes substituintes arílicos. No artigo eles descrevem que na tentativa de criar blocos de construção derivados de 4,5-dimetilimidazol, seguindo um método clássico e bem conhecido referente à reação de Debus-Radziszewski⁴⁵ (condensação de quatro componentes: uma 1,2-dicetona com um aldeído, amina primária e acetato de amônio em ácido acético glacial em refluxo), eles acabaram obtendo um produto diferente (Esquema 1) que precipitou no meio reacional como um sólido amarelo luminescente (sendo esse separado por filtração, seguido de recristalização em acetato de etila) e apresenta um rendimento maior que o produto desejado (derivado imidazol com 2 % de rendimento *versus* derivado TAPP com 20 %).

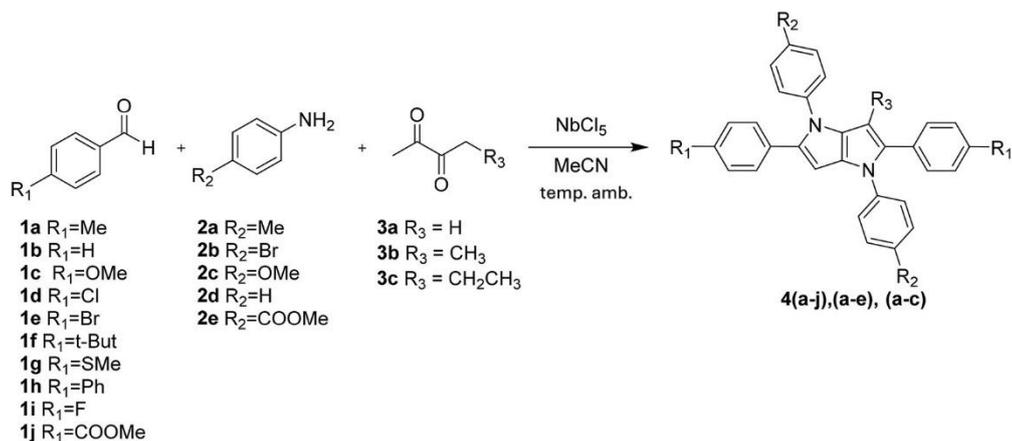
A partir do mecanismo hipotético eles concluíram que o acetato de amônio (antes usado na síntese) não era necessário para ocorrer o processo em várias etapas, sendo possível a otimização da reação apenas utilizando ácido acético como solvente. O rendimento alcançado para a molécula final foi de 30%, um resultado não tão alto como o esperado, mas suficiente para o grupo criar um escopo considerável com rendimentos de 5 a 34% para diferentes derivados, partindo de reagentes comerciais. No ano seguinte, em 2014, o mesmo grupo de pesquisa publicou uma atualização da reação, onde ocorre um aumento nos rendimentos ao adicionar o ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TsOH) em quantidades catalíticas. Esse aprimoramento resultou em valores mais satisfatórios para o mesmo escopo, ficando entre 22 e 49% de rendimento.⁴⁶

A busca por novas metodologias para a síntese de derivados de TAPP por meio de reação multicomponente (RMC) fez com que Martins *et al.*⁴⁷, em 2018, encontrassem excelentes rendimentos em condições amenas com baixos tempos de reação ao adicionar NbCl₅ (pentacloroeto de nióbio) como catalisador. O estudo foi realizado variando as proporções de NbCl₅ e utilizando diferentes solventes. Eles descreveram que as melhores condições obtidas foram as que utilizaram acetonitrila como solvente e a proporção de 12,5 mol% de NbCl₅. Com isso, a síntese de diferentes derivados foi realizada em temperatura ambiente e concluída em no máximo 40 min, apresentando rendimentos de 59 a 98% (Figura 10).

A comparação entre as reações com NbCl₅ e outras metodologias revela uma eficiência tanto no tempo de reação quanto no rendimento (Figura 10), bem como a preparação bem-sucedida do derivado dimetóxi (4aca), que antes não havia sido possível produzir apenas com AcOH como solvente. Os autores também observam que a partir do aumento do volume do β -dicetona não é possível obter os materiais desejados e discutem que o efeito estérico afeta diretamente o mecanismo de reação. Com isso, eles analisam as durezas e macieis locais de cada um dos reagentes de partida para entender melhor as possibilidades formadas no processo de reação, já que a dependência de três fatores no mecanismo aumenta a complexidade na formação do produto desejado (nada fora do comum considerando uma RMC). Com base nos resultados plotados, os autores sugerem a existência de dois mecanismos concorrentes, onde a carbonila do benzaldeído (eletrófilo com maior maciez representando pela bolinha amarela) pode interagir tanto com o nitrogênio da anilina (nucleófilo - quadrado amarelo) quanto com as carbonilas da β -dicetona (nucleófilo - triangulo verde ou vermelho). Para haver uma mudança no equilíbrio entre as rotas existentes, eles sugerem a modulação, em algum grau, dos derivados

de benzaldeído e anilina e concluem que com a escolha apropriada dos ligantes R1 e R2 (excluindo efeito estérico) o equilíbrio é deslocado para a rota desejada.

Figura 10. Comparação realizada no artigo de Martins *et al.*⁴⁷ entre os resultados apresentados por eles e os encontrados na literatura e relação de reatividade baseados em dureza e maciez locais para os reagentes de partida.



Produto	Ácido de Lewis	Catalisador (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)
4aaa	NbCl₅	12,5^a	20	82
4aaa	AcOH	Solvente	210	34
4aaa	TsOH	10	210	34
4baa	NbCl₅	12,5^a	20	85
4baa	AcOH	Solvente	210	33
4baa	TsOH	10	210	34
4caa	NbCl₅	12,5^a	20	98
4caa	AcOH	Solvente	210	15
4aba	NbCl₅	12,5^a	40	80
4aba	AcOH	Solvente	210	15
4aba	TsOH	10	210	22
4aca	NbCl₅	12,5^a	40	77
4aca	AcOH	Solvente	210	-
4ica	NbCl₅	12,5^a	40	59
4ica	AcOH	Solvente	210	07

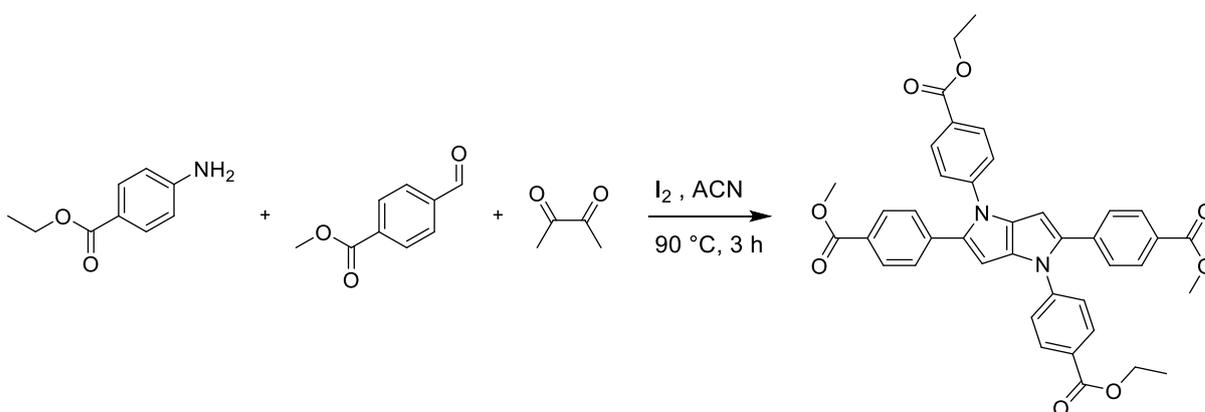
^a Foram utilizados 0,250 mmol de NbCl₅, correspondendo a 12,5% molar do derivado de anilina utilizado.

Fonte: Martins *et al.* / Dyes Pig., v.148, 2018.⁴⁷

Em 2019, More *et al.*⁴⁸ utilizaram 15 mol% de Iodo (I₂), como catalisador, e 10 mL de acetonitrila (ACN), como solvente, para a preparação de uma única molécula de tetra-éster TAPP (Figura 11), a partir de 4-aminobenzoato de etila, 4-formilbenzoato de metila e diacetil a 90 °C com 3 h de reação. Eles relataram o rendimento de 60% para o produto acetilado e relacionaram a função do catalisador na primeira etapa da reação, onde a hipótese traz a imina intermediária mais reativa quando o par de elétrons do nitrogênio interage com o iodo no meio

reacional. Eles comentaram algumas vantagens sobre essa nova metodologia, sendo duas delas: o rendimento melhorado para a formação de tetra-éster TAPP comparado aos outros derivados encontrados na literatura e a utilização de ACN no lugar do AcOH, sendo um solvente viável para destilar e reutilizar. Entretanto os autores não elaboraram um escopo desta metodologia, colocando como perspectiva a investigação das mudanças de solventes e das proporções de catalisadores necessários para formação do produto.⁴⁸

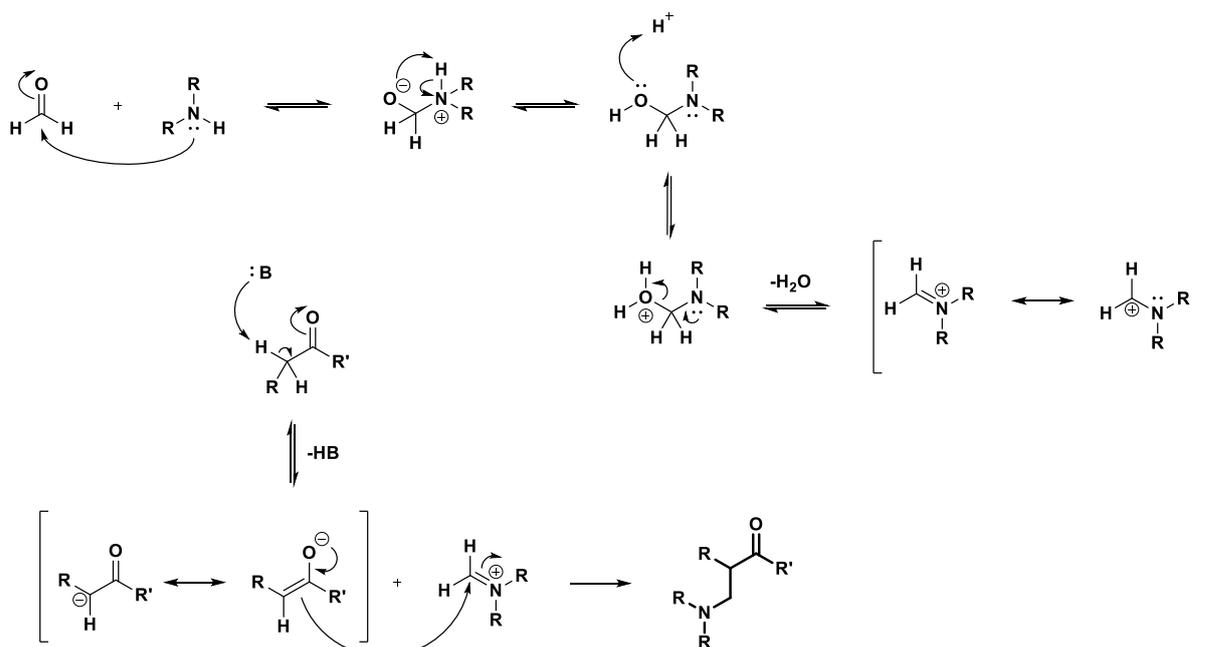
Figura 11. Esquema de síntese do tetra-éster-tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3, 2-b]pirrol preparado por More *et al.*⁴⁸



Fonte: More *et al.* / G P Global. Res. J. Chem., v.3, 2019.⁴⁸

Em um outro estudo metodológico para formação de TAPPs feito em 2019, os autores Tasior *et al.*⁴⁹ descreveram a utilização do catalisador perclorato de ferro (III), obtendo ótimos rendimentos para alguns dos derivados já conhecidos anteriormente e bons rendimentos para novos derivados um pouco mais complexos. A motivação deste trabalho envolve o teste de catalisadores do tipo Mannich na reação. Com a hipótese da ocorrência de um mecanismo inicial de formação do composto β -aminocarbonílico, conhecido como base de Mannich, sendo esse o produto da reação de mesmo nome. Na Figura 12 é representado o mecanismo da reação de Mannich.

Figura 12. Mecanismo da reação de Mannich.



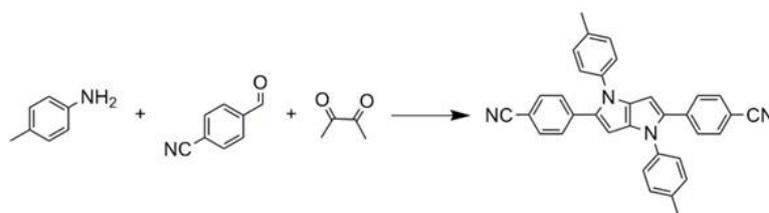
Fonte: <<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mannich-reaction.shtm>>

O estudo realizado por Tasior *et al.*,⁴⁹ traz tanto a utilização de prolina, como um catalisador orgânico, quanto diferentes ácidos de Lewis, encontrando rendimentos maiores para os sais de ferro (III). Como pode ser observado na Figura 13, a escolha do perclorato de ferro (III) foi feita a partir do rendimento alto (77%) e baixa quantidade catalítica (3 mol%). Bem como seu custo-benefício para obter um escopo maior na reação condicionada. Eles produziram 26 moléculas a partir disso, obtendo rendimentos de 12% a 77% em aquecimento de 90 °C e tempo de reação de 3 h e 30 min.

Com relação ao mecanismo envolvido, eles acreditam que a utilização de um cátion duro, como o ferro (III), ativa o diacetil e desempenha um papel necessário na etapa de oxidação final para a formação do produto. Com isso, foram conduzidas algumas análises para afirmar a hipótese, onde: (1) foi observada a formação quantitativa da imina (intermediário reativo) sem a adição do catalisador, ocorrendo a reação em uma ampla faixa de temperatura e solvente; (2) ao utilizar o 2,6-diclorobenzaldeído (com alto efeito estérico), *p*-(*t*-butil)anilina e diacetil, na condição clássica, é isolado com 80% de rendimento um intermediário na forma reduzida (Figura 14), sendo necessária uma segunda etapa de oxidação para obter a aromatização do centro pirrolopirrol (rendimento global de 65%), visto que, para a metodologia proposta, a formação do produto aromático é obtido diretamente com 69% de rendimento. Entretanto alguns aspectos desta reação, incluindo o papel do catalisador, ainda não estão totalmente

compreendidos, devido à complexidade que reações envolvendo três ou mais componentes apresentam. Com isso, o grupo de pesquisa continua os estudos, e em 2020 publicam mais um artigo discutindo a influência do oxigênio na reação e a possibilidade de produzir em larga escala os derivados de TAPP.⁵⁰

Figura 13. Experimentos de otimização usando *p*-cianobenzaldeído (2 mmol), *p*-toluidina (2 mmol) e diacetil (1 mmol) em 3 mL de solvente.

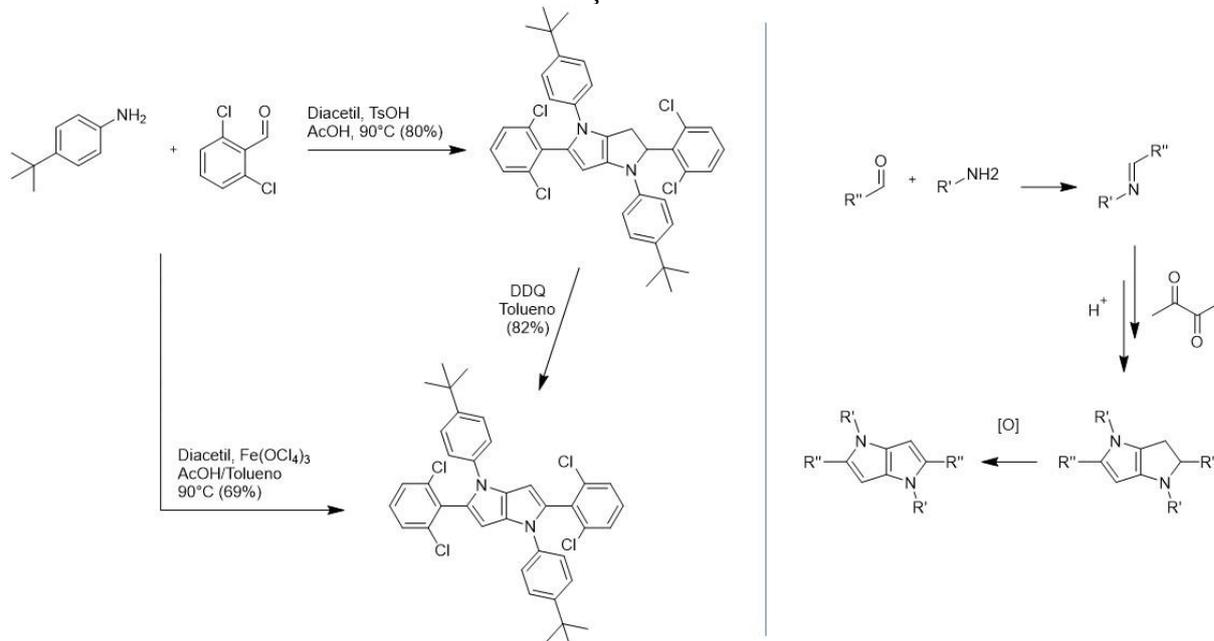


Entrada	Solvente	Catalisador (mol%)	Temperatura (°C)	Rendimento Isolado (%)
1	DMF	L-Prolina (10)	25	0
2	ACN	L-Prolina (30)	25	0
3	Tolueno/AcOH	Sc(OTf) ₃	90	15
4	Tolueno/AcOH	Eu(OTf) ₃	90	15
5	Tolueno/AcOH	Cu(OTf) ₂ (10)	90	28
6	Tolueno/AcOH	Bi(OTf) ₃ (5)	90	15
7	Tolueno	Zn(OTf) ₂ (10)	90	43
8	Tolueno/AcOH	FeCl ₃ (10)	90	65
9	Tolueno/AcOH	Fe(OTf) ₃ (10)	90	75
10	Tolueno/AcOH	Fe(OTf)₃ (2)	90	77
11	Tolueno/AcOH	Fe(ClO₄)₃·H₂O (3)	90	77
12	Tolueno/AcOH	Fe(ClO ₄) ₃ ·H ₂ O (3)	25	52

Fonte: Tasior *et al.* / Org. Chem. Front., v.6, 2019.⁴⁹

Os resultados mostram que a influência do oxigênio afeta diretamente a reação, onde a falta dele, a partir do borbulhamento de argônio, faz com que o rendimento da reação diminua. Já a presença em excesso de oxigênio, a partir da adição direta do gás, faz com que a solução degrade mudando da cor alaranjada para marrom escuro. Então é definido que a solução precisa se manter em sistema aberto para ter acesso ao oxigênio do ar de forma natural e ocorrer o processo de oxidação não drástica. Com isso os parâmetros de reação são alterados variando a temperatura e tempo de reação, relacionando a diminuição da temperatura com o aumento do tempo necessário para formar maiores quantidades de TAPP.⁵⁰

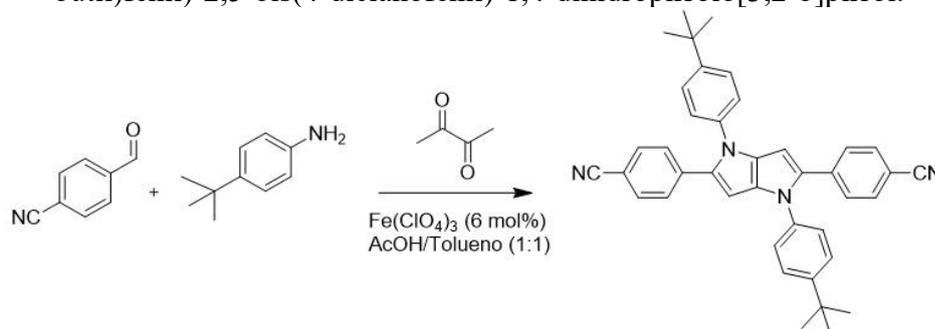
Figura 14. A esquerda, rota sintética clássica e rota sintética proposta para a formação de 1,4-bis(4-(*tert*-butil)fenil)-2,5-bis(2,6-diclorofenil)-1,4-dihidropirrolo[3,2-*b*]pirrol; A direita, mecanismo simplificado para formação de TAPPs: primeiro etapa é a formação da base de Schiff e a segunda etapa envolve uma reação de Mannich e ciclocondensações. Por fim ocorre a oxidação com ar.



Fonte: Tasiar *et al.* / Org. Chem. Front., v.6, 2019;⁴⁹ J. Org. Chem., v.85, 2020.⁵⁰

Na Figura 15 são apresentados alguns dados de otimização para a reação entre 4-cianobenzaldeído, 4-*tert*-butilanilina e diacetil. O melhor resultado obtido foi escolhido para uma temperatura de 50°C mantendo a reação por 16 h em sistema aberto (entrada 8), mas também é possível obter um resultado muito próximo ao usar o gás oxigênio para diminuir o tempo de reação (entrada 14), sendo que deste modo eles não observam muita alteração na cor da reação, já que a temperatura é mais branda. Os autores também testam a adição do gás argônio sem a presença do catalisador de Fe (III), onde ocorre uma diminuição drástica no rendimento de reação para valores abaixo de 10% (entrada 4). Em relação a produção em larga escala, os autores obtiveram sucesso. A reação foi reprodutível em larga escala para 4,0 a 40 mmol do reagente limitante diacetil, em uma proporção 1:2:2 dos reagentes de partida, resultando em produtos com alta pureza e praticamente os mesmos rendimentos encontrados para os experimentos de menor escala. Contudo esse trabalho demonstra claramente que a busca por melhores condições reacionais alcança ótimos resultados, permitindo um maior controle do curso da reação multicomponente.

Figura 15. Relação entre os parâmetros de reação para a formação de 1,4-bis(4-(*tert*-butil)fenil)-2,5-bis(4-dicianofenil)-1,4-dihidropirrólo[3,2-*b*]pirrólo.



Entrada	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Oxidante	Rendimento (%)
2	90	3	ar atm	54
8	50	16	ar atm	69
12	Temp. Amb.	16	ar atm	46
14	50	3	O ₂	67
17	35	64	ar atm	65

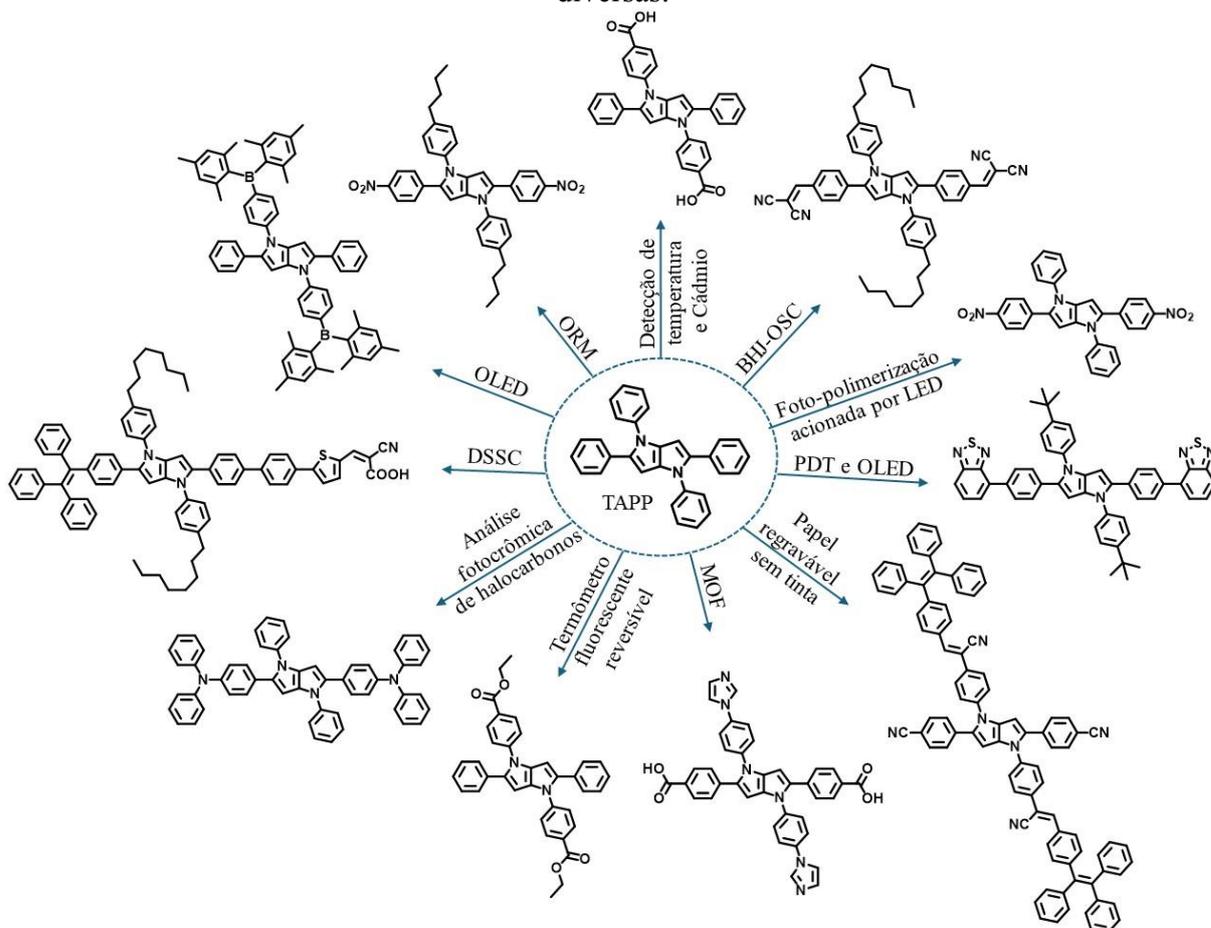
Entrada	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Oxidante	Rendimento (%)
3	Fe(ClO ₄) ₃ .H ₂ O	90	3	Ar	14
4	--	50	16	Ar	4
5	--	50	16	ar atm	12

Fonte: Tasior *et al.* / J. Org. Chem., v.85, 2020.⁵⁰

Na síntese de materiais, para cada caso pode ser aplicado um método diferenciado dependendo do design molecular escolhido. Isso abre um leque de possibilidade, podendo ponderar melhores condições dependendo do tipo de técnica ou material desejado. Ao analisar todos os fatos mencionados no texto, é entendido que a busca por novas metodologias para formação dos TAPPs traz a facilitação do processo de produção de materiais promissores para potenciais aplicações em diferentes áreas. Algumas das aplicações encontradas na literatura, para esse centro, são: em análise fotocromica de halocarbonos,⁵¹ dispositivos de memória resistiva orgânica (ORMs - Organic Resistive Memory Devices),⁵² células solares orgânicas do tipo heterojunção de volume (BHJ-OSC - Bulk Heterojunction Organic Solar Cells),⁵³ termômetro fluorescente reversível, detecção de temperatura e detecção de Cádmio (II),⁵⁴ estruturas metal-orgânicas (MOFs - Metal-Organic Frameworks),⁵⁵ células solares sensibilizadas por corante (DSSC - Dye Sensitized Solar Cell),⁵⁶ papel regravável sem tinta,⁵⁷ diodos emissores de luz orgânicos (OLED - Organic Light-Emitting Diode),^{16,17} terapia fotodinâmica (PDT - Photodynamic Therapy),⁵⁸ e foto-polimerização acionada por LED (Light-Emitting Diodes).⁵⁹

Na Figura 16 são apresentados exemplos das moléculas presentes nas referências citadas para aplicação dos materiais. Cada um desses trabalhos usou estruturas moleculares distintas derivadas do TAPP, demonstrando a sua multifuncionalidade. Isso mostra como o centro estudado é flexível e adaptável, sendo possível induzir propriedades específicas e aprimorá-las a partir da modificação estrutural adequada.

Figura 16. Representação estrutural dos compostos derivadas do TAPP para aplicações diversas.



Fonte: elaborado pela autora

Muitos dos derivados do TAPP demonstram características de corantes luminescentes, apresentando propriedades fotofísicas que cobrem praticamente todo o espectro visível. Essas propriedades resultam em uma gama diversificada de cores e tonalidades, que variam desde o azul até o vermelho, tanto em soluções quanto no estado sólido. Suas vantagens incluem alta estabilidade térmica, boa absorvidade molar e fluorescência com elevados rendimentos quânticos. Adicionalmente, esses compostos podem exibir seções transversais de absorção de dois fótons (TPACS - Two-Photon Absorption Cross Sections), quebra de simetria no estado

excitado, solvatofluorocromismo marcante e emissão induzida por agregação (AIE - Aggregation-Induced Emission).⁶⁰⁻⁶⁵

Diante do exposto, é relevante ressaltar que, até o momento, nenhum dos estudos abordou sobre as propriedades líquido-cristalinas desses materiais ou conduziu pesquisas nessa área específica. A escolha do núcleo mesogênico, como o TAPP, representa a primeira etapa para desenvolver novos *designs* de moléculas de cristal líquido, buscando estabelecer a anisometria molecular adequada para induzir propriedades mesomórficas desejadas. Nesta tese, a escolha do núcleo TAPP visa não apenas proporcionar estruturas inéditas de cristais líquidos termotrópicos discóticos, mas também obter propriedades luminescentes interessantes para aplicações como materiais semicondutores orgânicos.

2 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo geral o planejamento, síntese, caracterização e estudo térmico, óptico e mesomórfico de novos materiais luminescentes baseados no centro tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP).

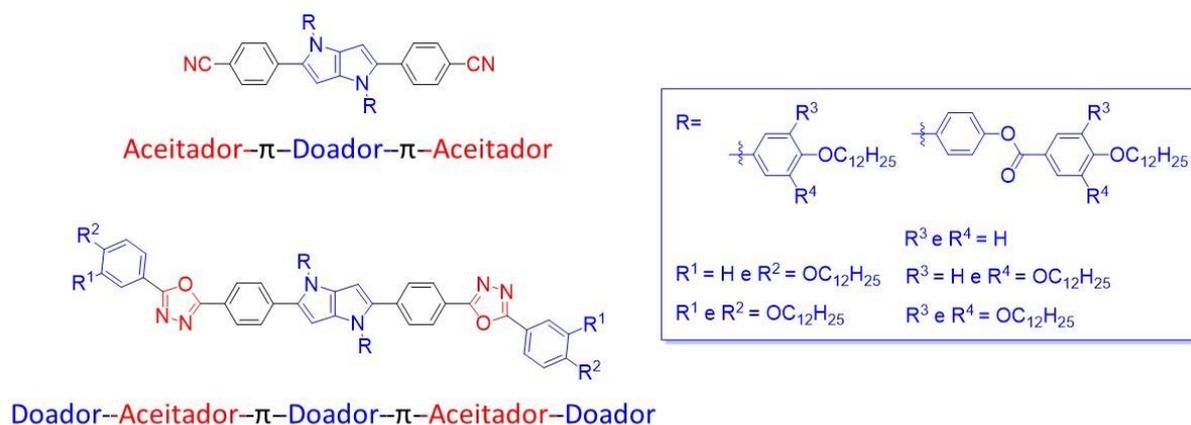
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejar e sintetizar novos emissores do tipo A- π -D- π -A, com grupos ciano como unidade terminal aceitadora de elétron (A) e o núcleo pirrolo[3,2-b]pirrol (PP) como unidade central doadora de elétrons (D), espaçados por ponte fenil π -conjugada.
- Planejar e sintetizar novos emissores do tipo D-A- π -D- π -A-D, com heterociclo 1,3,4-oxadiazol como unidade aceitadora de elétrons e as unidades doadoras terminal alcoxifenil e central PP, espaçados por ponte fenil π -conjugada.
- Caracterizar as propriedades térmicas, fotofísicas e eletroquímicas dos materiais sintetizados.
- Caracterizar as propriedades mesomórficas de um novo cristal líquido discóticos luminescente baseados no centro TAPP.
- Caracterizar as propriedades optoeletrônicas de dispositivos luminescentes, em particular eletroluminescentes com os materiais sintetizados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de combinar propriedades fotofísicas e mesomórficas foram desenvolvidas oito moléculas derivadas do TAPP que reúnem vários aspectos discutidos anteriormente. Em primeiro lugar, pensando nas propriedades ópticas, houve um interesse em montar um sistema de ressonância push-pull conectado através do núcleo pirrolo[3,2-b]pirrol (PP), rico em elétrons, com uma região pobre em elétrons gerada pela utilização de grupos como cianofenil e oxadiazol. Em segundo lugar para manter o sistema Doador-Aceitador (Figura 17) e tentar promover o mesomorfismo desejado, foi escolhido adicionar na estrutura grupos alcóxi-fenil com cadeias longas, variando o número de grupos alcóxi nas posições 4-, 3,4-, 3,4,5- substituídos. Tal modificação resulta no aumento da contribuição doadora do sistema eletrônico, ao mesmo tempo que as cadeias longas promovem o aumento da solubilidade em solventes orgânicos, a segregação e a formação de filmes uniformes, bem como dificulta a cristalização do material, interferindo no empacotamento molecular (empilhamento π - π). A combinação dessas características permite avaliar a eficácia do núcleo TAPP e a busca por materiais altamente emissivos e organizados facilitam a criação de filmes para uso em OLEDs.

Figura 17. Representação do sistema Doador-Aceitador nas moléculas-alvo.

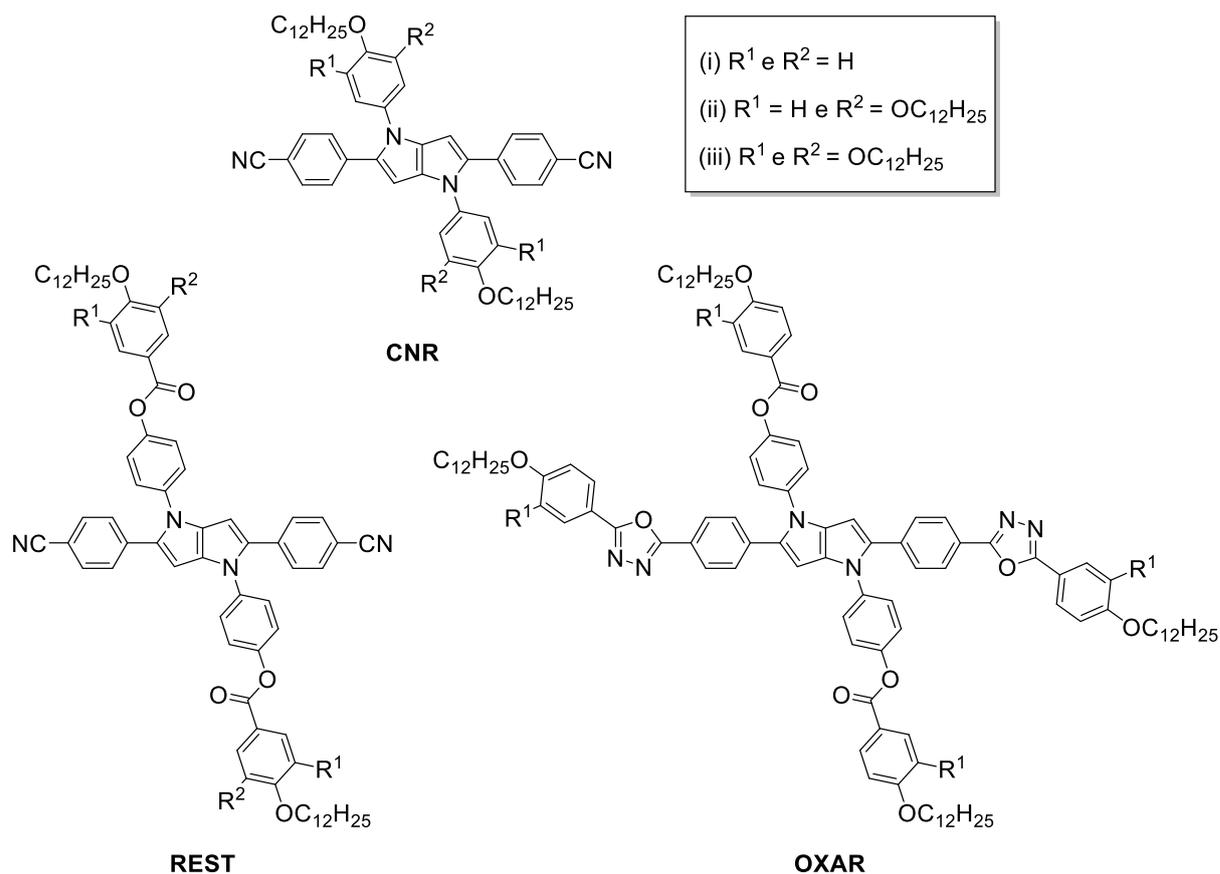


Fonte: elaborado pela autora

Para compreender melhor as estruturas dos derivados planejados, segue abaixo um esquema das moléculas-alvo (Figura 18). Como na literatura, até então, não foi encontrado nenhum estudo relacionado a propriedades líquido-cristalinas para derivados de TAPP, o desenvolvimento de três séries inéditas de moléculas anisotrópicas foi realizado, partindo da

arquitetura molecular mais simples do tipo discóticos para uma mais elaborada. A ideia foi demonstrar que com a modificação estrutural do centro rígido é possível induzir um melhor comportamento mesomórfico do material.

Figura 18. Estruturas moleculares das moléculas-alvo.



Fonte: elaborado pela autora

Como pode ser observado na Figura 18, cada série (CNR, REST e OXAR) apresenta de duas a três moléculas. Essas estruturas moleculares se diferenciam pelo número de substituintes alcóxi nas extremidades, podendo variar a substituição nas posições 4-, 3,4- e 3,4,5- dos anéis benzênicos. O número de carbonos na cadeia longa foi mantido fixo com doze carbonos. Os códigos referentes para as séries foram relacionados ao grupo funcional diferenciado na estrutura (Ciano, Éster, Oxadiazol) e ao número total de cadeias longas que elas apresentam, sendo R as cadeias dodeciloxi. Assim, ao adicionar o número total de cadeias (2, 4, 6 e 8), as oito moléculas-alvo são nomeadas como: CNR2, CNR4, CNR6, REST2, REST4, REST6, OXAR4 e OXAR8.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

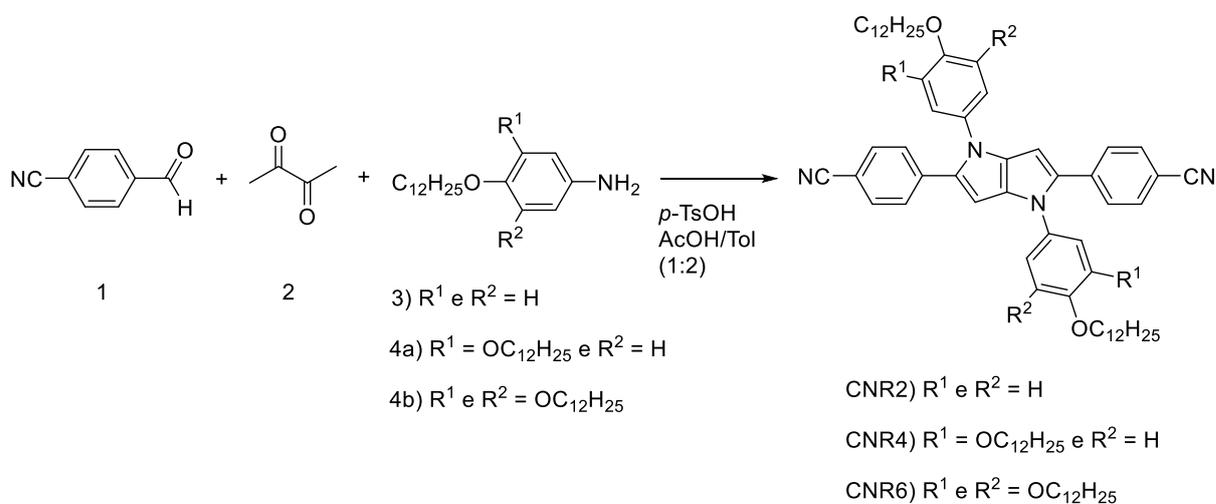
Aos ser analisado as metodologias de preparação de compostos TAPP, foi escolhido utilizar neste trabalho o método clássico de ácido acético (AcOH) com o catalisador ácido *para*-toluenosulfônico (*p*-TsOH), com a adição de tolueno na proporção 1:2 Tol/AcOH, trazendo uma melhor solubilidade dos reagentes de partida para a mistura reacional. A escolha do catalisador orgânico (*p*-TsOH) foi feita levando em consideração a sua disponibilidade no laboratório e a sua eficiência comparada a outros catalisadores testados.

Para a preparação das moléculas-alvo por meio da RMC de três componentes (benzaldeído, dicetona e anilina), foi preciso sintetizar previamente os reagentes de partida não comerciais necessários para formação de cada série. Os derivados 4-cianobenzaldeído (1) e 2,3-butanodiona (2) foram obtidos comercialmente sem purificação prévia.

3.1.1 Precursores derivados da anilina

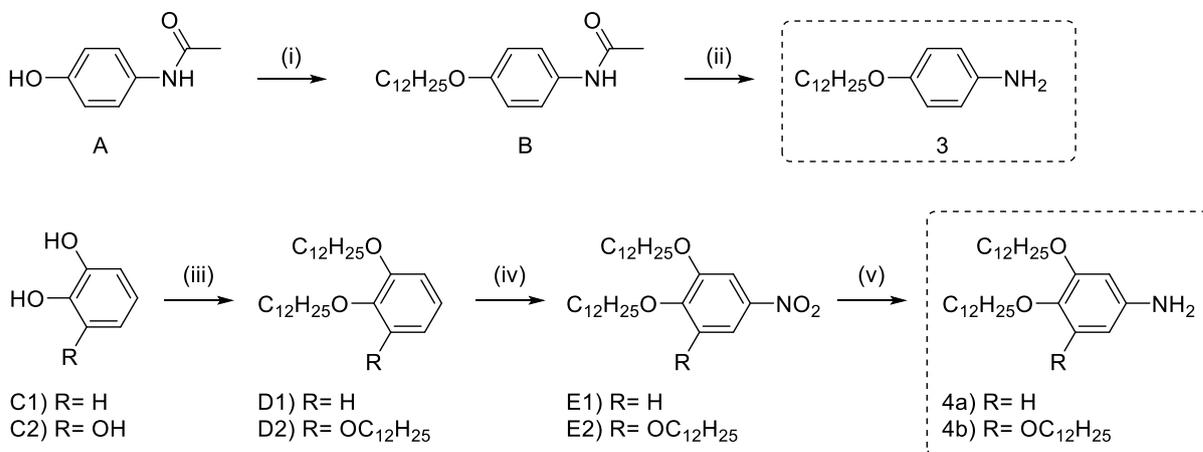
Antes de dar início as reações one-pot das moléculas da série CNR (Esquema 3), foram sintetizados os precursores 4-(dodeciloxi)anilina (3), 3,4-bis(dodeciloxi)anilina (4a) e 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (4b). No Esquema 4 são apresentadas as rotas sintéticas envolvidas.

Esquema 3. Representação esquemática para a síntese da série CNR.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Esquema 4. Rotas sintéticas dos precursores 3, 4a e 4b, derivados da anilina. i) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , MEC, refluxo; ii) 1. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, 2. solução de NaOH , $\text{pH} = 8$; iii) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , TBAB, MEC, refluxo; iv) NaNO_3 , DCM, HNO_3 , $-5^\circ\text{C} \rightarrow \text{temp. amb.}$; v) (10%) Pd/C , gás H_2 , THF.

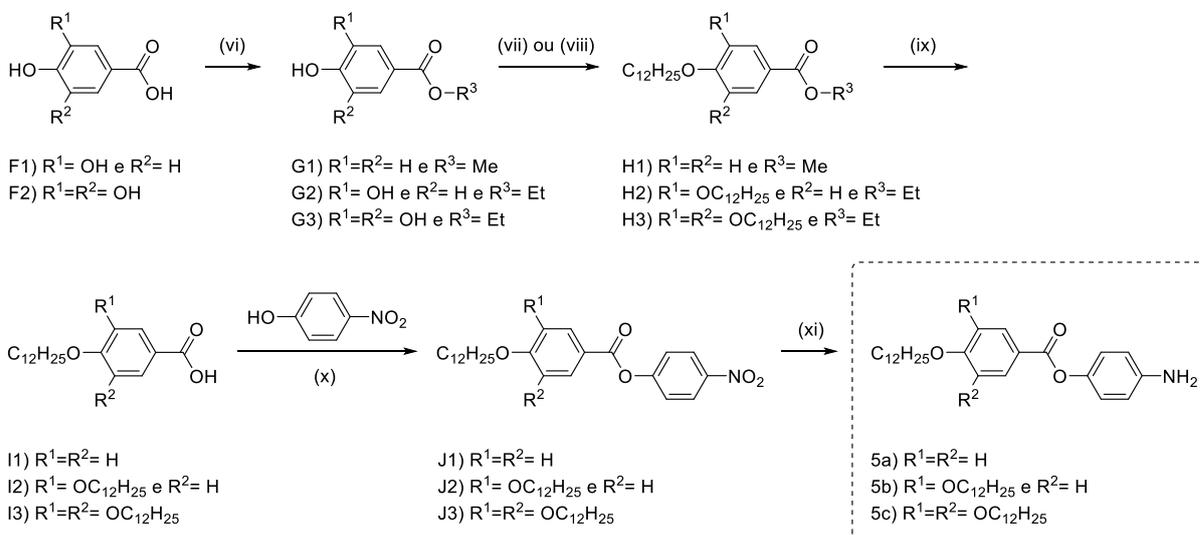


Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Para o precursor 3, foram feitas duas reações. Uma alquilação de Williamson, com bromododecano, K_2CO_3 e metiletilcetona (MEC) em refluxo, para adicionar a cadeia de doze carbonos no grupo hidroxila da *N*-(4-hidroxifenil)acetamida (A), assim formando a *N*-(4-(dodeciloxi)fenil)acetamida (B), seguida da desproteção do grupo amina, via meio ácido, obtendo o produto esperado (3). Para os precursores 4a e 4b, foram realizadas as sínteses partindo dos reagentes de partida catecol (C1) e pirogalol (C2), respectivamente, onde na primeira etapa foram feitas a alquilação de Williamson, com a adição de tetrabutylamônio (TBAB) como transferidor de fases, 1-bromododecano, K_2CO_3 e MEC em refluxo, formando os produtos 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (D1) e 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (D2), seguido da reação de nitração com NaNO_3 e HNO_3 em diclorometano e baixas temperaturas para a formação de 1,2-bis(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (E1) e 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (E2). Por último, foi reduzido o grupo de nitro (E1 e E2) para amina (4a e 4b) a partir da reação de hidrogenação realizada com gás hidrogênio e 10% paládio sobre carbono (Pd/C) como catalisador, em THF como solvente.

Para a síntese das moléculas da série REST (Esquema 5), foram preparados os precursores 4-aminofenil-4-(dodeciloxi)benzoato (5a), 4-aminofenil-3,4-bis(dodeciloxi)benzoato (5b) e 4-aminofenil-3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (5c). Como é possível observar, as estruturas moleculares desta série usam o mesmo derivado benzaldeído 1 utilizado pela série CNR, bem como a dicetona 2. No Esquema 6 são apresentadas as rotas sintéticas envolvidas para os precursores 5.

Esquema 6. Rota sintética dos precursores 5, derivados da anilina com conectores éster em sua estrutura. vi) H_2SO_4 , MeOH ou EtOH, refluxo; vii) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , MEC, refluxo; viii) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , TBAB, MEC, refluxo; ix) KOH, EtOH/ H_2O , refluxo; x) DCC/DMAP, DCM seco, gás Ar., temp. amb.; xi) (10%) Pd/C, gás H_2 , THF.

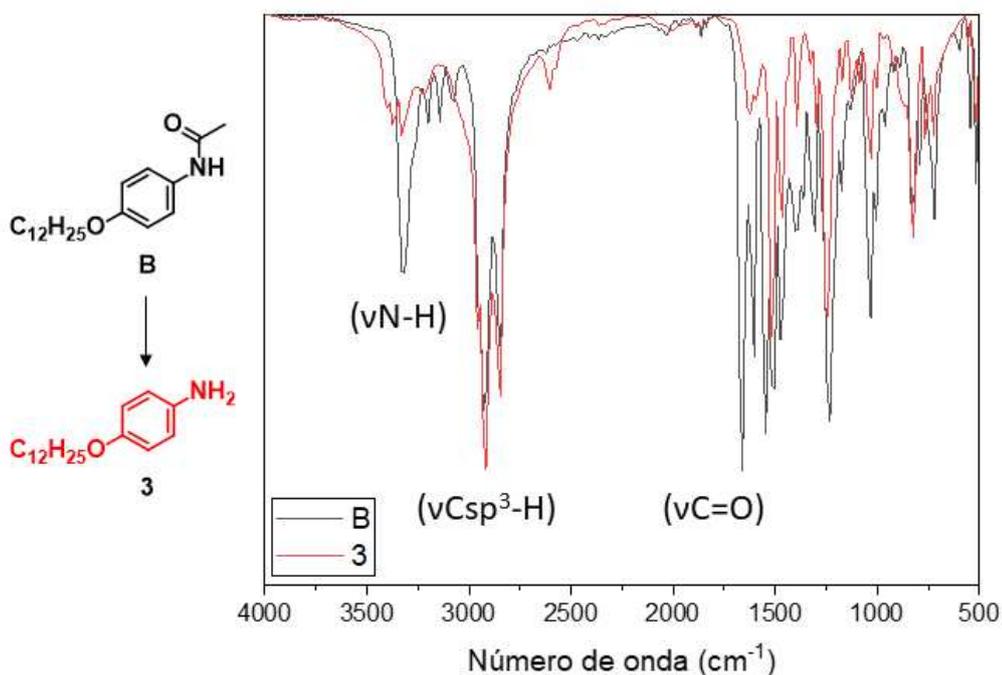


Fonte: elaborado pela autora

Ao acompanhar a reação por cromatografia de camada delgada (CCD) é fácil ver quando todas as substituições ocorreram e controlar o tempo de reação, pois os derivados mono, di e trissubstituídos separam muito bem na plaquinha de CCD, assim sendo possível obter rendimentos quantitativos. A terceira etapa da reação segue com a desproteção do grupo ácido utilizando meio básico forte com KOH e uma mistura de álcool etílico e água como solventes, formando os compostos I1, I2 e I3. A partir desses compostos é realizada uma esterificação de Steglich com o 4-nitrofenol utilizando *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) em diclorometano (DCM) seco e atmosfera de argônio. O controle das condições reacionais levou a obtenção dos derivados nitro (J1, J2 e J3) com rendimentos de 92 e 94%. Na quinta e última etapa é realizada a hidrogenação (descritas anteriormente para os compostos 4), a base de Pd/C e THF, dos compostos J para assim formar os precursores 5a, 5b e 5c com rendimentos quantitativos. Esse método é muito eficiente e geralmente não precisa de purificação do material quando acompanhado por CCD, pois os derivados de anilina são muitas vezes sensíveis ao ambiente externo e precisam de cuidados para não sofrerem decomposição e com essa técnica é saturado o sistema com gás hidrogênio e após concluir a reação é possível filtrar o catalisador em celite e obter o material puro logo que retirado o solvente, além de acompanhar pela diferença de R_f do grupo nitro e amina garantindo o 100% de redução.

As caracterizações estruturais dos materiais precursores foram realizadas com as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de ^1H e ^{13}C). Com as análises obtidas em IV foram observados as mudanças dos grupos funcionais nas estruturas moleculares. A Figura 19 mostra dois espectros de IV dos produtos B (preto) e 3 (vermelho) compilados para melhor visualização da mudança de grupo funcional realizada na reação de desproteção da anilina. Nos espectros dessas duas estruturas *para*-substituídas pode ser observado o desaparecimento da banda de absorção em 1667 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{O}$, grupo protetor acetil) e a mudança da banda média de absorção em 3322 cm^{-1} (estiramento N-H , amida secundária) para duas bandas fracas em 3380 e 3322 cm^{-1} referentes a função amina do precursor 3 (estiramento N-H , amina primária).

Figura 19. Espectro de IV dos compostos 4-(dodeciloxi)acetanilida (B) e 4-(dodeciloxi)anilina (3). (IV: pastilha de KBr)

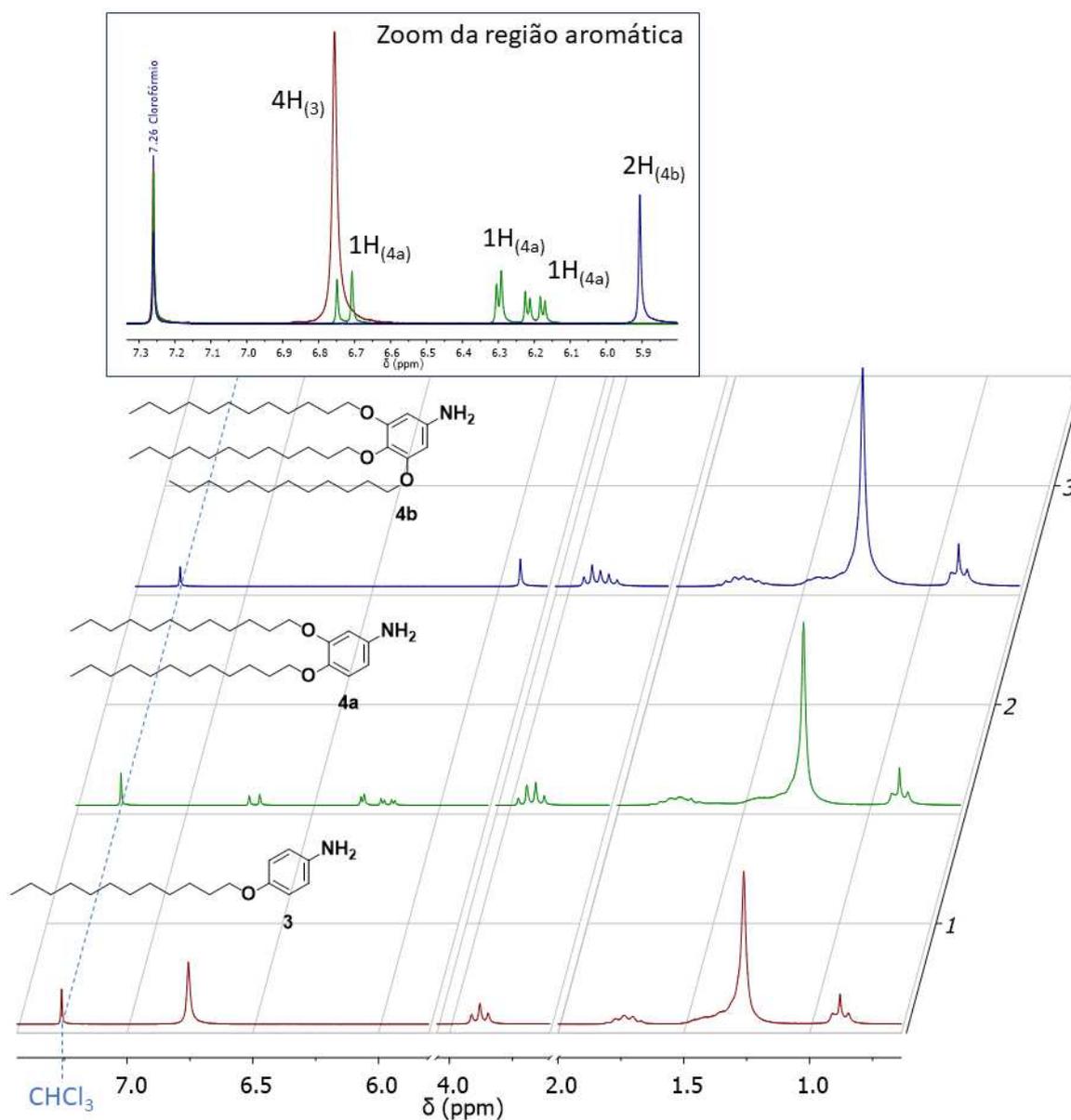


Fonte: elaborado pela autora

Na Figura 20 são apresentados os espectros de RMN de ^1H para as anilinas precursoras 3, 4a e 4b. A diferença entre os compostos mono, di e trissubstituições é observada tanto na região aromática (campo baixo) quando na região alifática (campo alto). Devido à baixa resolução do equipamento (200 MHz), os sinais do sistema *para* da anilina 3 monossubstituída,

em campo baixo, encontram-se sobrepostos em um simpleto integrado para 4 H, em 6,76 ppm. Os grupos amina (NH_2) e dodeciloxi ($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) tem caráter doador de elétrons e por ressonância blindam as posições *orto* e *para* do sistema aromático. Quando é aumentado o número de substituições para 3,4- e 3,4,5- substituídos é observado um deslocamento para campos mais altos, devido uma maior blindagem dos hidrogênios aromáticos.

Figura 20. Relação entre os espectros de RMN de ^1H dos compostos 4-(dodeciloxi)anilina (3), 3,4-bis(dodeciloxi)anilina (4a) e 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (4b). (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz)



Fonte: elaborado pela autora

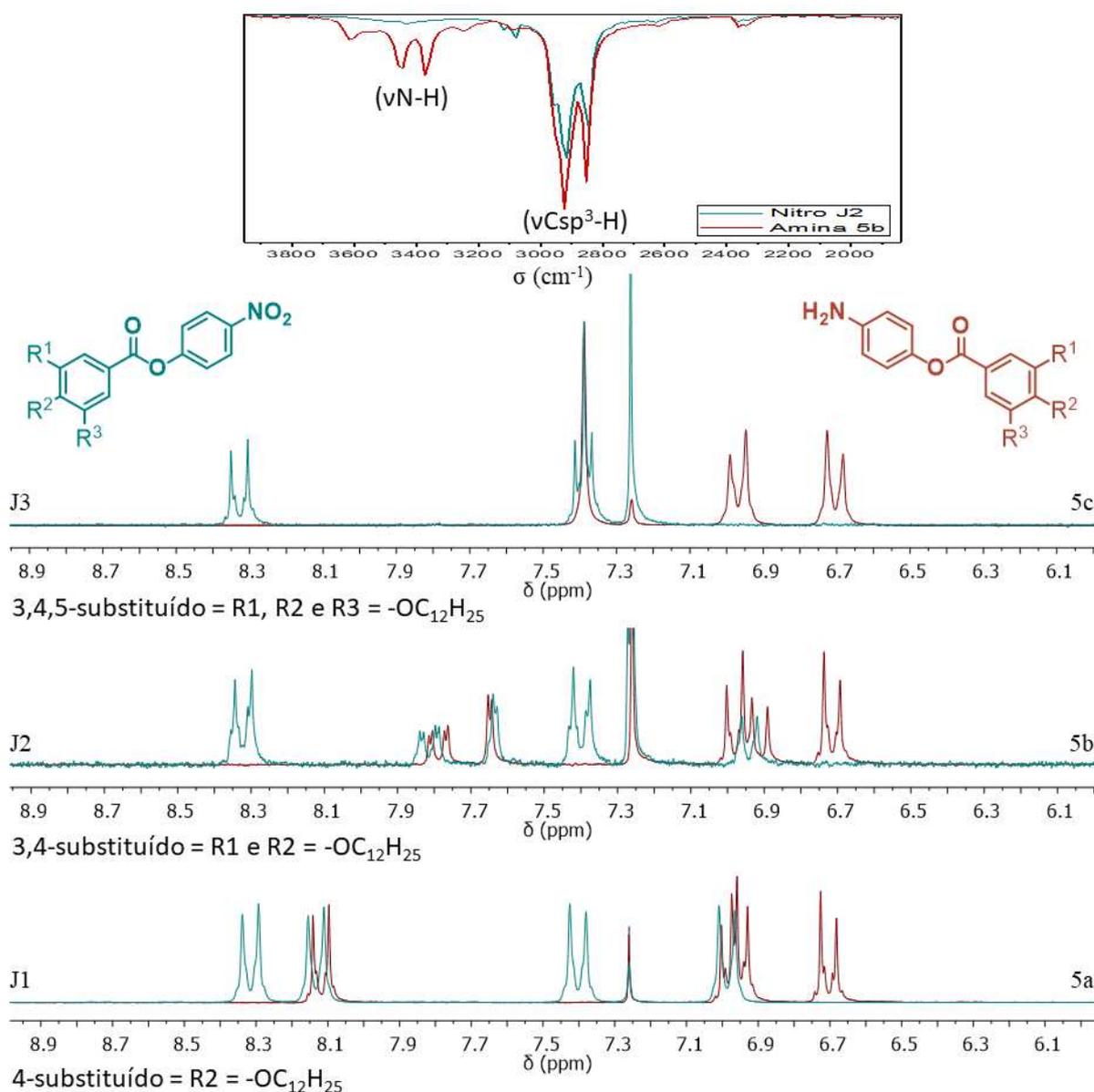
No caso do 3,4-dissubstituído (4a) os sinais se desdobram em três sinais, um duplete em 6,73 ppm (J^3), um duplete em 6,30 ppm (J^4) e um duplo duplete em 6,20 ppm (J^3 e J^4). A diferença de ambiente químico faz com que cada um dos hidrogênios desse sistema aromático se torne diferente o suficiente para o equipamento detectar mesmo em baixa resolução. E para o 3,4,5-trissubstituído (4b) os hidrogênios aromáticos são iguais, devido ao sistema simétrico, onde a influência doadora dos três substituintes dodeciloxi atuam igualmente na estrutura molecular, assim obtendo a maior blindagem e o simpleto integrado para 2 H observado em 5,91 ppm.

Na região alifática a mudança clara é no sinal que aparece perto de 4 ppm, referente aos H do primeiro CH₂ ligado ao oxigênio da cadeia alifática. Com uma cadeia dodeciloxi é observado um tripleto integrado para 2 H em 3,88 ppm, assim que se aumenta para duas cadeias o sinal é alterado para um falso quarteto integrado para 4 H, sendo referente a sobreposição dos sinais tripletos das duas cadeias alifáticas. Ao aumentar para três cadeias o perfil do sinal é visto como um multiplete integrado para 6 H, assim confirmando a presença das três substituições. Os demais sinais (campo alto, > 2,00 ppm), referentes ao restante da cadeia, são mais difíceis de observar as mudanças, pois nesse caso o efeito indutivo retirador do oxigênio atua mais nos CH₂ próximos a ele e o efeito vai se dissipando conforme aumenta o número de CH₂. Como pode ser observado em torno de 1,75 ppm tem um multiplete nos três espectros, referente ao segundo CH₂ da cadeia, os demais se encontram em torno de 1,50 a 1,25 ppm, e o sinal próximo a 1,00 ppm é atribuído ao CH₃ no final das cadeias. Quando feitas análises com maior resolução se torna mais nítida a diferença entre os sinais encontrados nessa região, separando um pouco melhor as sobreposições.

As comparações entre os grupos funcionais nitro e amina também foram feitas para os compostos J (1,2 e 3) e 5 (a,b e c). Na Figura 21 são mostrados os espectros de IV e RMN dos derivados do nitrofenil e aminofenil. Quando comparados os espectros de IV dos compostos J2 e 5b, como exemplo, é observado o surgimento de uma banda de absorção em 3449 e 3373 cm⁻¹ referente a banda de estiramento de amina primária que desdobrando em duas bandas, em uma região onde para o derivado nitro não aparece nenhum sinal específico. Quando analisados os RMNs de ¹H as diferenças de caráter doador e aceitador no sistema aromático são claras, onde o grupo nitro com efeito retirador ressonante desloca os sinais para campos mais baixos, na região aromática, ao desblindar os hidrogênios do seu sistema *para* substituído (duplete_{orto} em 8,32 ppm e duplete_{meta} em 7,40 ppm). Enquanto o grupo amina, com efeito doador ressonante, desloca para campos mais altos ao blindar os hidrogênios do seu sistema *para*-substituído

(dupleto_{meta} em 6,97 ppm e dupleto_{orto} em 6,70 ppm). Com esses resultados é comprovado a mudança do grupo funcional e também a eficiência da síntese ao mostrar que os sistemas mono, di e trissubstituídos estão presentes para cada estrutura molecular proposta. No sistema aromático das substituições não ocorre mudanças muito significativas, atribuindo-se os sinais para cada estrutura praticamente nas mesmas posições tanto para os derivados do nitro quanto para os da amina.

Figura 21. Diferença entre os grupos funcionais NO₂ e NH₂ nos espectros de RMN, para os compostos J (1, 2 e 3) e 5 (a, b e c), e nos espectros de IV, para os compostos J2 e 5b (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz. IV: pastilha de KBr).



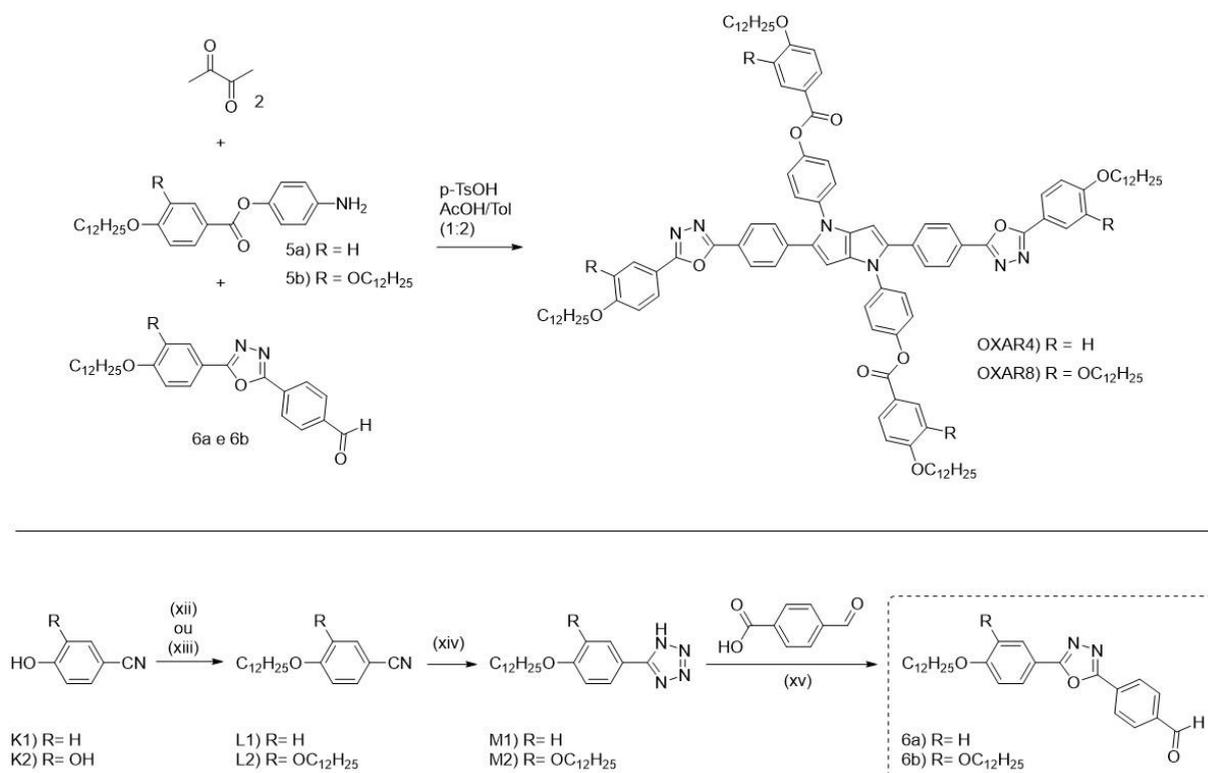
Fonte: elaborado pela autora

Além da utilização dos compostos 5a e 5b na síntese dos materiais da série REST, os precursores amina em questão foram também utilizados para a preparação das moléculas da série OXAR (Esquema 7). No entanto, o benzaldeído para as moléculas OXAR não é o mesmo, sendo necessária a preparação de dois derivados com número de cadeias alcóxi diferentes.

3.1.2 Precursores derivados do benzaldeído

A série OXAR se trata de estruturas mais complexas que as citadas anteriormente. No Esquema 7 são apresentadas a síntese envolvendo as moléculas OXAR e a rota sintética para a preparação dos precursores 4- e 3,4- substituídos, derivados do benzaldeído. O preparo dos compostos 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzaldeído (6a) e 4-(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzaldeído (6b) segue a rota sintética partindo dos reagentes 4- e 3,4-hidroxibenzonitrila (K1 e K2, respectivamente) com três etapas.

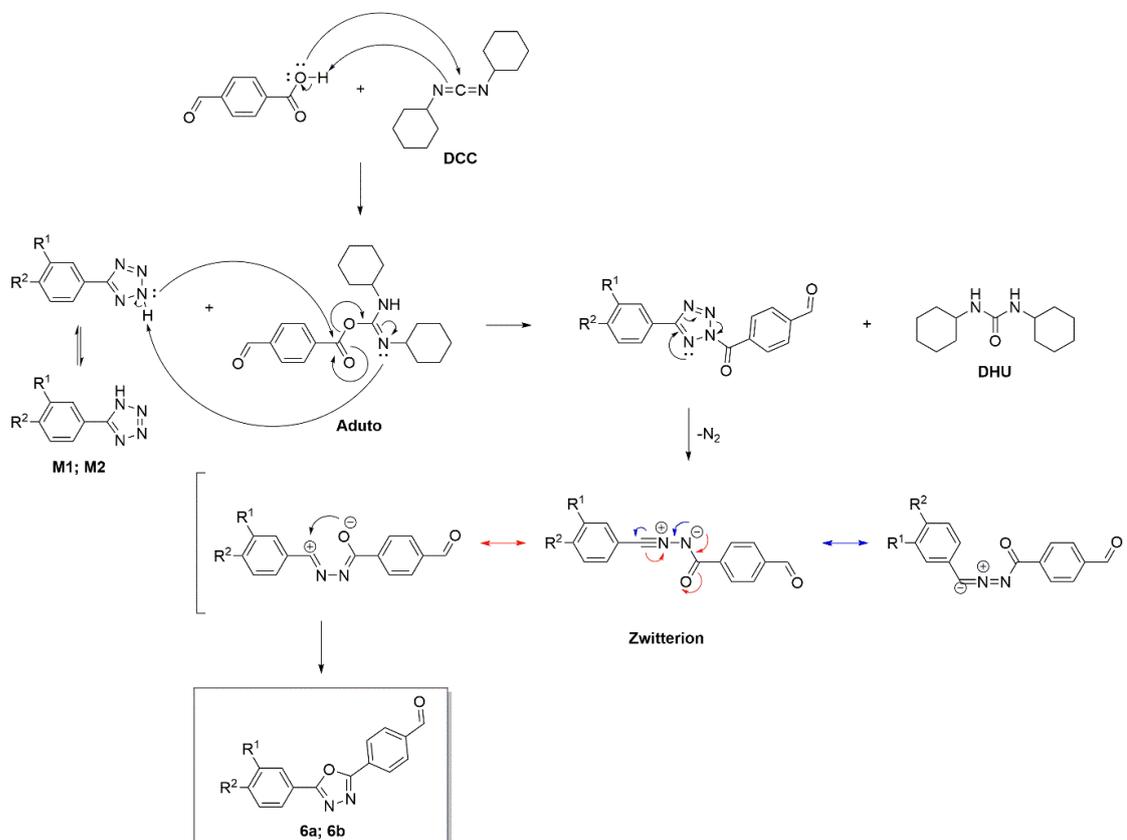
Esquema 7. Representação esquemática para a síntese da série OXAR e rota sintética dos precursores 6, derivados do benzaldeído. xii) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , MEC, refluxo; xiii) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , TBAB, MEC, refluxo; xiv) NH_4Cl , NaN_3 , DMF, refluxo; xv) DCC, Tol, 110 °C.



Fonte: elaborado pela autora

Primeiro, foram realizadas a alquilação de Willianson no mesmo método usado anteriormente, formando os compostos L1 e L2. Segundo, seguiu-se com a reação de cicloadição [3+2] para a preparação de tetrazol utilizando azida de sódio (NaN_3), cloreto de amônio (NH_4Cl), e dimetilformamida (DMF) como solvente, aquecendo o sistema até o refluxo, para a obtenção dos intermediários M1 e M2. Na terceira e última etapa é realizado a transformação do heterociclo tetrazol para o heterociclo 1,3,4-oxadiazol a partir da reação com o ácido 4-formilbenzóico ativado com *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) em tolueno como solvente e aquecimento a 110 °C, assim formando os precursores 6a e 6b com rendimentos de 74% e 89%, respectivamente. O mecanismo de formação do heterociclo oxadiazol é apresentado na Figura 22. O reagente aduto da reação entre DCC e ácido carboxílico, que na presença de tetrazol substituído na posição 5 fornece o correspondente derivado *N*-acila, foi descrito por Povazanec e colaboradores⁶⁶ em 1978, visando generalizar a síntese de Huisgen sem a preparação de anidridos ou cloretos ácidos. Eles descrevem esse método como sendo vantajoso quando usado em substâncias suscetíveis a meio ácido, obtendo altos rendimentos para produtos 1,3,4-oxadiazóis 2-substituídos e 2,5-dissubstituídos.

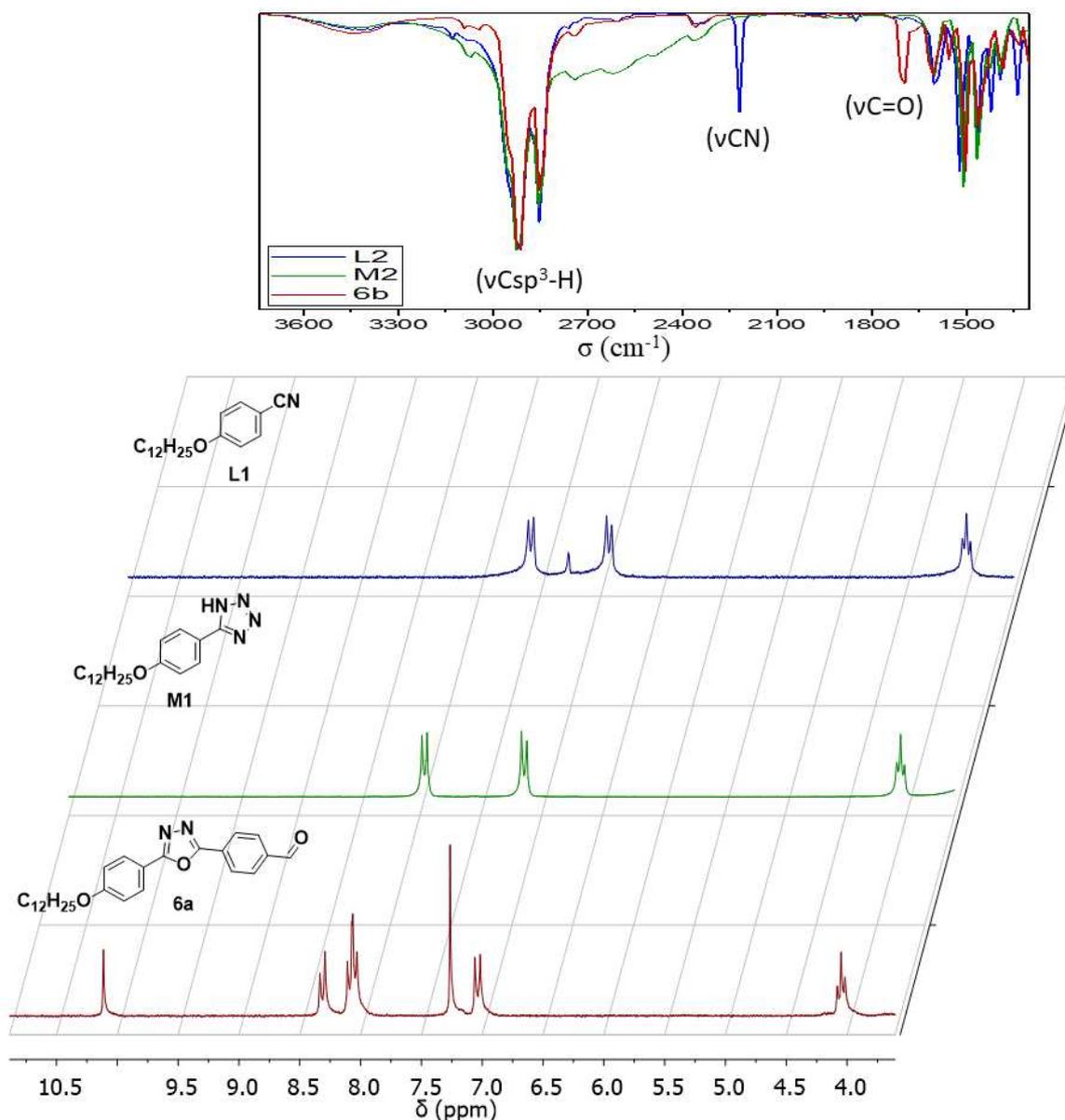
Figura 22. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



Fonte: elaborado pela autora

A caracterização estrutural dos materiais intermediários nitrila (L1 e L2), tetrazol (M1 e M2) e precursor benzaldeído 1,3,4-oxadiazol (6a e 6b) foram realizadas por IV e RMN. Na Figura 23 é mostrada as relações entre as três diferentes estruturas moleculares a partir dos resultados obtidos.

Figura 23. Diferença entre as estruturas moleculares dos compostos L (azul), M (verde) e 6 (vermelho) observadas nos espectros de RMN de ^1H (para L1, M1 e 6a) e de IV (para L2, M2 e 6b) (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz. IV: pastilha de KBr).



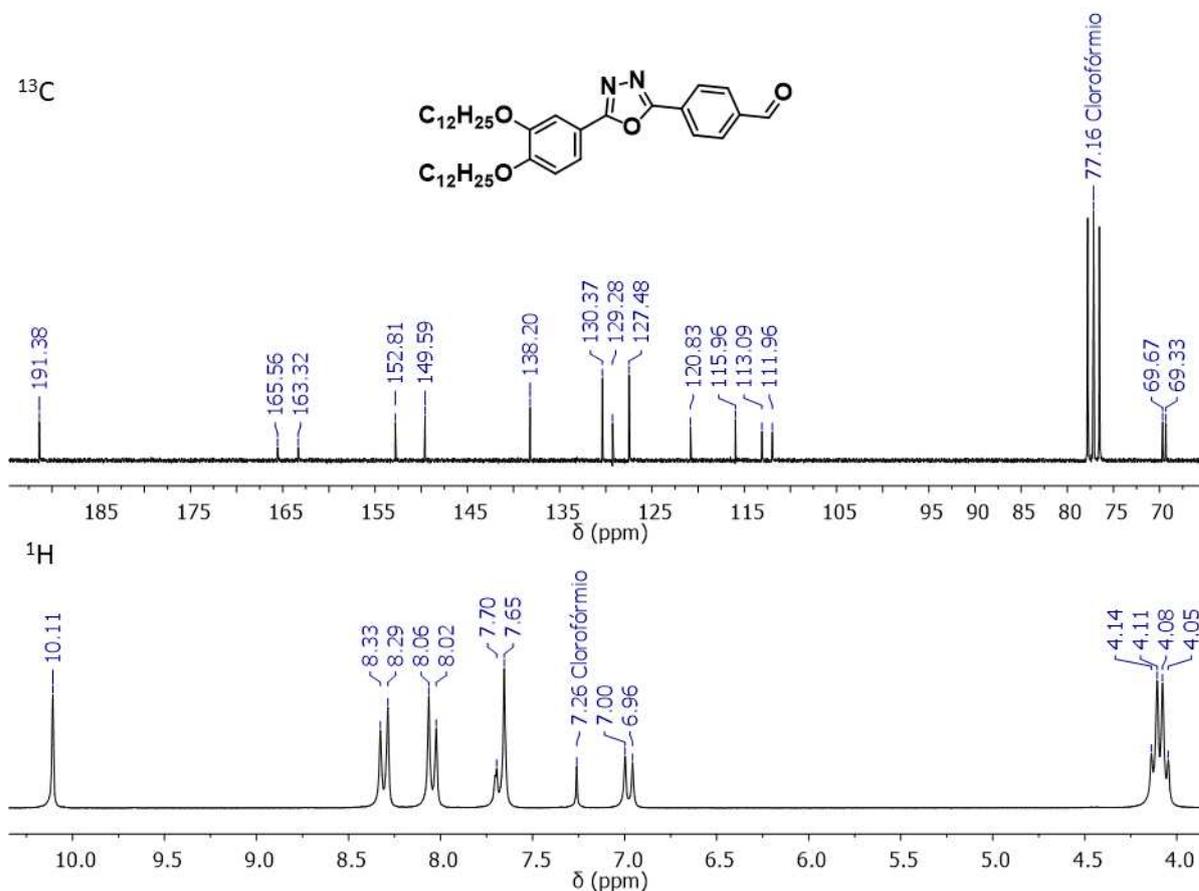
Fonte: elaborado pela autora

Ao observar as análises de IV é possível notar algumas bandas de absorção específicas como a de estiramento do grupo funcional CN em 2221 cm⁻¹ e C=O em 1697 cm⁻¹, bem como

a banda em 2917 e 2846 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{Csp}^3\text{-H}$ das cadeias alquílicas. Ao comparar os espectros dos compostos L2 e M2 nas cores azul e verde respectivamente, é notado que acima de 2100 cm^{-1} a banda média do CN aparece apenas para o espectro azul, enquanto para o verde surge uma banda alargada, iniciando em 2250 cm^{-1} , referente as interações de hidrogênio do heterociclo tetrazol. Analisando o espectro de cor vermelha do composto 6b, notasse que tanto as bandas do CN quanto do tetrazol desaparecem e a banda média de absorção do C=O conjugado surge sozinha, caracterizando a presença do benzaldeído. Para confirmar o grupo funcional aldeído na estrutura, foi observado, no espectro de RMN de hidrogênio, um simpleto em torno de 10 ppm facilmente atribuído ao hidrogênio mais desprotegido. Outro fator que pode ser notado nos espectros, é o deslocamento do sinal em *orto* ao grupo aceitador de elétrons, onde ao mudar de CN para o oxadiazol, o duplete em 7,57 ppm é deslocado para 8,09 ppm, mostrando um aumento no efeito retirador e maior desblindagem do H_{orto} aromático. A adição do benzaldeído na estrutura é confirmada com o aparecimento dos dupletos em 8,31 ppm (H_{orto} ao aldeído e *meta* ao oxadiazol) e em 8,03 ppm (H_{meta} ao aldeído e *orto* ao oxadiazol). Nota-se que os dois H_{orto} ao oxadiazol nos dois anéis aromáticos provêm de um ambiente químico muito parecido, aparecendo sobrepostos no espectro como um falso triplete.

Além das análises de RMN de um hidrogênio também foram realizadas análises de carbono treze (^{13}C), onde os sinais atribuídos no espectro de RMN são referentes aos diferentes carbonos da estrutura química. Como exemplo é apresentado a Figura 24 com os espectros de ^1H e ^{13}C para o precursor benzaldeído dissustituído (6b). No número total de carbonos diferentes na estrutura rígida de 6b são contados doze carbonos aromáticos (picos entre 105 e 175 ppm) e um carbono de carbonila, em 191 ppm, que aparece além da região aromática. Também é observado em torno de 70 ppm dois sinais referentes ao carbono ligado diretamente no oxigênio do alcóxil, indicando as duas cadeias alifáticas presentes na estrutura. No espectro de hidrogênio são atribuídos os sinais em torno de 7,00 ppm e 7,70 ppm para o sistema dissustituído das cadeias alcóxi e os sinais em 8,06 ppm e 8,33 ppm para o sistema *para*-sustituído do benzaldeído. Neste caso o oxadiazol não atua igualmente para os dois H_{orto} a ele, pois a adição da segunda cadeia alcóxi no anel, com caráter doador, altera o ambiente químico deslocando para a direita os sinais dos hidrogênios *orto* e *para* a ela. Além disso, os hidrogênios são mais blindados comparado ao monossustituído, assim separando claramente os dois sistemas aromáticos no espectro.

Figura 24. Espectros de RMN de hidrogênio e carbono para o composto 6b. (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz e 50 MHz)



Fonte: elaborado pela autora

Após a conclusão da síntese e caracterização de todos os precursores necessários para dar continuidade ao projeto, foram iniciadas as sínteses das moléculas-alvo planejadas (CNR, REST e OXAR).

3.1.3 Compostos derivados do TAPP

A rota sintética escolhida para realizar a síntese das séries CNR, REST e OXAR foi geral para todas as três séries e os rendimentos obtidos foram de 5 a 26% após a purificação dos materiais (Tabela 1). A reação envolvida para a ciclização do centro TAPP é iniciada com a formação do intermediário reativo imina, formado a partir dos reagentes derivados do benzaldeído e anilina. Para garantir uma concentração elevada desse intermediário, a reação é mantida sob agitação magnética por 30 min à 80 °C. As condições utilizadas são: ácido acético glacial e tolueno como solventes na relação 2:1 e a adição de ácido *p*-toluenosulfônico como

catalisador. Após o período determinado, é adicionado lentamente a 2,3-butanodiona (reagente limitante), mantendo a mistura reacional sob agitação por 18 h em aquecimento controlado. A confirmação qualitativa da formação do produto é feita ao incidir luz UV (365 nm) na mistura reacional, mostrando um material luminescente disperso no meio, e dependendo da concentração do produto a luminescência é vista sutilmente, a olho nu, na luz ambiente.

Tabela 1. Procedimento geral para a preparação das moléculas-alvo.

Benzaldeído	R'	Amina	Ar (R''=-OC ₁₂ H ₂₅)	TAPP	Rendimento*
1	CN	3		CNR2	26%
1	CN	4a		CNR4	20%
1	CN	4b		CNR6	25%
1	CN	5a		REST2	10%
1	CN	5b		REST4	14%
1	CN	5c		REST6	11%
6a		5a		OXAR4	17%
6b		5b		OXAR8	5%

*Valores obtidos após a purificação do material.

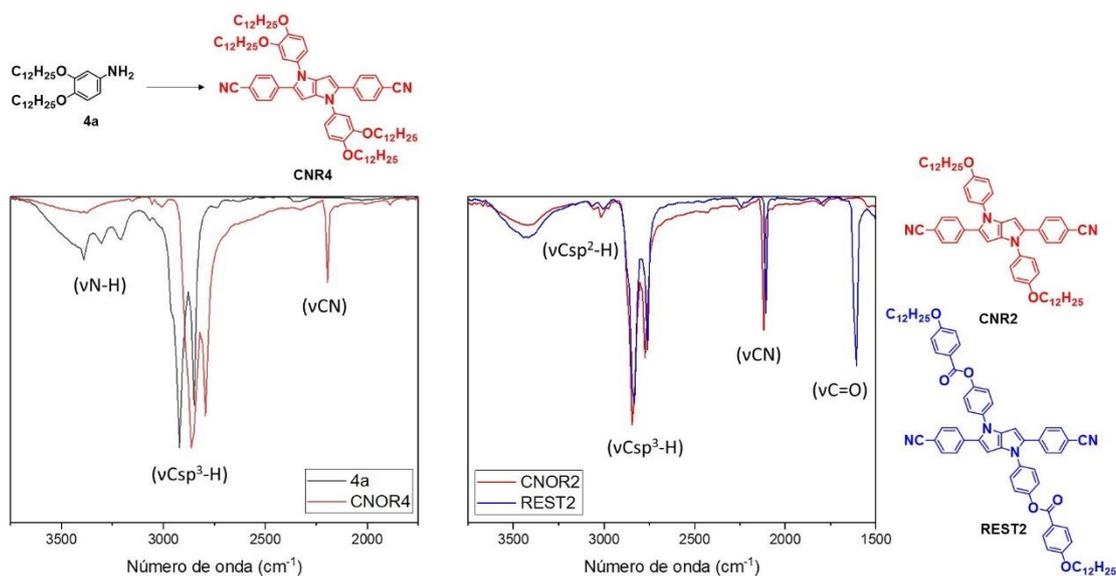
Fonte: elaborado pela autora

Diferente das purificações reportadas na literatura a partir da precipitação e filtração do material praticamente puro, neste trabalho todos os produtos finais sintetizados foram purificados por cromatografia em sílica gel. Devido à baixa solubilidade dos reagentes de partida em apenas ácido acético como solvente, foi necessário a adição de tolueno para aumentar a solubilidade, assim a precipitação dos materiais foi em partículas muito finas, formando uma suspensão, dificultando o processo de filtração.

Além da cromatografia, foram utilizadas mais duas técnicas em conjunto, sendo elas a maceração em etanol, como pré-purificação, e a precipitação forçada em clorofórmio/metanol, após o processo cromatográfico para retirar resíduos remanescentes. A dificuldade na purificação dos materiais aumentou de $\text{CNR} < \text{REST} < \text{OXAR}$. À medida que a complexidade da estrutura aumenta, aumenta também a complexidade das impurezas. Para os compostos OXAR foi preciso fazer mais de uma vez a purificação por coluna, na tentativa de obter os compostos mais puros. Entretanto, para o composto OXAR8 a dificuldade foi maior, pois uma mancha de cor âmbar acompanhava o material, se arrastando pela coluna. A partir da precipitação em um sistema de três solventes (hexano/clorofórmio/metanol - 70/29/1%) foi conseguido isolar um sólido amarelo luminescente com 6 mg de massa, sendo essa quantidade suficiente para a caracterização do material. Os demais compostos foram obtidos com massas entre 100 e 500 mg.

As caracterizações estruturais dos compostos finais foram feitas por RMN de ^1H e ^{13}C e IV. Na Figura 25 são observadas as mudanças nos espectros de IV comparando reagente e produtos (anilina 4a e CNR4), bem como a diferença estrutural entre os produtos CNR2 e REST2. No gráfico contendo os espectros da anilina 4a (preto) e do produto CNR4 (vermelho), nota-se que a banda de absorção de estiramento de grupo N-H desaparece ($3393\text{-}3208\text{ cm}^{-1}$), enquanto a banda do grupo CN surge, em 2195 cm^{-1} . Também é observada no espectro vermelho a falta da banda de absorção C=O em torno de $1700\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ (aldeído aromático) para o reagente de partida comercial 4-cianobenzaldeído (1), isso confirma a substituição no nitrogênio e a adição do grupo ciano na estrutura do produto. Analisando o segundo gráfico da Figura 25 é percebido o aparecimento da banda de absorção de estiramento C=O em 1610 cm^{-1} (espectro azul), indicando a presença de carbonila na estrutura. Para uma maior análise estrutural das diferenças encontradas nas séries sintetizadas, foram feitas as comparações a partir dos espectros de RMN (Figura 26), complementando os resultados preliminares obtidos em IV.

Figura 25. Análise dos grupos funcionais amina, ciano e éster nos espectros de IV para as estruturas dos compostos CNR e REST. Os espectros foram normalizados no eixo y de 0 a 1. (IV: pastilha de KBr)



Fonte: elaborado pela autora

As três séries são diferenciadas pelo aumento da porção aromática tanto verticalmente quanto horizontalmente. A relação das três séries mostradas na Figura 26, para os derivados 4-substituídos, solubilizados em clorofórmio deuterado, prova a extensão do sistema aromático quando ocorre o surgimento de um número maior de dupletos de sistema *para*. Novamente a resolução do equipamento limita a observação dos dupletos com ambiente químico parecido, mas na integração dos sinais os hidrogênios são confirmados com sucesso.

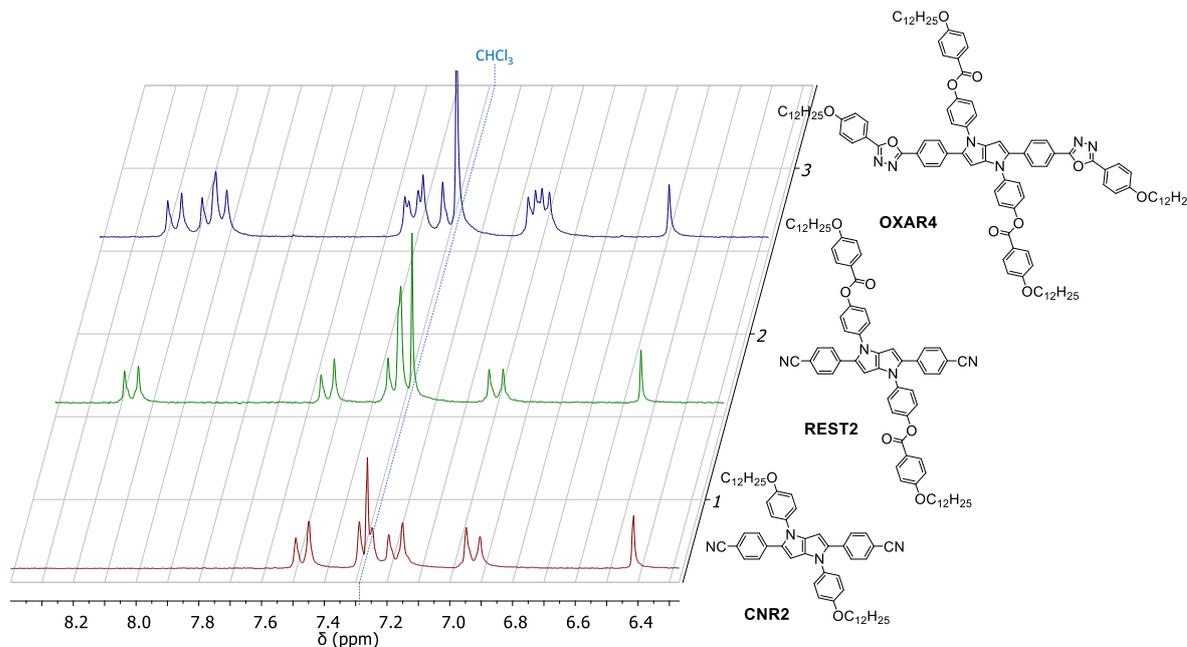
A confirmação da ciclização e formação do centro pirrolopirrol é atribuída ao simpleto em torno de 6,50 ppm, integrado para 2H, corroborando com a falta da banda de estiramento N-H no IV. As três estruturas apresentam o mesmo sinal blindado, confirmando a presença do núcleo bicíclico nitrogenado, com caráter doador.

Com relação a ponte éster dos compostos REST2 e OXAR4, o sinal do H *orto* a carbonila é atribuído ao sinal mais desblindado nos dois sistemas aromáticos, sendo observado em 8,16 ppm e integrado para 4H. Entretanto, o H *orto* ao oxigênio do éster não sofre o mesmo efeito, sendo deslocado para a direta e atribuído em 7,32 e 7,39 ppm, respectivamente, confirmando a presença do grupo funcional na estrutura.

A presença do heterocilo oxadiazol na estrutura do OXAR é confirmada a partir do sinal em 8,03 ppm integrado para 8 H, que aparece como um falso tripleto, mas se trata de dois

dupletos sobrepostos. Esses dois dupletos são referentes aos H *orto* ao heterociclo nos dois anéis aromáticos ligado a ele, equivalendo a 4 H cada.

Figura 26. Análise das diferenças estruturais das séries CNR, REST e OXAR (RMN: Clorofórmio deuterado; 200 MHz)



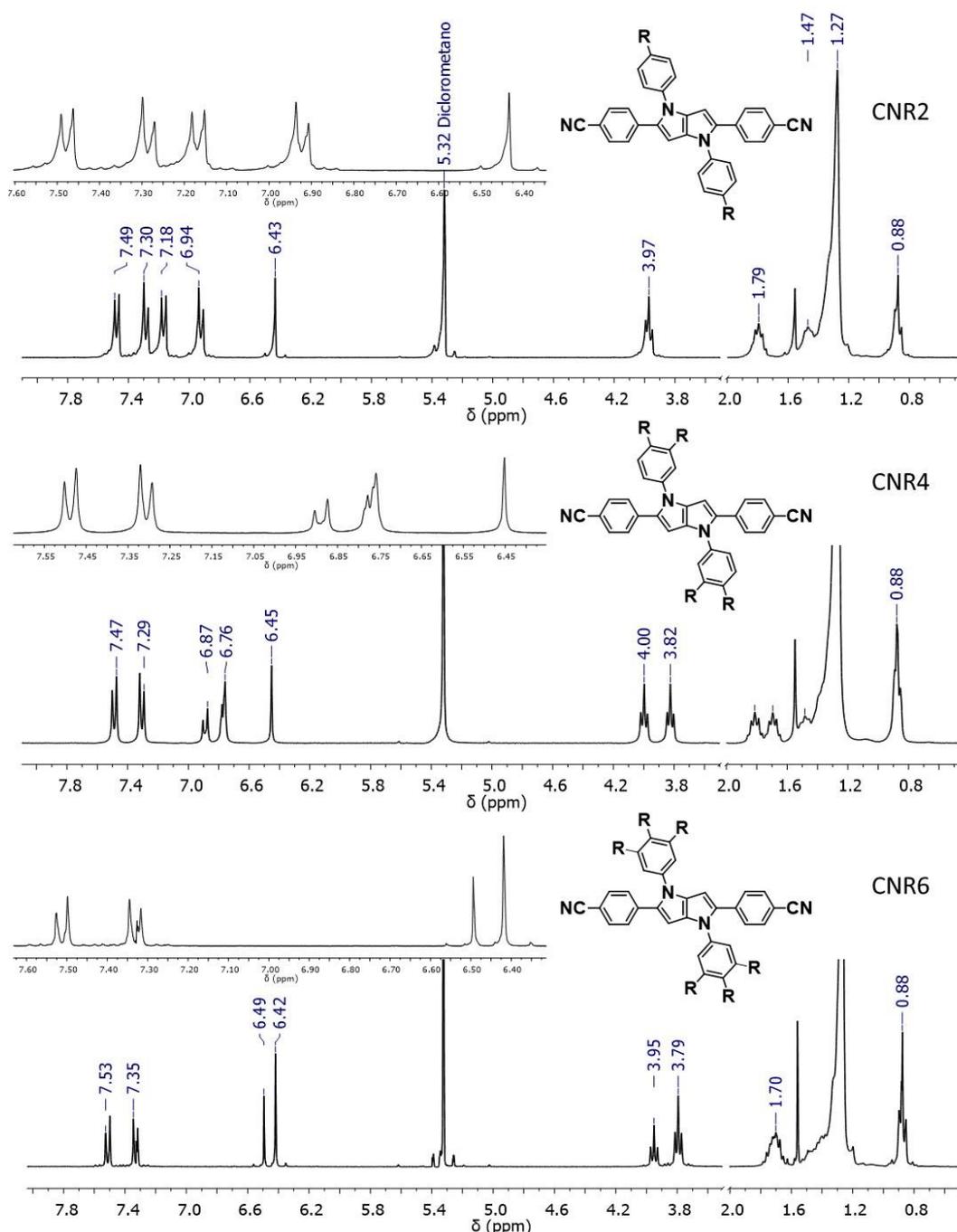
Fonte: elaborado pela autora

Nos três espectros da Figura 26, o sinal do solvente (clorofórmio) acaba atrapalhando no tratamento dos dados, ocorrendo a sobreposição de sinais referente aos H próximos ao centro pirrolopirrol. Para evitar esse tipo de problema a troca do solvente e/ou o aumento da resolução do equipamento auxiliam na melhora dos resultados para análise. Pensando nisso, na Figura 27 são apresentadas as análises realizadas para os compostos CNR em diclorometano (solvente deuterado) e em um equipamento de 300 MHz.

Com o sinal do solvente DCM saindo em 5,32 ppm não é mais afetado a atribuição dos sinais aromáticos, caindo em uma região onde não aparece nenhum sinal das moléculas em questão. Na região alifática, agora com melhor resolução, os sinais de H mais diferentes das cadeias alifáticas são evidenciados e o número de substituições alcoxi pode ser atribuído também por essa região, não só pela aromática. Para o espectro de CNR2, além dos dupletos do sistema *para*, presente na região aromática, é visto um triplo em 3,97 ppm (-CH₂O-, 4H) e um multiplo em 1,79 ppm (-CH₂CH₂O-, 4H), caracterizando a posição 4-substituída. Para o composto CNR4, as cadeias alcóxi em posição 3,4-dissubstituída não são iguais, aparecendo dois tripletos bem definidos em 4,00 e 3,82 ppm referente aos hidrogênios ligados ao grupo oxi

(-CH₂O-, 4H cada) e dois multipletos em 1,81 e 1,69 ppm referente aos hidrogênios do segundo carbono da cadeia alifática (-CH₂CH₂O-, 4H cada). Além disso os sinais em 6,76 e 6,87 ppm caracterizam a dissubstituição do anel, como comentado anteriormente para os precursores anilina.

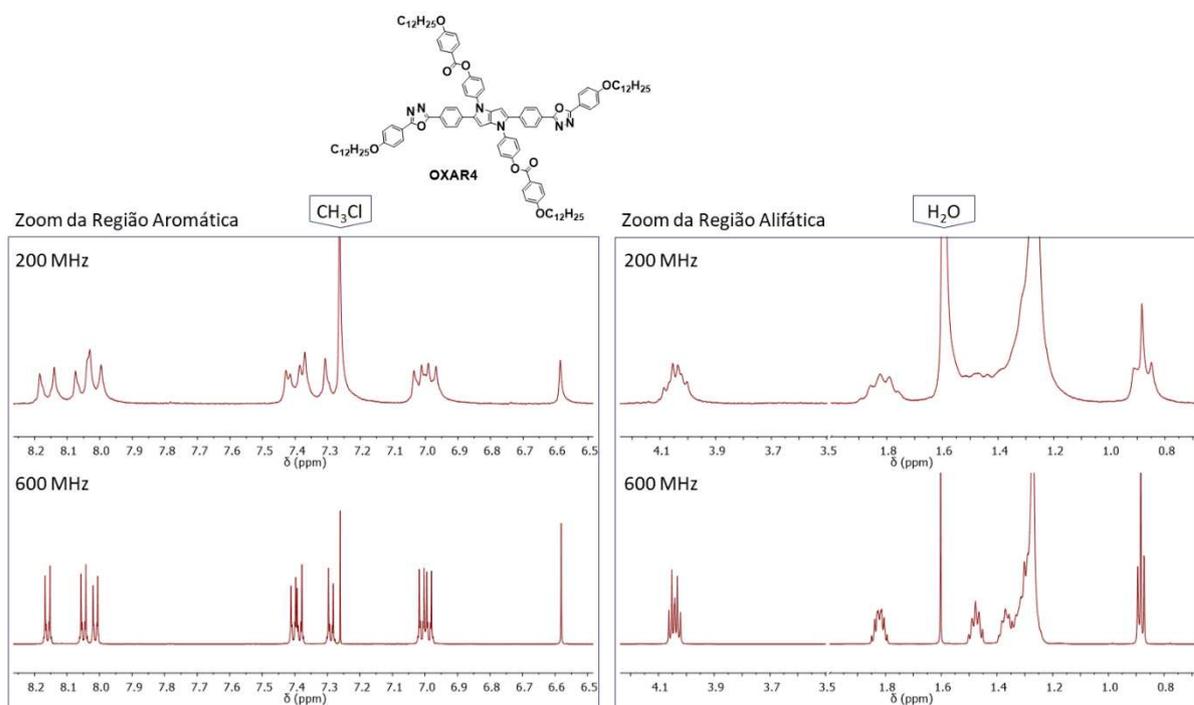
Figura 27. Espectros de RMN de ¹H em DCM deuterado para os compostos CNR, obtidos em um equipamento de 300 MHz; (R= -OC₁₂H₂₅). Simpleto em 1,56 ppm referente a água (RMN: Diclorometano deuterado; 300 MHz).



Analisando o espectro e a estrutura molecular do CNR6, a presença das três cadeias alcoxi é confirmada com o aparecimento de um simpleto em 6,42 ppm (integrado para 4H) mais blindado que o simpleto do anel pirrolopirrol (integrado para 2H) e os dois tripletos com intensidades diferentes em 3,95 e 3,79 ppm, sendo o menos intenso (integrado para 4H) referente ao $-\text{CH}_2\text{O}-$ da posição 4 e o mais intenso (integrado para 8H) referente ao $-\text{CH}_2\text{O}-$ das posições 3 e 5 do anel benzênico substituído. O sinal em 1,70 ppm, nesse caso, não se desdobra aparecendo apenas um multipeto ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 12H). Para as três moléculas contendo a porção 4-cianofenil é observado dois dupletos entre 7,30 e 7,50 ppm, integrados para 4H cada. Já o centro pirrolopirrol é caracterizado pelo simpleto integrado para 2 H, em 6,43, 6,45 e 6,49 ppm, respectivamente.

Por fim, foram feitas análises de RMN em um equipamento de 600 MHz para os compostos OXAR e na Figura 28 é trazido a comparação dos espectros de baixa e alta resolução. A amostra foi feita com o composto OXAR4 em clorofórmio deuterado. Para uma melhor visualização foi feito um zoom das regiões aromática e alifática.

Figura 28. Espectros de RMN de ^1H em clorofórmio deuterado para o composto OXAR4, obtidos em equipamentos de 200 MHz e 600 MHz.



Fonte: elaborado pela autora

Claramente é notado a definição dos sinais com a separação perfeita dos dupletos característico para o sistema aromático *para*-substituído do OXAR4. Com a alta resolução não

é preciso trocar o solvente, pois não há interferência na análise do sinal próximo a ele (clorofórmio em 7,26 ppm). Com a maior definição dos picos foi mais fácil atribuir os sinais, pois a relação entre eles a partir da constante de acoplamento (J) ficou mais clara. Assim sendo mais fácil ligar os pontos do “quebra-cabeça” estrutural.

3.2 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS

As oito moléculas planejadas, sintetizadas e purificadas foram analisadas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), com acoplamento de sistema de aquecimento controlável, buscando encontrar um possível comportamento líquido-cristalino dos materiais inéditos produzidos. Dos oito materiais, apenas um apresentou propriedade mesomórfica (OXAR8) e dois mostraram comportamento cristalino auto-organizado (CNR4 e CNR6). Os outros cinco compostos se comportaram como cristal comum. Na Tabela 2 são apresentados os valores de ponto de fusão determinados por MOLP para cada série. Os valores mostram que com aumento do número de cadeias dodeciloxi ocorre a diminuição do ponto de fusão. Isso está diretamente relacionado a efetividade do empacotamento das moléculas, que é afetado com a introdução das cadeias volumosas na estrutura, precisando de uma menor energia térmica para enfraquecer as interações intramoleculares e transitar da fase sólida para a líquida.

Tabela 2. Determinação do ponto de fusão via MOLP.

CNR	Ponto de fusão	REST	Ponto de fusão	OXAR	Ponto de fusão
2	196 °C	2	198 °C	4	240 °C
4	114 °C	4	156 °C	8	CL
6	91 °C	6	142 °C		

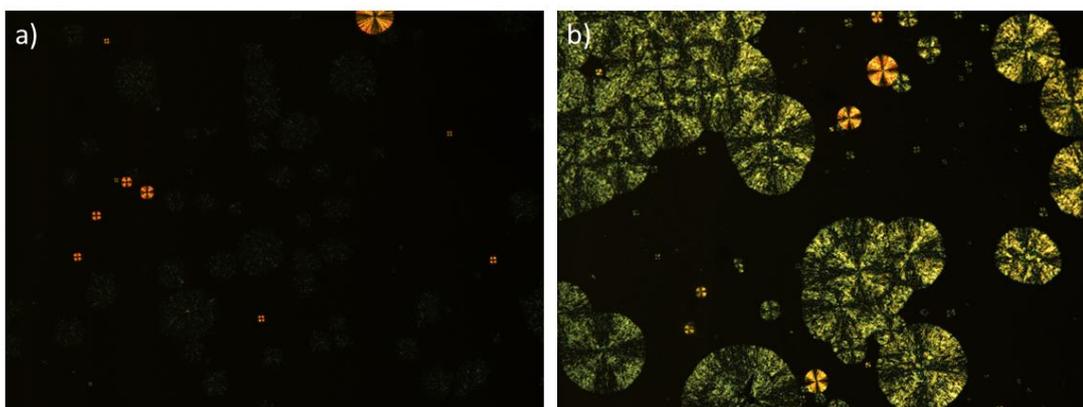
Fonte: elaborado pela autora

O efeito da cadeia longa na estrutura pode ser observado também no aspecto físico do sólido. Com o menor número de grupo dodeciloxi, o sólido pode apresentar uma textura solta e/ou quebradiça e com o aumento dos grupos na estrutura, o sólido se torna mais grudento e/ou pastoso, obtendo uma textura mais cerosa. Mas mesmo com essas diferenças, todos os sólidos apresentaram coloração amarela e luminescência após a aplicação de luz UV, com cores entre azul e verde (Anexo 2).

3.2.1 Caracterização de Mesomorfismo

As análises de MOLP a partir da observação de micrografias na Figura 29, levaram a um comportamento curioso dos compostos CNR4 e CNR6. O aparecimento de “esferulitos” na textura de cristalização da amostra, ao ser resfriada, causou um questionamento: Será que esses compostos são cristais líquidos? Isso porque, a presença desse comportamento pode remeter a texturas mesogênicas do tipo focal cônica, pseudo-focal cônica, forma de leque e mosaico.³⁰

Figura 29. Fotomicrografias dos compostos CNR4 (a), em 76 °C, e CNR6 (b), em 52 °C, com ampliação de 100x. As taxas de aquecimento foram de 10 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹, respectivamente. O composto CNR4 mostrou crescimento de duas texturas de cristalização.



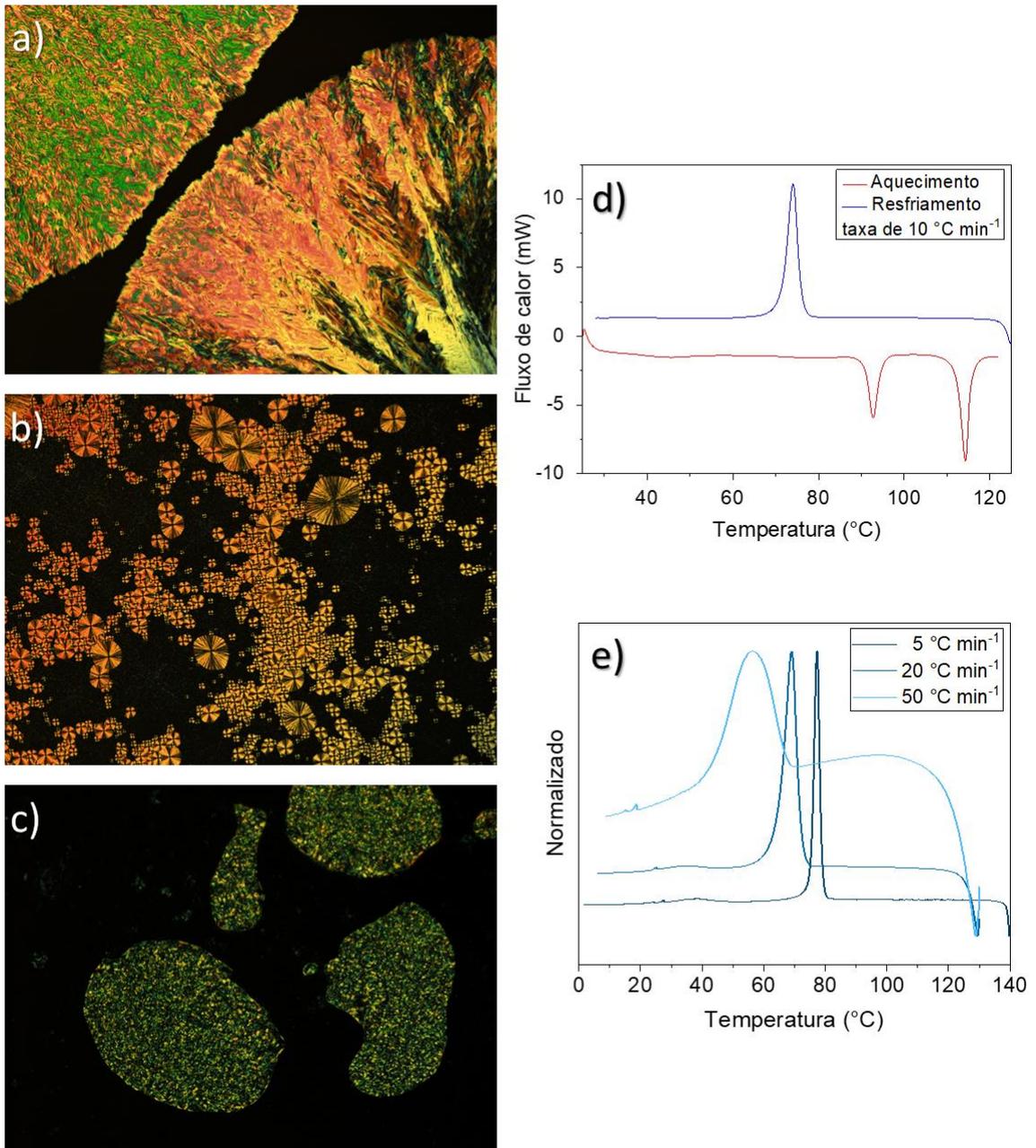
Fonte: elaborado pela autora

Para confirmar essa possibilidade, foram realizados alguns testes nas amostras. O primeiro teste foi feito no MOLP, com as lamínulas sendo friccionadas ao mesmo tempo que o comportamento é observado. Quando a textura da amostra é maleável, sendo possível empurrar para baixo sem deformar ou deslizar como se fosse fluido, o material pode ser um cristal líquido, mas quando a textura não se mexe, craquela ou forma ranhuras podem ser considerado um sólido cristalino. Esse teste foi realizado para as duas moléculas e não foi possível observar maleabilidade, nem fluidez. As amostras craquelaram.

Um segundo teste foi feito pensando na possibilidade de ter duas transições de fase coalescentes, sendo que para CNR4 é observado um crescimento de duas texturas na cristalização do material (Figura 29a). Com a variação da taxa de velocidade de aquecimento (para mais ou para menos) pode ser possível separar duas fases muito próximas ou até mesmo favorecer um estado metaestável. Esse teste não mostrou muitas alterações na textura para

CNR6, mantendo o padrão já observado, mas para CNR4 as mudanças foram bem significativas.

Figura 30. Fotomicrografias ampliadas em 100x nas temperaturas de resfriamento de 106 °C a 0,5 °C min⁻¹ (a), 70 °C a 20 °C min⁻¹ (b) e temperatura ambiente com resfriamento rápido (c) e termogramas com taxa de velocidade de resfriamento de 10 °C min⁻¹ (d) e variação de 5, 20 e 50 °C min⁻¹ (e) para o composto CNR4.



Fonte: elaborado pela autora

As fotomicrografias de CNR4 são apresentadas na Figura 30. A Figura 30a refere-se a análise feita em 0,5 °C min⁻¹ e o crescimento cristalino é favorecido. Na Figura 30b, com a taxa

de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, os “esferulitos” crescem em maior quantidade e formam uma textura cristalina parecida com mosaico. Para a Figura 30c a amostra foi submetida a um resfriamento súbito (ao retirar do forno acoplado no MOLP e colocar na bancada), causando um comportamento metaestável.

Os cristais líquidos podem apresentar mesofases metaestáveis que ocorrem apenas no resfriamento, sendo denominadas como monotrópicas. Além da observação em MOLP essa mesofase pode ser vista por DSC e é caracterizada por um ombro no pico de transição. A análise de DSC foi feita para CNR4, mas não mostrou nenhum ombro que comprovasse a presença de uma mesofase monotrópica, nem após variar a taxa de velocidade de aquecimento (termogramas nas Figura 30d e 30e).⁶⁷

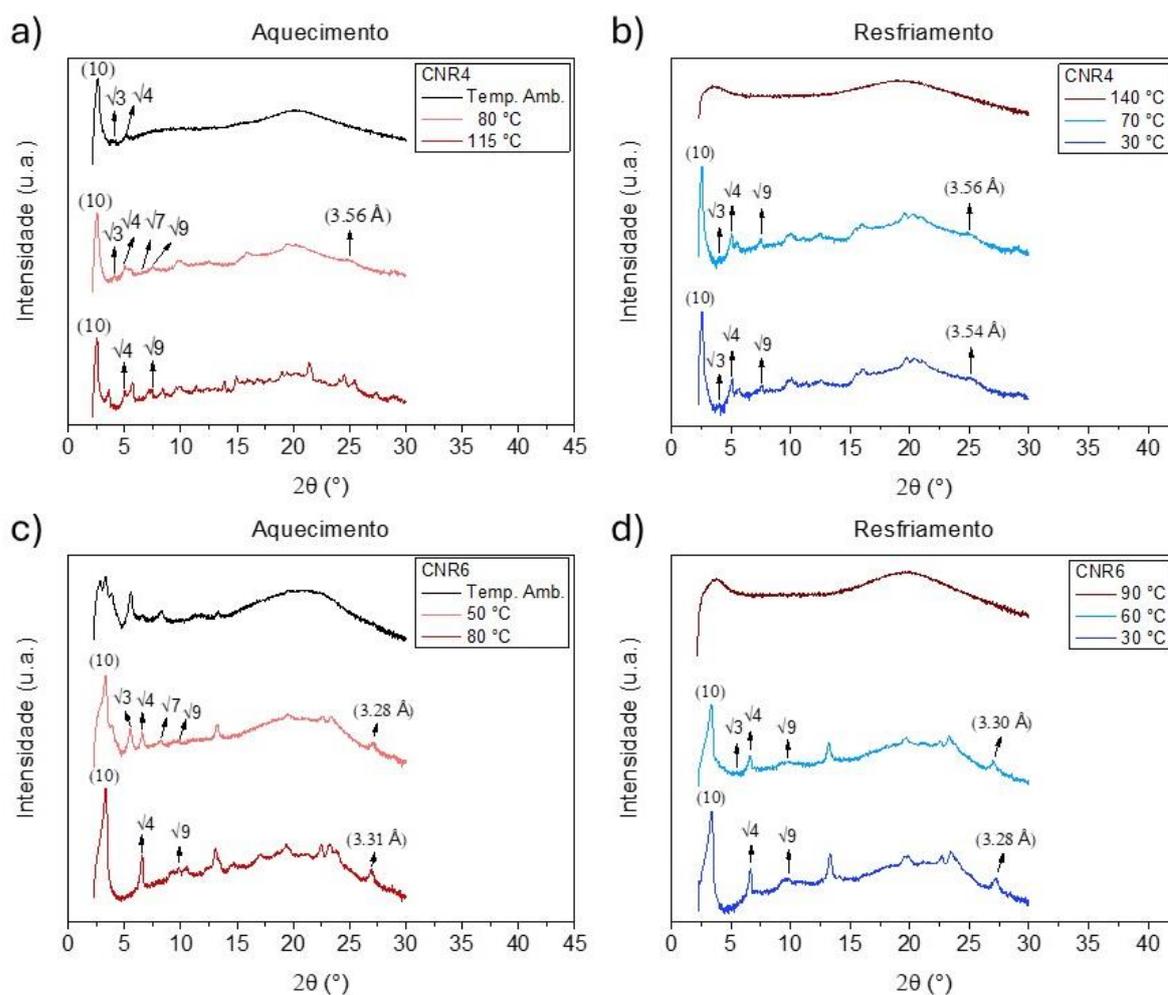
O termograma na Figura 30d foi corrido em um ciclo de aquecimento e resfriamento com rampa de 25°C a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Nele são exibidos dois picos de transição de fase durante o processo de aquecimento, em aproximadamente $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente a transições cristal-cristal e fusão, e durante o resfriamento é exibido apenas um pico de transição, ocorrendo a $74\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está associado ao processo de cristalização. A existência de duas transições endotérmica pode ser atribuída à presença de grupos alcóxi assimétricos no anel fenílico dissustituído, que possibilitam diferentes arranjos moleculares devido a variações conformacionais, levando possivelmente a dois arranjos cristalinos distintos. Além disso, a análise comparativa das entalpias de transição (obtidas pelo programa TA Universal Analysis) mostra que a soma das energias absorvidas durante o aquecimento (27 kJ mol^{-1} para o primeiro pico e 45 kJ mol^{-1} para o segundo) é aproximadamente equivalente à energia liberada (70 kJ mol^{-1}) durante o resfriamento, sugerindo a completa cristalização do material.

Experimentos de Difração de Raios X (DRX) foram realizados para complementar as análises feitas por MOLP e DSC. Na Figura 31 é possível observar os difratogramas de CNR4 (31a e 31b) e CNR6 (31c e 31d). As amostras passaram inicialmente por um tratamento térmico prévio, onde foram aquecidas até a fase isotrópica e depois resfriadas rapidamente, para assim dar início as análises de DRX.

O procedimento de resfriamento rápido aplicado ao CNR4 induziu a formação de um arranjo molecular metaestável, também observado no MOLP, cujo padrão de difração se assemelha a um cristal líquido colunar (Figura 31a).^{30,68} Os picos de difração característicos em região de baixo ângulo, foram indexados aos índices de Miller de uma rede hexagonal (10), (11), (20) com razão de 1 , $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$ em relação a (10). Em um ângulo mais alto, nenhum pico de difração referente à cristalização é observado, apenas um pico largo atribuído ao

comportamento líquido das cadeias alquílicas. Quando a amostra é novamente aquecida, a 80 °C, aparecem picos de difração adicionais cujas proporções são $\sqrt{7}$ (21) e $\sqrt{9}$ (30) em relação a (10), mantendo a rede hexagonal.⁶⁹ Além disso, aparece um pico em torno de 3,56 Å referente à distância entre discos dentro das colunas de um empacotamento colunar (interações de empilhamento π). À medida que a temperatura aumenta para 115 °C, aparecem picos adicionais de uma cristalização mais organizada. O resfriamento a partir da fase isotrópica, em 140 °C, induz cristalização direta, preservando padrão hexagonal tanto a 70 °C quanto a 30 °C (Figura 31b) e o perfil dos espectros se assemelha ao perfil de 80 °C, corroborando com o observado no DSC.

Figura 31. Difratomogramas em diferentes temperaturas para os compostos CNR4 (a e b) e CNR6 (c e d), preservando traços de estrutura hexagonal colunar na cristalização. Os espectros a e c são referentes ao aquecimento a partir da temperatura ambiente e os espectros b e d referentes ao resfriamento a partir do líquido isotrópico.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.

Para CNR6 é observado comportamento semelhante a CNR4. Porém, em temperatura ambiente não há definição do primeiro pico (10) na região de baixo ângulo (maior intensidade), sendo observado três picos sobrepostos (Figura 31c). Quando a amostra é aquecida a 50 °C, os picos de menor ângulo coalescem, resultando em um pico definido (10), juntamente com outros picos que exibem uma correlação hexagonal. Isso pode indicar que o resfriamento rápido gerou alguma mistura de domínios hexagonais, com tamanhos diferentes, que então começam a se readaptar com o aquecimento, gerando um único padrão hexagonal, juntamente com a cristalização.

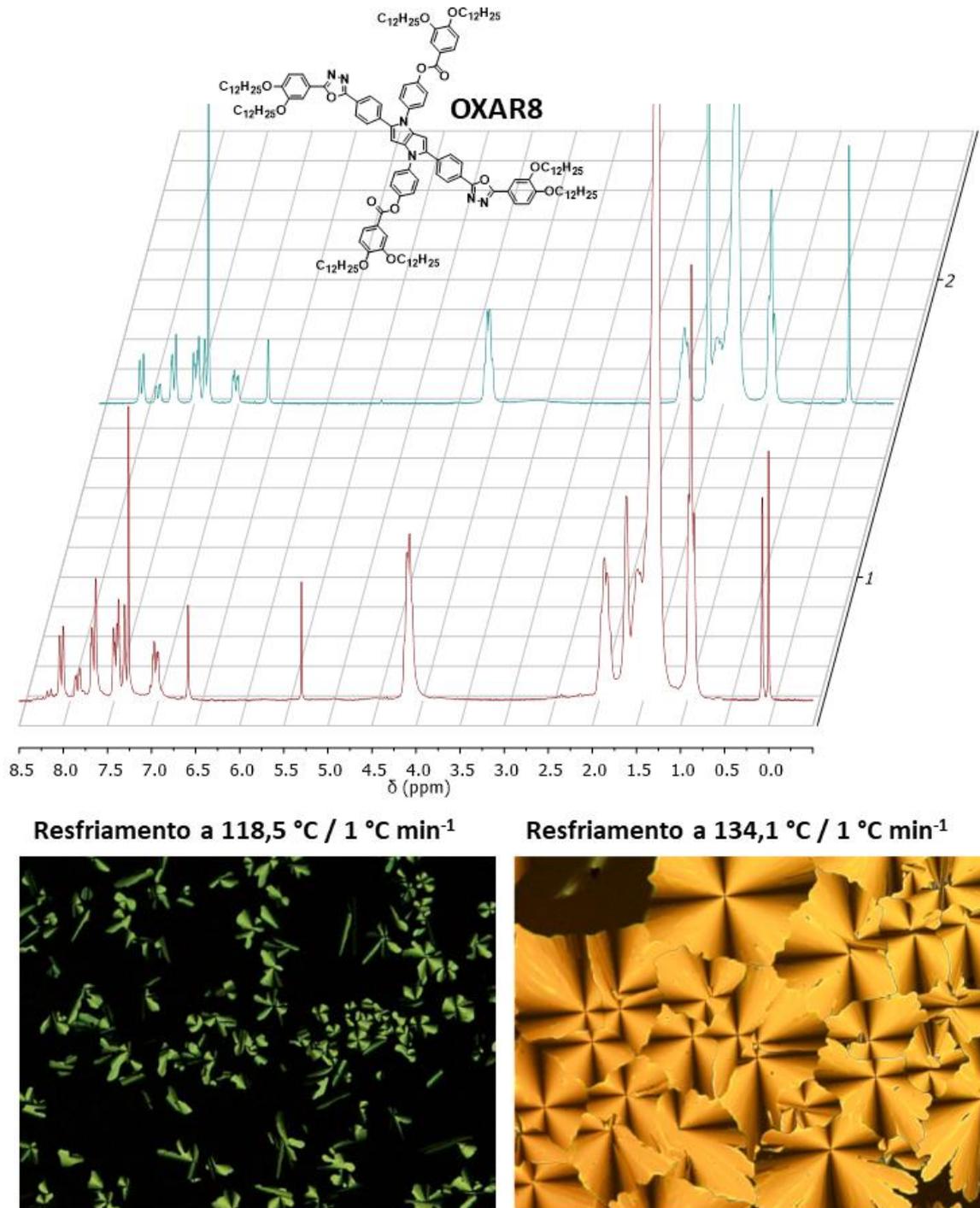
A atribuição de cristalização com ordem hexagonal após resfriamento rápido de CNR4 e CNR6, trouxe esperanças na procura de atingir propriedade líquido-cristalina do tipo colunar em materiais derivados do TAPP. Infelizmente a modificação no tamanho do centro rígido, feita na série REST ao estender a porção aromática em apenas uma direção, procurando uma anisotropia policaterner, desfavoreceu o comportamento auto-organizado e tornou mais efetivo o empacotamento intramolecular, apresentando perfil de sólido comum. No entanto quando modificado o centro aromático, mantendo uma anisometria discótica, com a porção aromática estendida nas duas direções (série OXAR), os resultados foram promissores com a indução inédita de mesomorfismo a temperatura ambiente.

3.2.1.1 Mesomorfismo do composto OXAR8

A busca da estabilização de uma mesofase a partir de mudanças na anisometria molecular e na variação do número de cadeias foi finalmente alcançada com a preparação (bem-sucedida) do composto OXAR8. As propriedades mesomórficas induzidas são de cristais líquidos termotrópicos discóticos, apresentando mesofase do tipo colunar hexagonal a temperatura ambiente.

No entanto, o caminho até aqui foi árduo, o material OXAR8 se mostrou bem complicado de ser purificado, obtendo um rendimento muito baixo. O interessante deste material, além de ser cristal líquido a temperatura ambiente, foi que mesmo apresentando impurezas observadas por CCD e RMN, foi possível obter fotomicrografias de texturas características de compostos mesogênicos. Isso alavancou a motivação e persistência pessoal para assim conseguir o material o mais puro possível e poder analisar mais precisamente as propriedades apresentadas por ele.

Figura 32. Comparação dos espectros de RMN de ^1H e fotomicrográfiás (ampliação de 100x) da penúltima e última purificação realizada para o composto OXAR8.

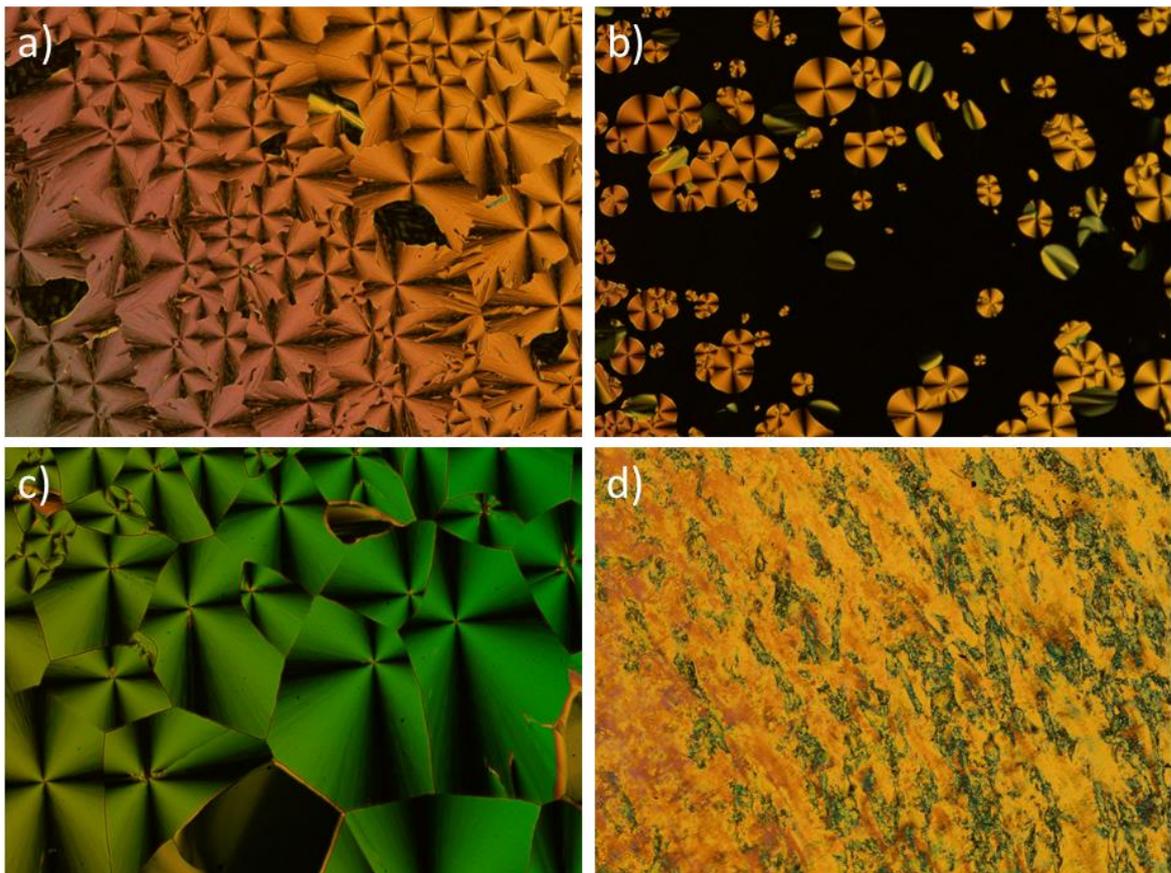


Fonte: elaborado pela autora

Como pode ser observado na Figura 32, estão dispostos dois espectros de RMN de ^1H para o mesmo composto, bem como, duas fotomicrográfiás tiradas para cada uma das amostras com taxa de resfriamento de 1 °C min⁻¹. Olhando os dois espectros, o de número um (abaixo)

apresenta impurezas tanto na região aromática (mesmo que pequena), quanto na alifática. Enquanto o espectro de número dois (acima) encontra-se mais limpo. Isso pode ser visto nas fotomicrografias obtidas a partir do resfriamento do líquido isotrópico, onde a interferência das impurezas afeta diretamente a textura do material e tamanho dos domínios. Na imagem resfriada a 118,5 °C temos a formação de pequenos domínios, com crescimento de pequenas cruzes de malta (esferulitos), mostrando uma dificuldade na formação e auto-organização da mesofase. Na imagem resfriada a 134,1 °C, o aparecimento de domínios maiores e bem definidos mostra que as moléculas estão mais disponíveis para se auto-organizar, indicando uma maior pureza do material. A interação molecular mais eficiente e o crescimento característico definem uma textura do tipo focal cônica.

Figura 33. Fotomicrografias (100x) do composto OXAR8 retiradas no aquecimento a 131,4 °C com taxa de 1 °C min⁻¹ (a) e durante o resfriamento a 133,8 °C com taxa de 5 °C min⁻¹ (b), a 133,8 °C com ampliação de 200x (c) e a 133,6 °C com as lamínulas friccionadas (d).

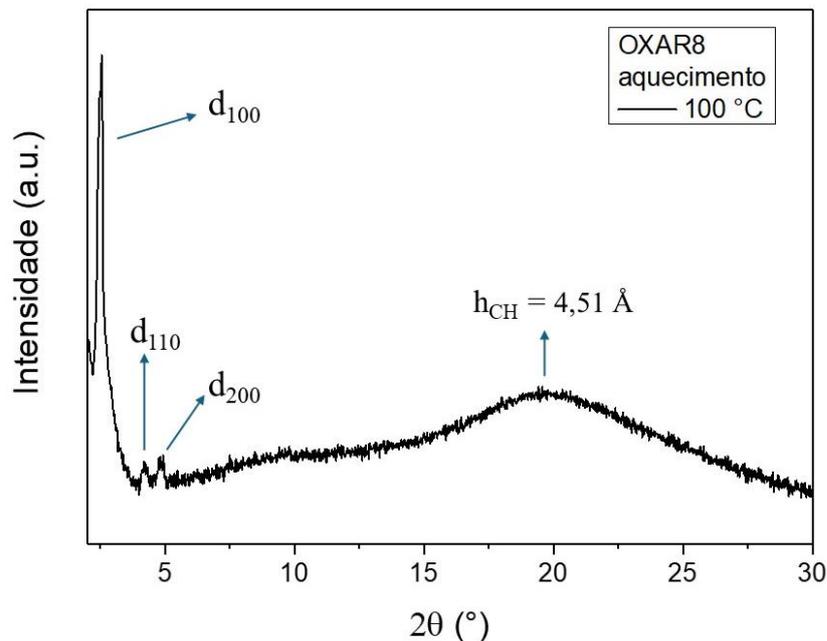


Fonte: elaborado pela autora

Mais imagens foram capturadas por MOLP, mostrando a mesma organização tanto no aquecimento (Figura 33a) quanto no resfriamento. Na Figura 33b é mostrado o crescimento de

domínio esferulítico ao resfriar a amostra a partir do líquido isotrópico a uma velocidade de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O crescimento total desse domínio gera a Figura 33c com textura focal cônica. A imagem em c foi capturada na mesma temperatura que b, porém em uma região diferente. A mudança na coloração da textura está ligada a falta de uniformidade do filme analisado. A diferença de espessura muda a birrefringência observada, apresentando diferentes cores na mesma amostra. Na Figura 33d, foi deslizado uma lamínula na outra para mostrar o aspecto ceroso do cristal líquido.

Figura 34. Difratoograma do OXAR8 obtido no aquecimento à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e dados de difração da mesofase Col_h com índices de Miller (hkl) e parâmetro de célula calculados pelo programa LCDiXRay.



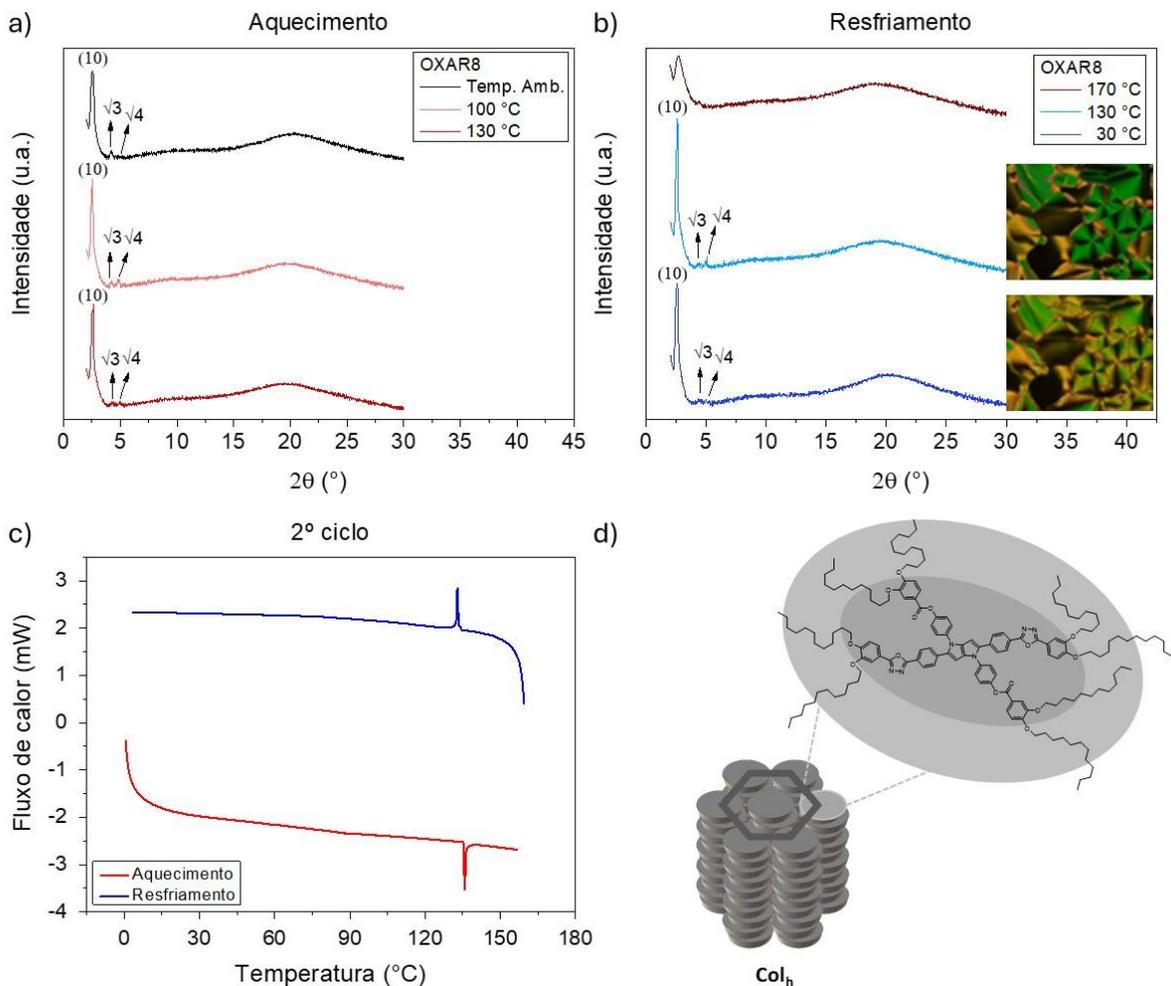
Mesofase	d_{obs} (Å)	Razão entre picos	Índice de Miller (hkl)	Parâmetro de cela
	35,02	1	100	$a = 40,72\text{ \AA}$
Col_h	20,29	$1/\sqrt{3}$	110	
	17,82	1/2	200	

Fonte: elaborado pela autora

Texturas do tipo focal cônica remetem a mesofase esmética, mas também são observadas em mesofases colunares. Relacionando a anisometria molecular e a textura apresentada é possível propor o tipo da mesofase formada pelo mesógeno. Entretanto, para atribuir a organização é necessário o uso da técnica de DRX. Nessa técnica o perfil de difração

obtido poderá definir em qual auto-organização se encontra o material. Para uma mesofase esméctica a região de baixo ângulo mostra picos de difração com relação entre planos de 1: 1/2: 1/3... (sendo encontrado números inteiros), indicando a obtenção de reflexões lamelares. Porém ao analisar o difratograma na Figura 34, as razões em baixo ângulo são de 1: $1/\sqrt{3}$: 1/2, sendo características de mesofase colunar de simetria hexagonal. A partir do programa LCDiXRay os três picos de difração foram indexados como d_{100} , d_{110} e d_{200} e o parâmetro de cela obtido no valor de 40,72 Å.⁶⁸ Em alto ângulo pode ser visto um sinal alargado, em torno de 20°, referente à distância lateral média entre as cadeias alquílicas ($h_{CH} = 4,51$ Å). A falta do pico em torno de 3,4 Å (alto ângulo), associado às interações de empilhamento π (distância entre discos dentro das colunas), indica a formação de colunas desordenadas.

Figura 35. Espectros de DRX (a e b) e DSC (c). Curvas calorimétricas para o segundo ciclo: rampa de 0°C a 155 °C e taxa de 10 °C min⁻¹. Difratogramas em diferentes temperaturas e fotomicrografias capturadas nas temperaturas de 131°C e 50 °C, com ampliação de 100x e taxa de 10 °C min⁻¹; (d) Número de moléculas por disco calculado pelo programa LCDiXRay.



Fonte: elaborado pela autora

A determinação da faixa de mesomorfismo do mesógeno OXAR8 foi comprovada pelas três técnicas, MOLP, DSC e DRX. Além da indexação da mesofase colunar hexagonal (Col_h), são apresentados, na Figura 35, os difratogramas em diferentes temperaturas (Figura 35a e b) e as curvas calorimétricas tanto no aquecimento quanto resfriamento (Figura 35c). Para todas as temperaturas o padrão hexagonal não é alterado. A presença do sinal largo em alto ângulo (h_{CH}), sem picos adicionais de cristalização, confirma a propriedade líquido-cristalina à temperatura ambiente. Também é observado as imagens capturadas em 131 °C e 50 °C, no resfriamento, onde a textura não é alterada, havendo apenas uma mudança sutil na birrefringência. Na curva de DSC (Figura 35c), no aquecimento (curva vermelho) o pico de transição de fase, em 136 °C, foi relacionado ao ponto de clareamento. Enquanto para a curva azul, é observado um pico em 133 °C referente a transição para a mesofase Col_h , vindo do líquido isotrópico. Mesmo levando a amostra a -40 °C, não foi observada a cristalização do material.

Na Figura 35d é representado a relação quantidade de moléculas por disco. Com a obtenção dos parâmetros de rede (considerando a distância entre discos e densidade iguais a 3,4 Å e 0,9 g cm⁻³), o número de uma molécula por disco foi estimado pelo programa LCDiXRay (Anexo 4).⁶⁸ Essa aproximação feita para OXAR8 em conjunto dos dados experimentais, auxiliou na compreensão do mesógeno se arranjar em um disco e os discos se empacotarem em colunas, onde a auto-organização das colunas formam uma estrutura bidimensional hexagonal.

Em suma, a anisometria gerada pelo centro TAPP (sendo ele simétrico) trouxe a indução da simetria hexagonal com domínios esferulíticos. Com a modificação do tamanho estrutural aromático, de CNR4 e CNR6 para OXAR8, foi possível atingir ótimas propriedades mesogênicas, saindo de um cristal auto-organizado para um cristal líquido altamente estável que mantém o comportamento até em baixas temperaturas.

3.3 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS

As três séries sintetizadas neste trabalho apresentam propriedades fotoluminescentes e foram feitas análises fotofísicas para assim determinar a absorbância e emissão dos compostos. O estudo foi iniciado com a série CNR, seguido das comparações com as demais séries (REST e OXAR).

3.3.1 Série CNR

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para os compostos CNR. As absorvâncias em diclorometano, como solvente, mostraram bandas com máxima absorção entre 405 e 408 nm com altos valores de coeficiente de absorção molar ($\epsilon_{m\acute{a}x}$) indicando transições do tipo π - π^* . Os valores dos ϵ ficaram em torno de 61×10^3 , 78×10^3 e 70×10^3 L mol⁻¹ cm⁻¹ para CNR2, CNR4 e CNR6, respectivamente. Enquanto isso, as emissões dos compostos CNR em DCM mostraram máximos em 462, 460 e 458 nm para CNR2, CNR4 e CNR6, com deslocamentos de Stokes de aproximadamente 54 nm para os três compostos. Ademais, é possível observar que com o aumento do número de cadeias ocorre um deslocamento da emissão para o azul (hipsocrômico). Esse deslocamento pode ser explicado por um aumento na torção entre os anéis aromáticos e o centro pirrolopirrol, indicando que o número de cadeias tem influência, embora que pequena, nos ângulos entre os anéis aromáticos e o centro, devido ao maior impedimento estérico causado pelo aumento do volume dos ligantes.⁷⁰⁻⁷² O efeito estérico se mostrou superior em relação ao efeito eletrônico das cadeias alcoxil, sendo que as cadeias nas posições 3 e 5 não são diretamente conjugadas ao centro.⁷³

Tabela 3. Resultados de absorção e emissão para os compostos CNR em solução.

Compostos	$\lambda_{m\acute{a}x}^{abs}$ (nm) ^{a,b}	$\lambda_{m\acute{a}x}^{em}$ (nm) ^a	Deslocamento de Stokes (nm)	$\epsilon_{m\acute{a}x}$ ^a (10 ³ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	PLQY* DCM (%)	PLQY* Tol (%)
CNR2	408	462	54	61,0	86	94
CNR4	407	460	53	77,9	84	86
CNR6	405	458	53	70,1	81	82

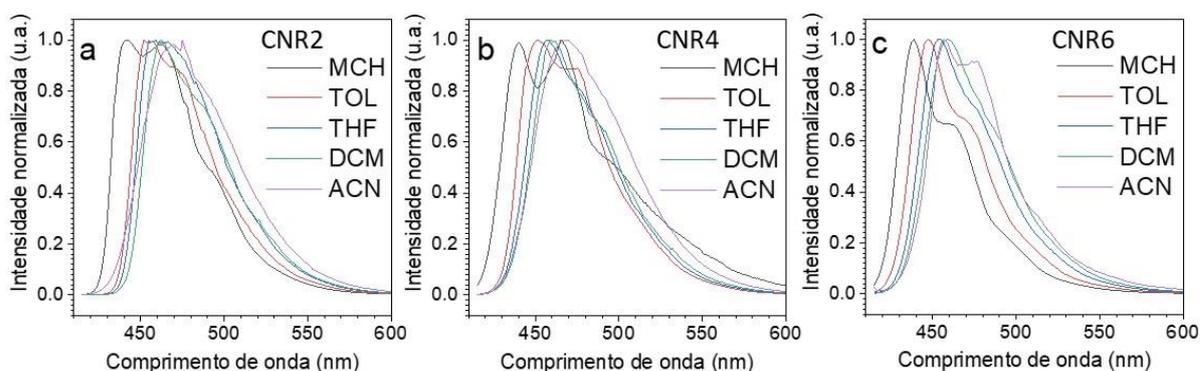
^a Valores obtidos para solução em diclorometano (DCM) com concentração de 10⁻⁵ mol L⁻¹; ^b Espectro de absorção para os três compostos no Anexo 3; *Concentração de 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Análises de solvatocromismo (Figura 36a, 36b e 36c) foram realizadas nos solventes metilciclohexano (MCH), tolueno (Tol), tetrahydrofurano (THF), diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN). As emissões desses compostos variaram dependendo do solvente, mostrando um perfil de caráter local excitado (LE) em solventes mais apolares, caracterizado por emissões vibrônicas com a presença de mais de uma banda de emissão. Conforme a polaridade do solvente foi aumentando o perfil aparenta transitar para um caráter de estado de transferência de carga (CT), menos vibrônico, com um perfil mais gaussiano. Associado a esse

aumento do caráter CT da emissão está o efeito batocrômico, com deslocamento do máximo de emissão para o vermelho, chegando à diferença de 27 nm para o CNR2 (442 nm para 469 nm), 30 nm para o CNR4 (440 nm para 470 nm) e 19 nm para o CNR6 (438 nm para 457 nm), com menores valores de $\lambda_{máx}$ para MCH e os maiores para ACN. Todos os compostos mostraram altos rendimentos quânticos fotoluminescentes (PLQY) em Tol e DCM como pode ser observado na Tabela 3, com valores maiores para Tol. A variação no número de cadeias apresentou influência nos PLQYs dos compostos. Com o aumento dos grupos alcóxi ocorreu uma diminuição do PLQY para CNR2 > CNR4 > CNR6. Isso pode ocorrer devido ao aumento dos decaimentos não radiativos, sem emissão de energia na forma de luz.

Figura 36. Emissões em diferentes solventes para os compostos CNR2 (a), CNR4 (b), CNR6 (c). A concentração de 10^{-5} mol L⁻¹ foi usada para todos.

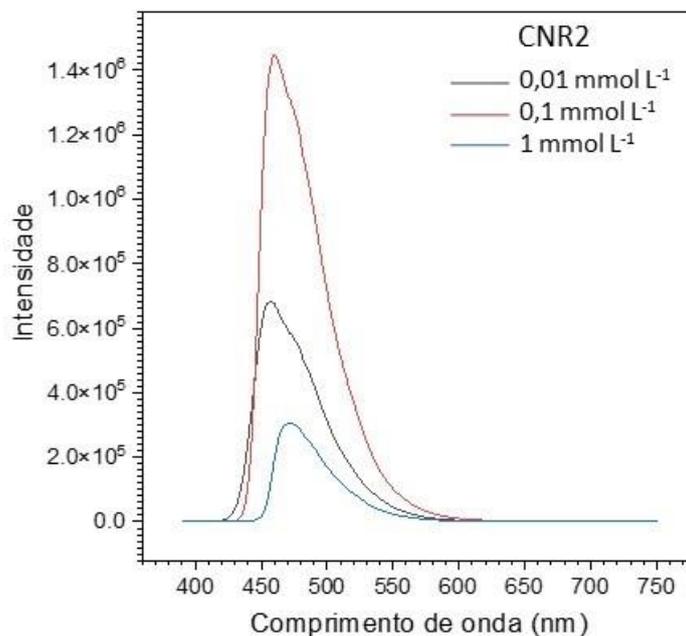


Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Estudos preliminares mostraram que o composto CNR2 em solução de DCM e diferentes concentrações (Figura 37) aumenta a EMS quando acrescido a concentração de 0,01 para 0,1 mmol L⁻¹. Enquanto isso, ao aumentar a concentração para 1,0 mmol L⁻¹ ocorre uma diminuição da intensidade da emissão e um deslocamento para o vermelho dos máximos de emissão.

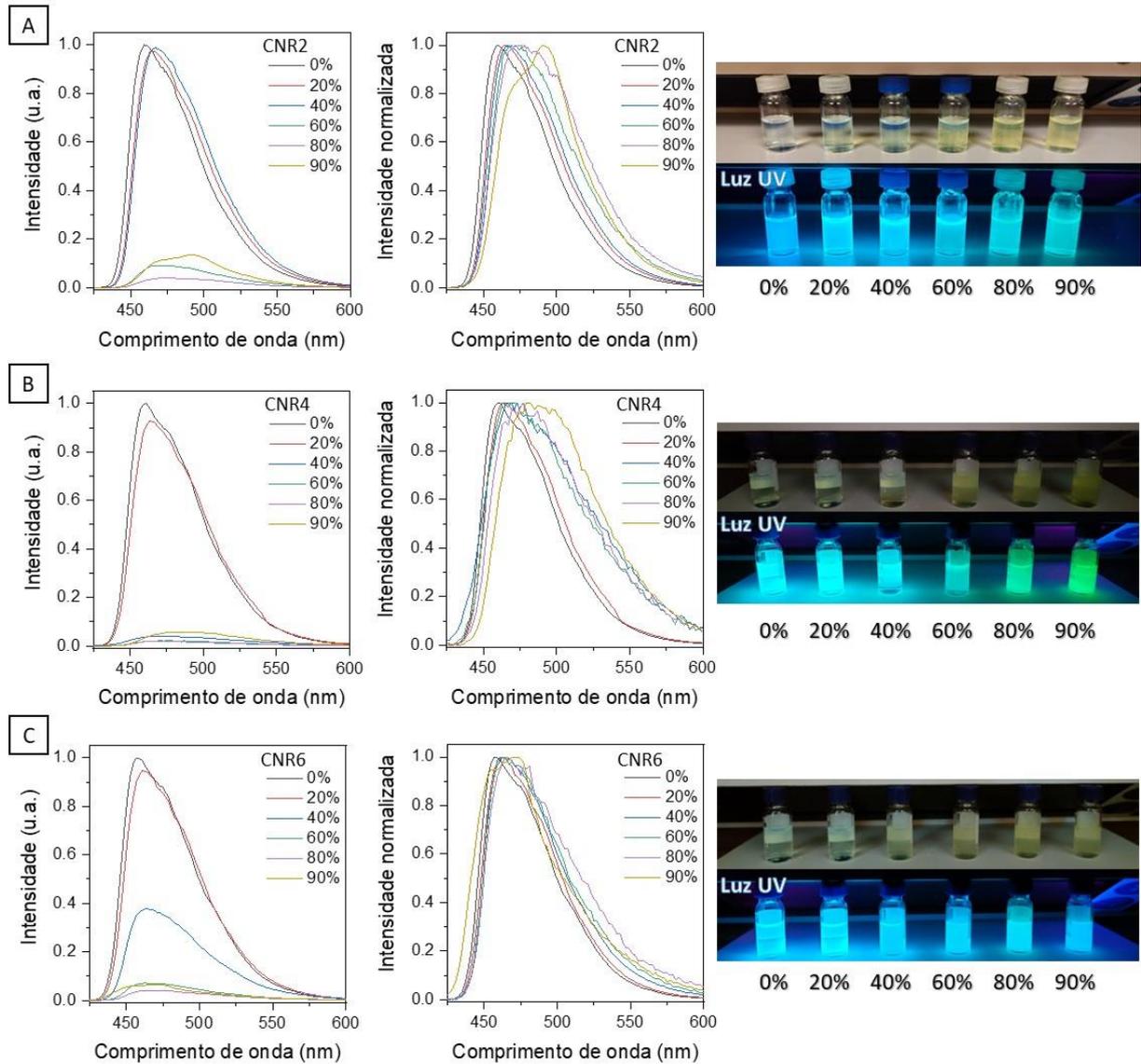
Análises sequenciais em solução com variação de concentração em um mesmo solvente e, também, com a adição de diferentes porcentagens de água, indicam a formação de agregados em solução e mostram mudanças no deslocamento e perfil de emissão.

Figura 37. Variação da concentração do CNR2 em solução de DCM.



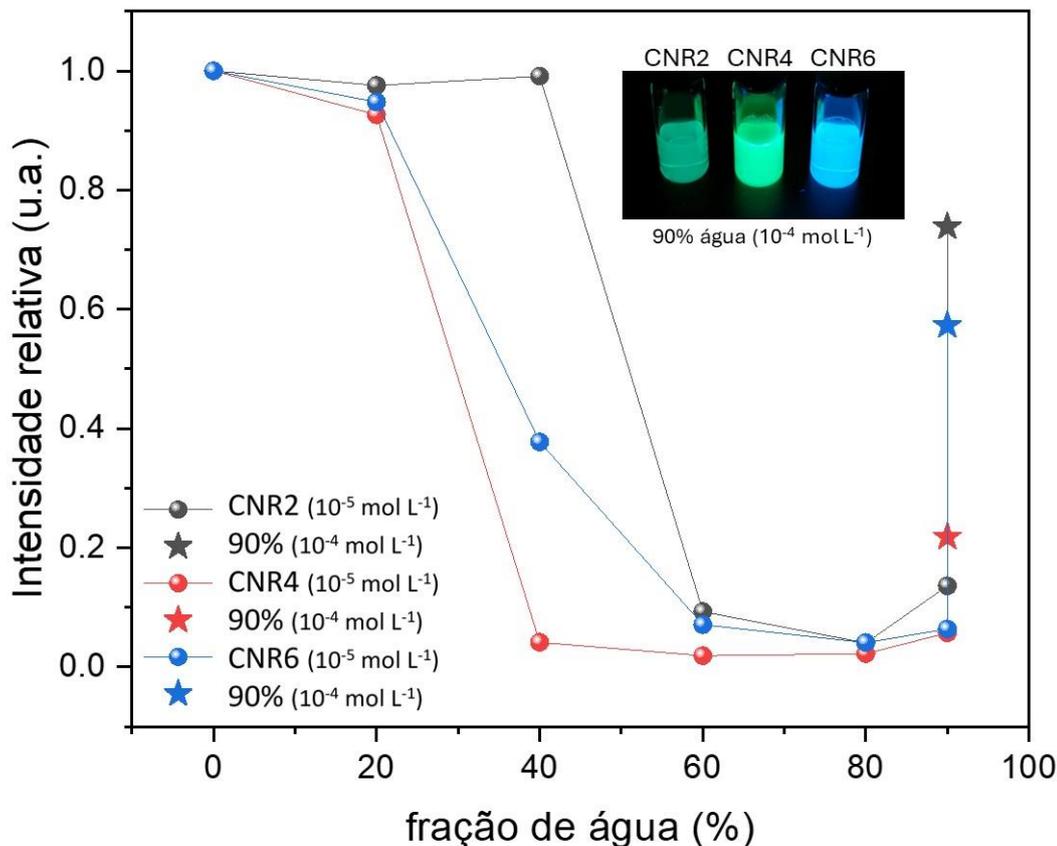
O estudo de soluções contendo a mesma concentração dos compostos CNR, mas com diferentes proporções de THF/água mostraram a formação dos agregados (Figura 38). Inicialmente foi observado um decréscimo na intensidade de emissão ao atingir proporções de água de 60% para o CNR2 e de 40% para CNR4 e CNR6. A intensidade continuou diminuindo, atingindo valores mínimos por volta de 80%. Em 90% de água os valores da intensidade de emissão obtiveram um leve aumento. Os espectros de emissão em 90% mostraram um desvio batocrômico comparado ao solvente puro. Os deslocamentos observados para as bandas de emissão são de 459, 461, e 457 nm (0% água) para 491, 481, e 473 nm (90% água) para CNR2, CNR4 e CNR6, respectivamente. As emissões em solução para todas as proporções de água podem ser observadas na Figura 38, sendo o efeito mais evidente para CNR2 e CNR4 do que para o CNR6.^{15,54} Posteriormente, foi feito o estudo do comportamento das soluções de THF em 90% de água (Figura 39). Ao aumentar a concentração dos materiais para 10^{-4} mol L⁻¹, é observado um acréscimo na intensidade de emissão, sendo atribuído a uma maior formação de agregados em solução. Uma imagem das soluções mais concentradas (10^{-4}) dos compostos CNR é disposta na Figura 39. As amostras apresentaram boa solubilização, sem a formação de precipitado.

Figura 38. Estudo de formação de agregados em THF/água para os compostos CNR2 (A), CNR4 (B) e CNR6 (C) variando as proporções de água (solução 100% THF com concentração de 10^{-5} mol L⁻¹). Gráfico normalizado foi feito para evidenciar o deslocamento das bandas de emissão. Ao lado dos gráficos é mostrado as imagens das soluções com a luz UV ligada e desligada.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

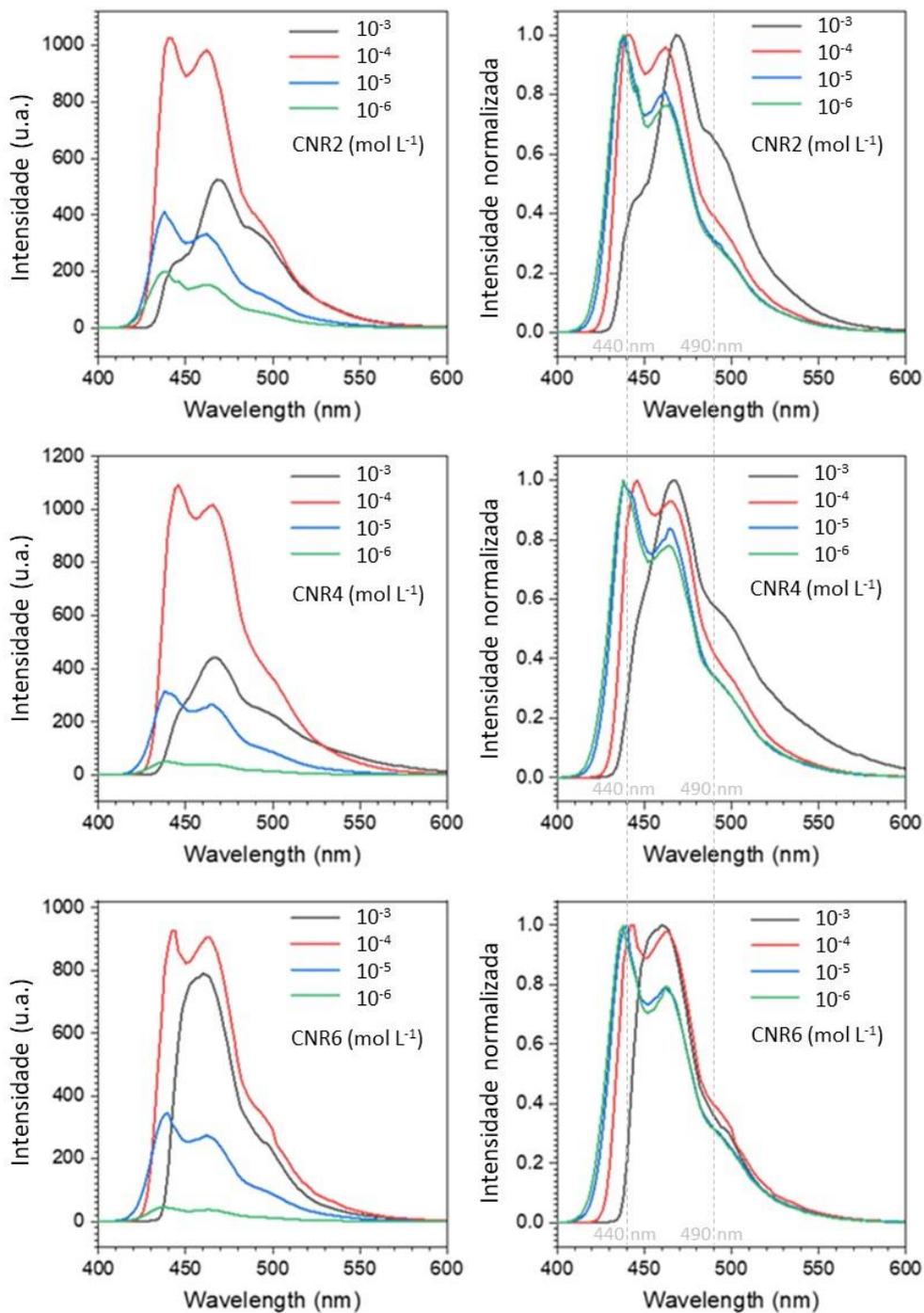
Figura 39. Efeito da variação de um não solvente (água) em THF. A emissão relativa das soluções em concentração igual a 10^{-5} mol L $^{-1}$ é representada por esferas, e igual a 10^{-4} mol L $^{-1}$ (apenas em 90% água) é representada por estrelas.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Na Figura 40 é apresentado um estudo da variação da concentração em MCH de 10^{-6} a 10^{-3} mol L $^{-1}$ para os compostos CNR. A investigação mostra que com o aumento da concentração de 10^{-6} até 10^{-4} mol L $^{-1}$ ocorre um efeito positivo na intensidade. Enquanto isso, ao incrementar a concentração de 10^{-4} para 10^{-3} mol L $^{-1}$, gerou um efeito negativo na intensidade de emissão. Os valores da banda de emissão encontrado para a menor concentração (10^{-6} mol L $^{-1}$ em MCH) foram de 438 e 462 nm para CNR2, 438 e 465 nm para CNR4 e 437 e 462 nm para CNR6, mantendo um perfil vibrônico. A maior intensidade de emissão foi obtida para a concentração de 10^{-4} mol L $^{-1}$, em todas as três soluções de CNR, destacando o mesmo comportamento encontrado para CNR2 em DCM.

Figura 40. Efeito da concentração em solução de MCH para os compostos CNR (10^{-6} até 10^{-3} mol L $^{-1}$).



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Nos espectros do lado direito da Figura 40 é observado o deslocamento dos máximos de emissão para o vermelho (de 30 nm da menor para a maior concentração), bem como a mudança do perfil dos espectros. As emissões máximas para soluções de 10^{-3} mol L $^{-1}$ em MCH foram de 469, 468 e 467 nm para CNR2, CNR4 e CNR6 respectivamente. Também pode ser

visto nos espectros normalizados a supressão ou desaparecimento do pico em torno de 440 nm, nos três casos, e um aumento significativo no ombro aparente em torno de 490 nm.⁷⁴ Essa mudança curiosa no perfil do espectro de emissão pode indicar a formação de uma nova espécie excitada em solução. O deslocamento batocrômico da emissão máxima no mesmo solvente demonstra que esse efeito não está sendo causado pela mudança de polaridade do meio, mas sim unicamente pelo efeito da concentração. Esse indício possibilita a hipótese de formação de dímero excitado ao invés de apenas formação de agregado molecular. No entanto, mais análises serão necessárias para afirmar o tipo de fenômeno contribuinte. Jiang e colaboradores descrevem, para moléculas derivadas do pireno, um comportamento parecido com o observado para os compostos CNR. Os autores denominam como formação de excímeros em solução.⁷⁵

3.3.2 Comparação com as séries REST e OXAR

As análises de absorvância dos compostos REST (Figura 41a e Tabela 4) mostram o mesmo perfil encontrado para os compostos CNR, no entanto, com um pequeno deslocamento da banda de absorção para menores comprimentos de onda. A banda de absorção, para os três compostos, ficou em torno de 401 nm, com altos valores de ϵ (de 53,9, 58,6 e 48,2 x 10³ M⁻¹ cm⁻¹ para REST2, REST4 e REST6) indicando transições do tipo π - π *.

Tabela 4. Resultados de absorção e emissão dos compostos REST e OXAR em solução.

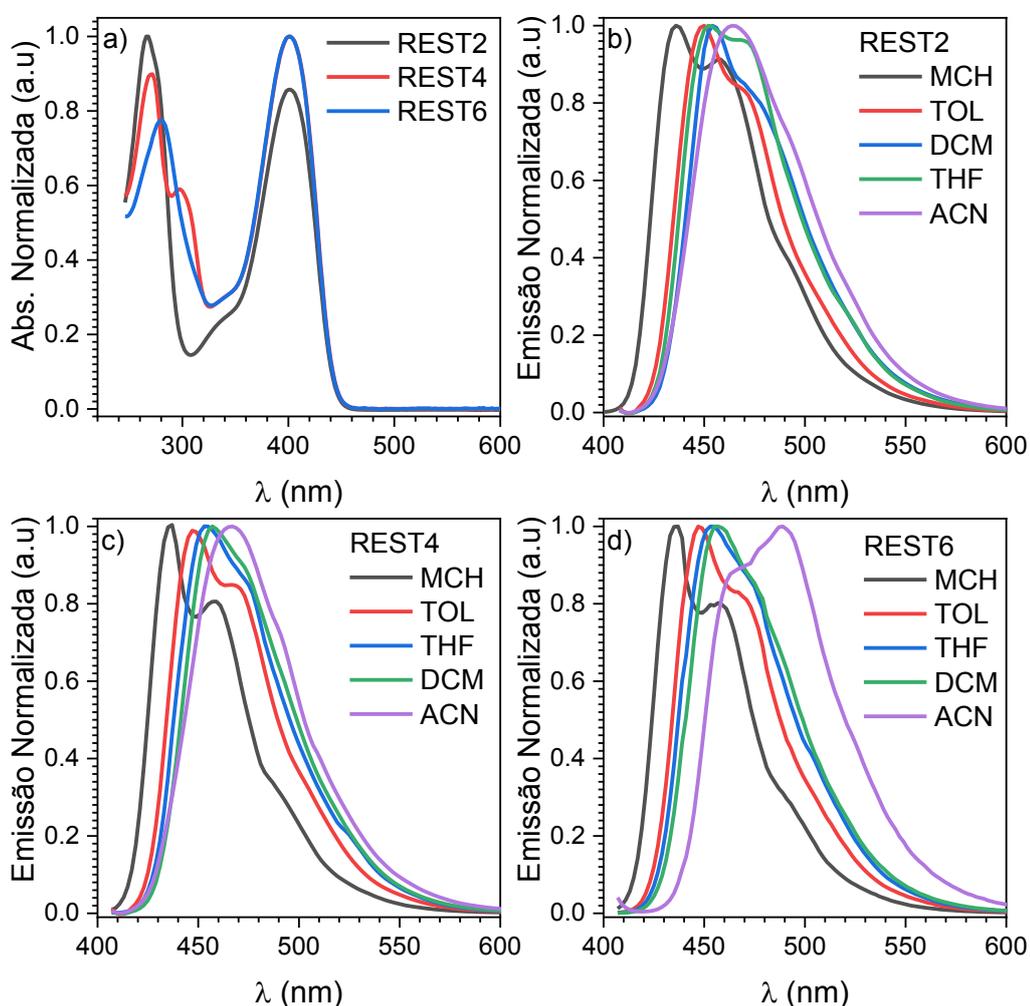
Composto	$\lambda_{máx}^{abs}$ (nm) ^a	$\lambda_{máx}^{em}$ (nm) ^a	Deslocamento de Stokes (nm)	$\epsilon_{máx}^a$ (10 ³ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	PLQY* DCM (%)	PLQY* Tol (%)
REST2	401	455	54	53,9	100	94
REST4	401	457	56	58,6	86	85
REST6	401	454	53	48,2	84	90
OXAR4	415	484	69	70,7	63	85
OXAR8	414	486	72	69,6	80	77

^a Valores obtidos para solução em diclorometano (DCM) com concentração de 10⁻⁵ mol L⁻¹; *Concentração de 10⁻⁶ mol L⁻¹.
Fonte: elaborado pela autora

O solvatocromismo dos compostos REST (Figura 41b, 41c e 41d) também apresentou similaridades com o comportamento visto para os compostos CNR. Por exemplo, em solventes apolares os três compostos apresentaram bandas vibrônicas de emissão caracterizadas pelo aparecimento de mais de uma banda, sugerindo um caráter LE. Ao transitar para solventes mais

polares esse caráter diminui e o caráter do tipo CT começa a dominar a emissão, gerando espectros mais largos e gaussianos. Os deslocamentos observados dos máximos de emissão para estes compostos foram de 436 nm para os três compostos em MCH, de 452, 458 e 456 nm em THF e de 465, 467 e 488 nm em ACN para REST2, REST4 e REST6, respectivamente. O composto REST6 não se mostrou muito solúvel em ACN o que explica o perfil observado do espectro, onde ocorreu um maior deslocamento devido a formação de agregados.

Figura 41. (a) Absorbância dos compostos REST em DCM; Emissão em diferentes solventes para os compostos REST2 (b), REST4 (c) e REST6 (c), com concentrações de 10^{-5} mol L⁻¹.

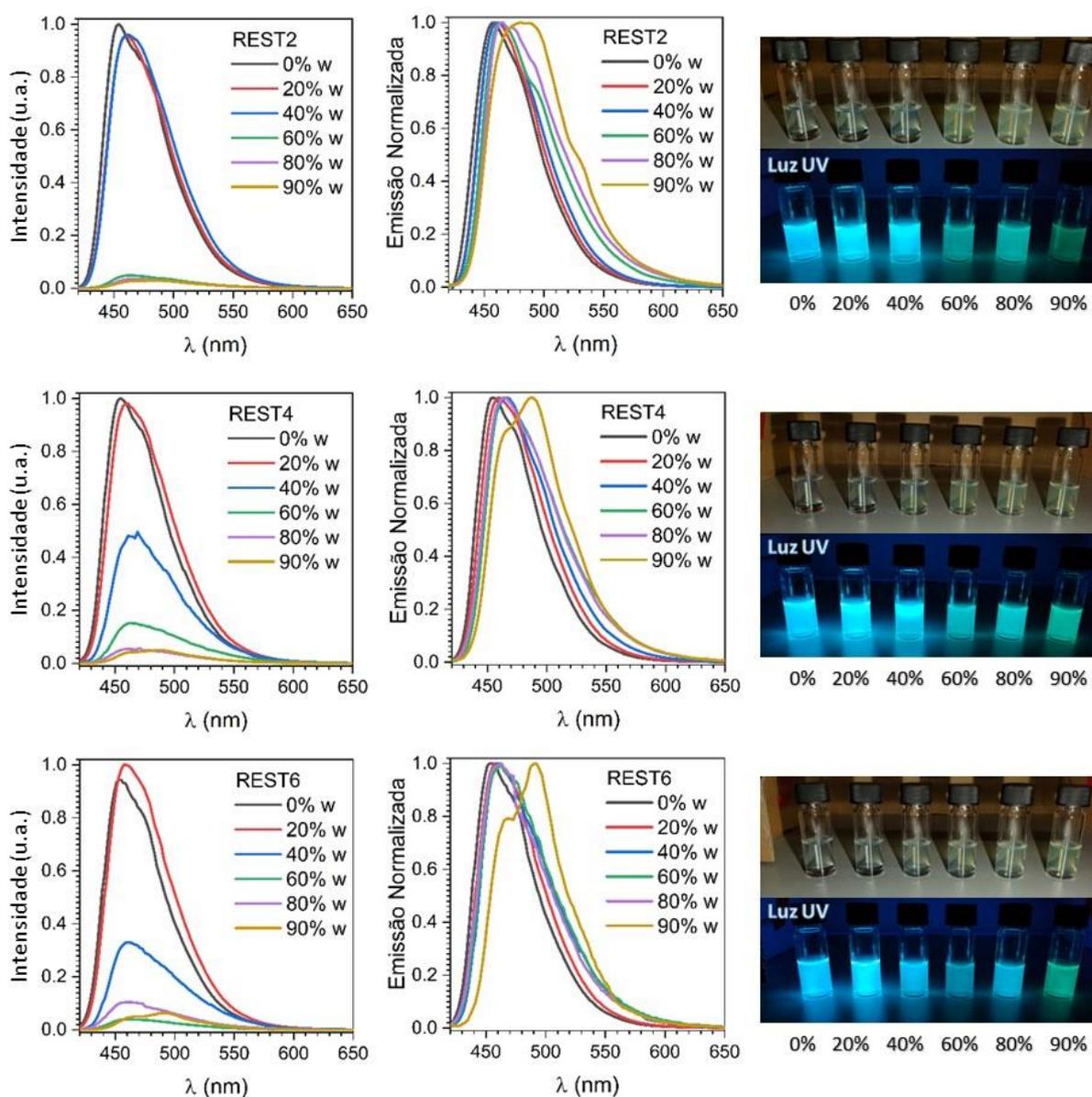


Fonte: elaborado pela autora

Sequencialmente os estudos dos agregados na Figura 42, foi realizado para estes derivados. Foram utilizadas soluções de THF na mesma concentração para os compostos REST, variando as proporções de água. Como observado no estudo anterior os compostos mostraram um decaimento na intensidade da emissão conforme uma maior porcentagem de água foi sendo

adicionada. Porém, diferentemente dos compostos CNR, não foi observado um aumento significativo da intensidade de emissão nas proporções 80 e 90% de água para os derivados REST2 e REST4. Esse efeito é apenas observado para o composto REST6 que obtém em 80% uma maior intensidade que em 90% de água. Nas imagens dispostas na Figura 42 é interessante notar que o mesmo efeito é mostrado nas imagens, onde para REST6 ocorre a extinção da intensidade de emissão em 60% de água, seguida do efeito positivo (aumentando a intensidade de emissão) em 80% de água, corroborando de forma visual com os resultados obtidos nas análises de fluorescência.

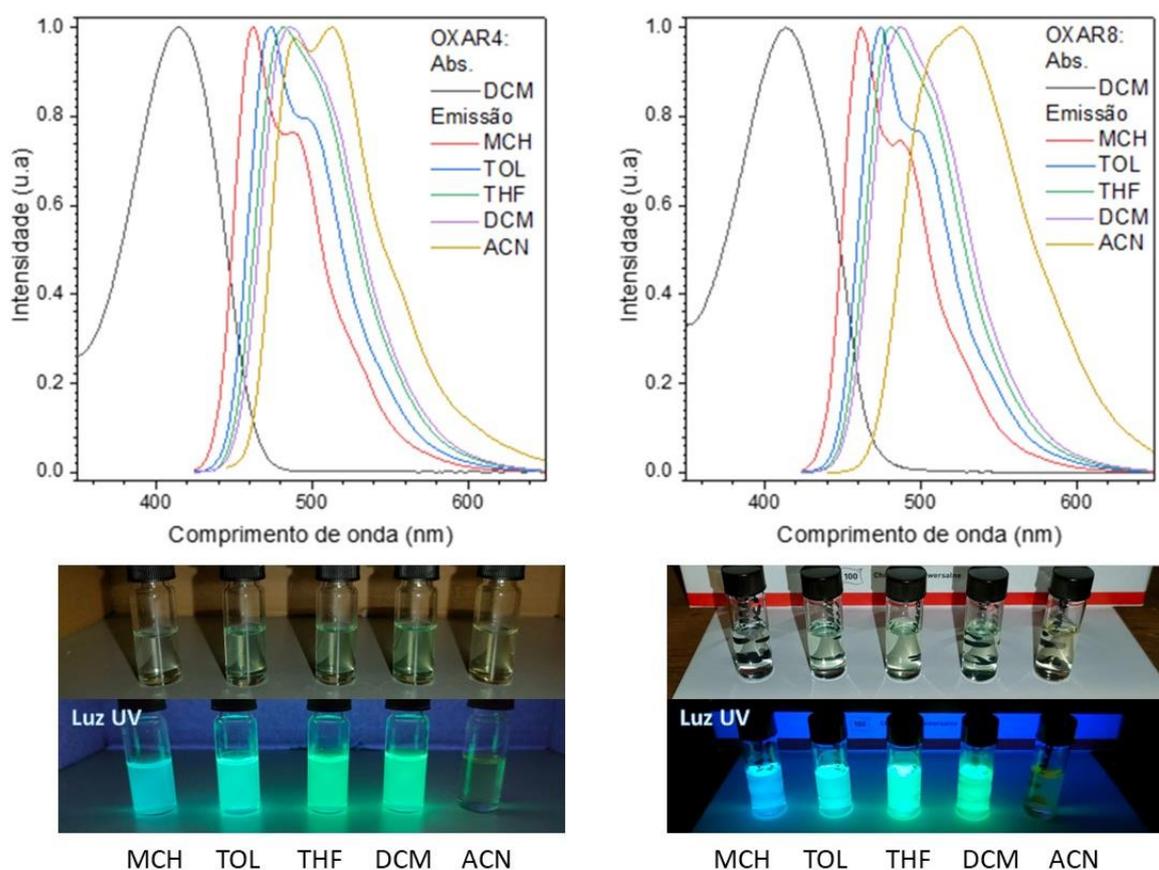
Figura 42. Análises de formação dos agregados em mesma concentração (10^{-5} mol L⁻¹) em diferentes proporções de água em THF para REST2, REST4 e REST6.



Fonte: elaborado pela autora

A absorção e a emissão dos compostos OXAR em diferentes solventes (Figura 43) mostraram as mesmas similaridades, com bandas de absorção em 414 e 415 nm atribuídas a transições do tipo $\pi-\pi^*$, com altos valores de ϵ ($70,7$ e $69,6 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para OXAR4 e OXAR8, respectivamente. O perfil de emissão vibrônica que transitam de um caráter LE para um caráter CT, conforme se aumenta a polaridade do solvente, foram novamente observados. Nesse caso ambos os compostos OXAR apresentaram em ACN difícil solubilidade e assim gerando perfis de banda mais próximos as formações de agregados. As bandas sofreram um deslocamento batocrômico de 50 nm e 64 nm de diferença para OXAR4 e OXAR8, respectivamente. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão para os solventes MCH e ACN foram: 463 e 513 nm para OXAR4 e 462 e 526 nm para OXAR8. Nessas análises dos compostos OXAR foi possível ver uma mudança clara na coloração das soluções, trocando de azul, em MCH, para verde, em DCM. Isso demonstra um maior efeito solvatocrômico das moléculas OXAR em relação as CNR e REST.

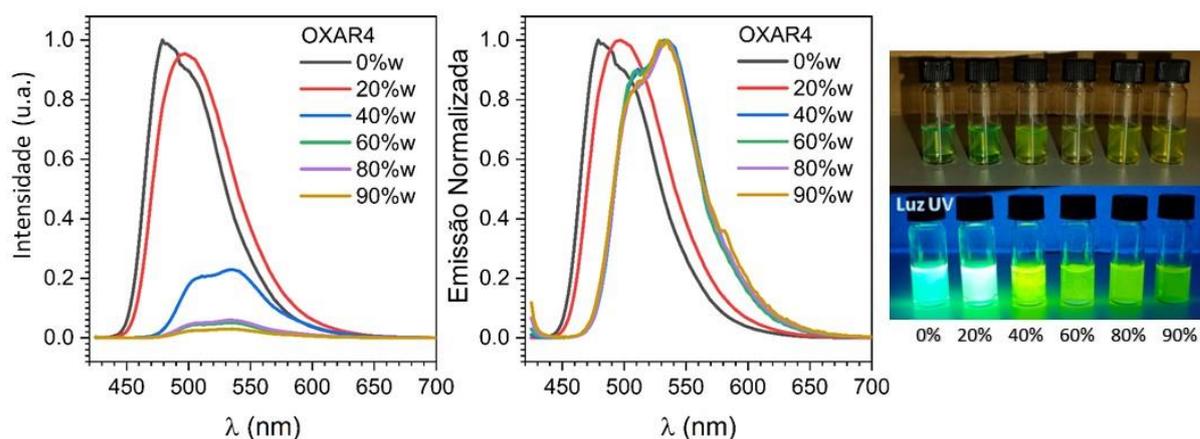
Figura 43. Absorbância e emissão em diferentes solventes para os compostos OXAR4 (esquerda) e OXAR8 (direita) em concentrações de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pela autora

Os estudos de agregados para os compostos OXAR ainda não foram finalizados. Na Figura 44 o composto OXAR4 apresentada a influência dos agregados na sua emissão. Quando passamos de THF puro para 20% de água o perfil da banda já se torna muito mais gaussiano. Enquanto o aumento de 20 para 40% de água já é possível notar o surgimento de uma banda de emissão dividida, devido a formação de agregados nessas proporções. Além disso a coloração da solução muda para verde mais forte, comparado a solução em 100% THF. Conforme é aumentado o percentual de água a intensidade de emissão atinge um mínimo em 60% e um leve aumento da intensidade é observado em 80%, porém em 90% a emissão sofre nova diminuição. Esse efeito já discutido anteriormente se deve ao fato de que na formação dos agregados há também o aumento dos decaimentos não radiativos por parte dos elétrons no estado excitado.

Figura 44. Formação de agregados em diferentes frações de água em THF para soluções de mesma concentração de OXAR4 (10^{-5} mol L⁻¹).



Fonte: elaborado pela autora

As soluções feitas para essa análise podem ser observadas na imagem ao lado dos gráficos na Figura 44. Na preparação das soluções, as frações de 0 e 20% de água foram totalmente solúveis. As frações de 40 e 60% de água foram mais instáveis com relação a solubilidade, pois a partir de algumas horas, após preparo da solução, o material apresentou precipitados, sendo necessário o auxílio de ultrassom para a total homogeneização da amostra. Entretanto, as frações 80 e 90% de água se mostraram estáveis na forma agregada. Mesmo após passarem horas e dias, o material continuou solubilizado sem a presença de precipitados.

Para um melhor entendimento do comportamento na forma agregada dos compostos REST e OXAR, bem como para os compostos CNR, mais análises serão necessárias. Contudo, a presente tese tem como perspectiva estudar esse efeito, tanto em solução quanto em filme,

como forma de complementação do trabalho para possíveis publicações futuras na área relacionada.

3.3.3 Análise de voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada para todos os compostos para estimar suas energias do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) através do potencial de ionização e afinidade eletrônica. Os voltamogramas encontram-se no Anexo 5 e na Tabela 5 são mostrados os dados compilados para as três séries de compostos.

Tabela 5. Valores das energias dos orbitais HOMO-LUMO.

Composto	HOMO (eV)*	LUMO (eV)*	GAP de energia (eV)
CNR2	-5,65	-2,93	2,72
CNR4	-5,56	-2,82	2,74
CNR6	-5,61	-2,83	2,78
REST2	-5,57	-2,81	2,76
REST4	-5,66	-2,87	2,79
REST6	-5,59	-2,83	2,76
OXAR4	-5,38	-2,70	2,68
OXAR8	-5,36	-2,65	2,71

* Valores calculados a partir da equação $E_{\text{HOMO ou LUMO}} = -(5,1 + E_{\text{oxi ou red}})$, assumindo o potencial de ionização do ferroceno igual a 5,1 eV.⁷⁶

Fonte: elaborado pela autora

A energia do HOMO mede o potencial de ionização do doador e quanto maior a energia, maior é a capacidade elétron-doadora do composto. Já para a energia do LUMO, que mede afinidade eletrônica do aceitador, quanto menor a energia, menor é a resistência para aceitar elétrons, assim aumentando o caráter elétron-aceitador do material. Os valores de HOMO e LUMO foram calculados após os potenciais iniciais de oxidação e redução serem corrigidos pelo potencial de Fc/Fc⁺ (padrão) nas mesmas condições. Analisando os valores obtidos, o composto OXAR8 é o que apresenta maior caráter doador de elétrons (maior HOMO = -5,36 eV), enquanto CNR2 apresenta maior caráter aceitador de elétrons (menor LUMO = -2,93 eV). Para os compostos CNR e REST os valores de HOMO e LUMO são bem parecidos, já que decorre da similaridade estrutural da porção aceitadora (cianofenil). A comparação com

os compostos OXAR mostra que a mudança do grupo funcional ciano para a porção n-dodeciloxifeniloxadiazol diminui a força aceitadora da estrutura, sobressaindo o caráter mais doador para os materiais.

A análise dos gaps de energia, obtidos a partir da diferença entre HOMO e LUMO, resultaram em valores abaixo de 3,00 eV para todos os compostos, variando de 2,68 a 2,79 eV. Isto caracteriza os materiais como semicondutores orgânicos. A série OXAR apresenta menores valores, com a ordem correspondente de OXAR8 < OXAR4 < CNR2 < CNR4 < REST2 ≈ REST6 < CNR6 < REST4.

3.4 APLICAÇÃO DOS COMPOSTOS CNR

A aplicação dos três compostos (CNR2, 4 e 6), como camada emissiva em OLEDs, foi realizada após a investigação das propriedades fotofísicas de filmes finos.

3.4.1 Análise em filme

As propriedades dos materiais em sólido foram investigadas para filmes puros e para filmes com 10% m/m dos compostos CNR na matriz PVK:PBD (60:40 m/m). A emissão dos compostos em filme dopado mostrou um comportamento vibrônico similar ao obtido para os compostos em solventes mais apolares com um pequeno desvio batocrômico (Tabela 6 e Figura 45).

Tabela 6. Resultados de emissão para os compostos CNR em filme fino obtido por spin coating.

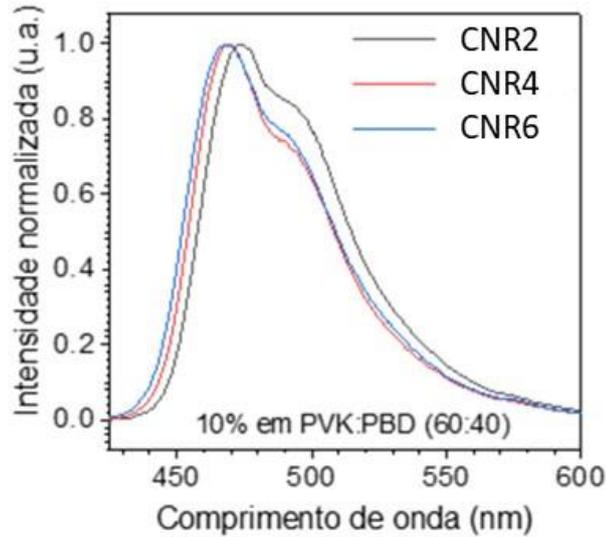
Composto	Filme fino de 10% (m/m) de CNR em PVK:PBD (60:40 m/m) como matriz.		
	$\lambda_{m\acute{a}x}^{em}$	PLQY do filme Puro	PLQY com Matriz
CNR2	473 nm	14%	51%
CNR4	469 nm	3%	59%
CNR6	468 nm	4%	70%

Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

O espectro de emissão para um filme drop-casting de CNR4 puro (Figura 46) mostrou um perfil mais parecido com a formação de agregados observada em solução, com dois ombros em 460 e 519 nm, bem como a banda de emissão máxima em 485 nm. A imagem capturada

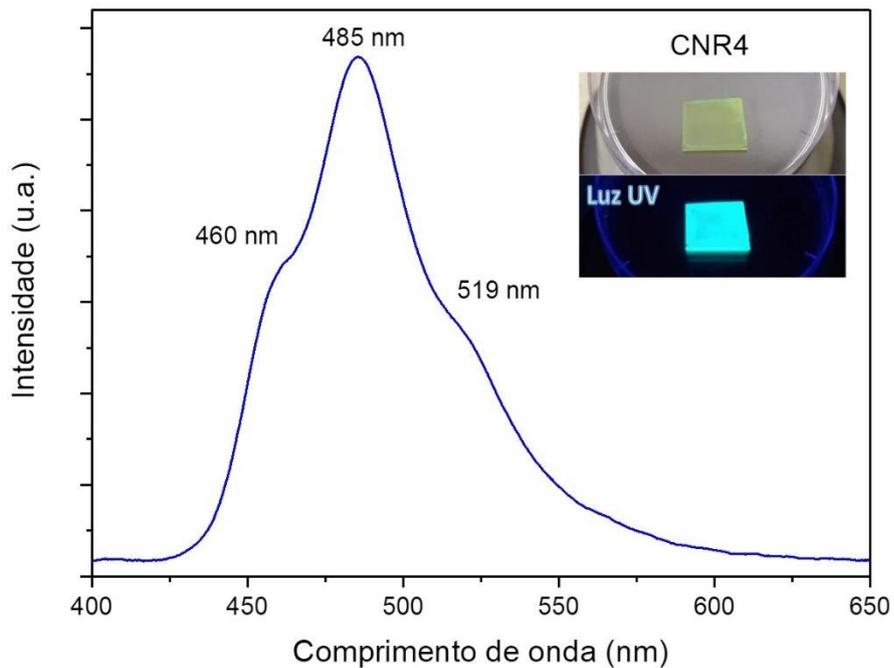
para esse mesmo filme, apresenta luminescência com aplicação luz UV (365 nm). Os PLQYs para os filmes puros foram obtidos a partir da produção em spin-coating e os resultados foram baixos comparados aos filmes dopados (preparados no mesmo método).

Figura 45. Emissões em filmes com 10% dos compostos CNR em PVK:PBD matriz (60:40) no método spin coating.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

Figura 46. Espectro de emissão para filme drop-casting (clorofórmio, 10^{-3} mol L⁻¹).



Fonte: elaborado pela autora

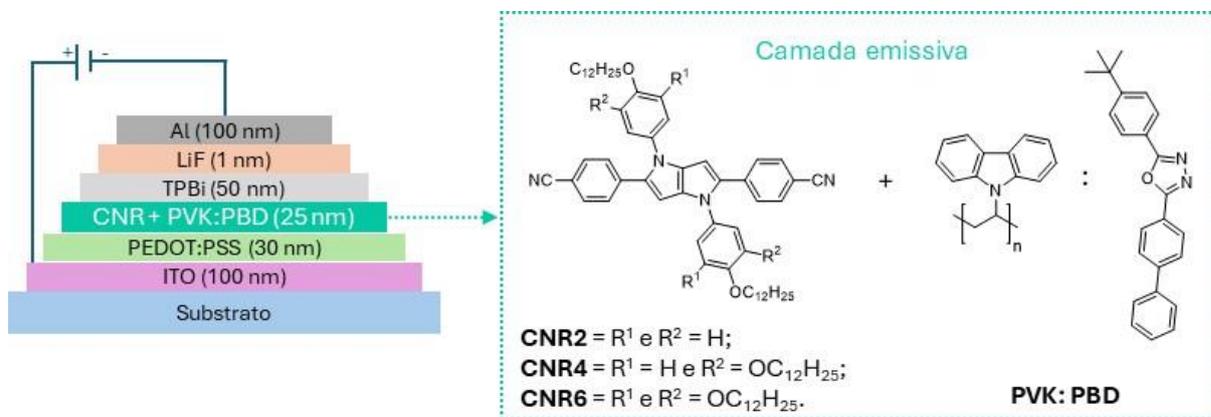
O PLQY nos filmes puros mostrou a mesma variação obtida em solução com maiores PLQY para CNR2 (14%), CNR6 (4%) e CNR4 (3%). O PLQY embora siga aproximadamente a mesma ordem, sofre uma grande diminuição causada pela formação de agregados no estado sólido (através de interações de empilhamento π) gerando a diminuição do PLQY.⁷⁷ Apesar do uso de longas cadeias esse tipo de interação e auto-organização não pode ser evitada nos filmes puros.

Em contrapartida, para os filmes na matriz de PVK:PBD (60/40 m/m), onde as moléculas estão dispersas na matriz, um grande aumento no PLQY dos filmes foi observado, obtendo valores de 51, 59 e 70% para CNR2, CNR4 e CNR6, respectivamente. As análises mostraram que ao diluir os compostos na matriz foi possível evitar/diminuir interações entre duas moléculas CNR evitando o “*quenching*” causado pelo interações de empilhamento π observadas nos filmes puros. Mostrando assim que o uso da matriz PVK:PBD é uma boa alternativa para estes compostos, pensando nas aplicações como camada emissora em OLEDs.

3.4.2 Fabricação e caracterização de OLED

Para demonstrar o potencial de aplicação dos derivados CNR em OLEDs, os dispositivos foram desenvolvidos com a estrutura de camadas apresentada na Figura 47.

Figura 47. Representação esquemática dos OLEDs fabricados com a série CNR. Para a camada emissiva foram usados 10% dos derivados CNR dopados em matriz polimérica de PVK:PBD (60:40). As deposições por spin-coating foram feitas para as camadas CNR+Matriz com espessura de 25 nm e PEDOT:PSS com espessura de 30 nm. As demais foram depositadas por evaporação.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

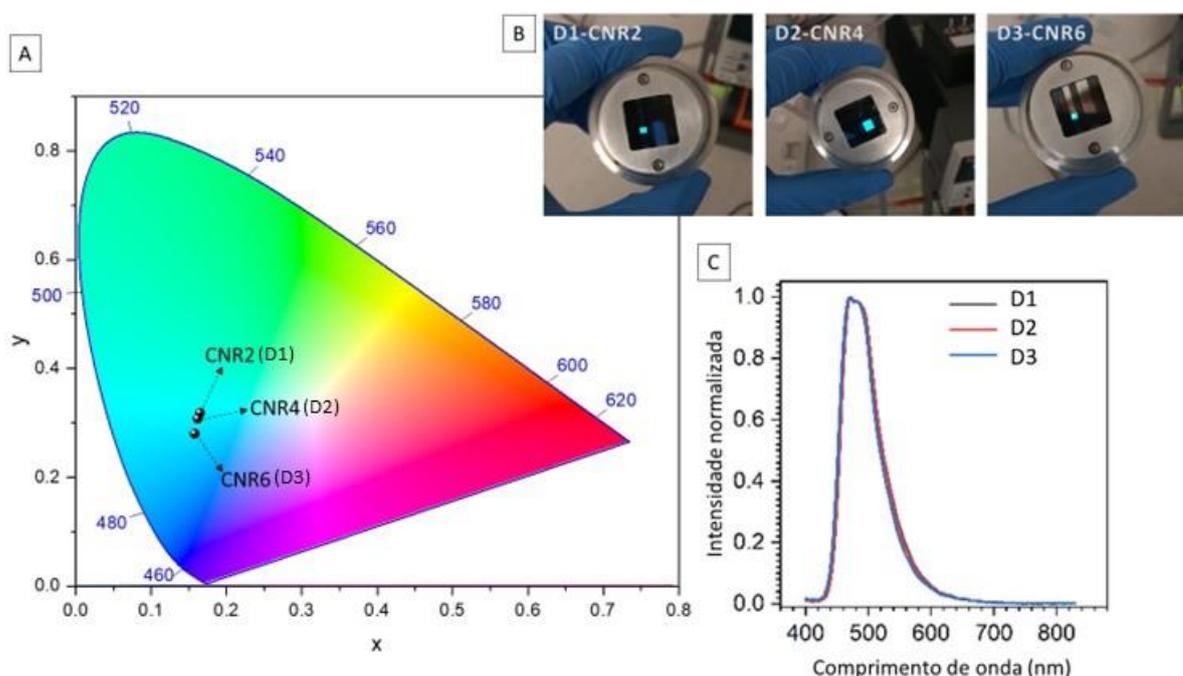
Tabela 7. Dados obtidos para os OLEDs.

Dispositivo	EQE _{max}	Luminância (cd m ⁻²)	Eficiência de corrente (cd A ⁻¹)	Tensão direta (V)	FWHM (nm)	λ _{emiss} (nm)
D1-CNR2	8%	1599	7.38	3,9	68	472
D2-CNR4	6%	1684	6.26	4,0	67	472
D3-CNR6	4%	1430	4.91	3,9	66	470

Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.

Todos os compostos apresentaram alta luminância, acima de 1500 cd m⁻² para CNR2 e CNR4. Além disso, é observado baixa largura total na metade do máximo da banda de emissão (FWHM), com média de 67 nm, resultando em uma emissão azul com boa pureza de cor (Tabela 7 e Figura 48). Entre os compostos, o CNR2 foi o que apresentou a maior Eficiência Quântica Externa (EQE), aproximadamente 8%, enquanto CNR4 e CNR6 apresentaram 6% e 4%, respectivamente. Essa diferença nos EQEs pode ser atribuída ao aumento da resistência resultante da presença de um maior número de cadeias alifáticas, que afetam as propriedades de transporte e interferem nas interações intermoleculares entre a matriz e o emissor.⁷⁸

Figura 48. (A) Diagrama CIE 1931 de coordenadas cromáticas para eletroluminescência dos dispositivos OLED D1, D2 e D3 contendo CNR2, CNR4 e CNR6; (B) Imagens fotográficas para os dispositivos em funcionamento; (C) Espectro de emissão normalizado dos dispositivos OLED D1, D2 e D3.



Fonte: Abatti et al. / ChemPlusChem 2023, e202300539.⁸²

O gráfico CIE na Figura 48A mostra a distribuição da cor eletroluminescente dos dispositivos OLED. As coordenadas apresentadas para cada composto é: $y = 0,32$ e $x = 0,165$ para CNR2, $y = 0,31$ e $x = 0,161$ para CNR4 e $y = 0,28$ e $x = 0,157$ para CNR6. A sutil diferença de cores entre os dispositivos, além do gráfico CIE, também é exibida nas Figura 48B e 48C. A distinção do tom de cor não é observada nas imagens dispostas na Figura 48 e o perfil de emissão é similar para os três dispositivos, sendo produzidos três OLEDs inéditos de cor azul.

4 CONCLUSÕES

Oito compostos derivados de tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP), com diferentes quantidades de cadeias alcóxi e estrutura push-pull doadora-aceitadora, foram desenvolvidos e caracterizados. A variação do número de cadeias nos compostos CNR estabilizou cristalização com ordem hexagonal e a mudança na anisometria dos materiais induziu mesomorfismo inédito para derivados do TAPP, obtendo mesofase em temperatura ambiente com padrão colunar hexagonal.

As análises de absorção e emissão em solução para as três séries (CNR, REST e OXAR) foram realizadas com bons resultados de fluorescência e altos rendimentos quânticos. A observação da mudança de cor na forma agregada, indicando interação intermolecular, foi observado a partir da extinção da emissão, entre 40 e 80% de água em THF, seguida da contribuição positiva na fração de 90% de água. O estudo da variação da concentração em mesmo solvente, mostrou uma mudança do perfil de emissão em metilcicloexano puro, bem como um aumento da intensidade em 90% água/THF. Esse fenômeno pode ter influência de uma possível formação de excímeros em solução.

As propriedades ópticas foram avaliadas e três dos compostos foram aplicados em OLED como camadas emissivas utilizando PVK:PBD como matriz polimérica. A obtenção de três dispositivos com EQEs entre 4 e 8% foram otimistas para o desenvolvimento futuro de novos derivados utilizando composições semelhantes. O impacto da variação do número de cadeias alcóxi no OLED revelou uma correlação entre o número de grupos alcóxi e a eficiência quântica externa dos dispositivos, com EQE menor para moléculas com maior número de cadeias alcóxi. Os compostos apresentaram excelente pureza de cor com largura a meia altura do pico de emissão dos dispositivos de 68 nm, sendo bons candidatos como dopantes para emissores hiperfluorescentes.

Como próximos passos, os estudos fotofísicos dos compostos REST e OXAR serão continuados tanto em solução quanto em filme, pois não foi possível concluí-los antes da finalização desta tese. Quanto aos estudos relacionados à formação de excímeros, pretende-se realizar análises mais aprofundadas para obter maiores evidências que possam distinguir claramente os fenômenos resultantes da formação de agregados ou de dímeros excitados.

Com relação à preparação do primeiro cristal líquido derivado do TAPP (OXAR8), serão realizadas otimizações no processo de síntese e purificação visando obter maiores quantidades do composto, com o objetivo de aplicá-lo em dispositivos OLEDs, aproveitando

seu potencial promissor. Além disso, está prevista a produção de um artigo científico detalhando as propriedades desse material e de seus derivados

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

5.1.1 Análise Estrutural

Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro Bruker, modelo Alpha, utilizando pastilhas de KBr. Os espectros de RMN foram registados num espectrômetro Bruker Avance DRX 200 MHz ou Varian Unity Inova 300 MHz utilizando CDCl_3 ou CD_2Cl_2 como solventes. Os desvios químicos foram expressos em unidades δ (ppm) em relação ao TMS, utilizado como padrão interno. As análises de espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) foram realizadas utilizando um equipamento Bruker micrOTOF-QII, empregando o método de ionização por Fotoionização por Pressão Atmosférica (APPI) e operando em modo de íon positivo.

5.1.2 Análise Térmica

O comportamento térmico foi inicialmente investigado através de um microscópio óptico de luz polarizada, Olympus BX53, acoplado a um forno Mettler Toledo FP-82 e uma câmera digital Olympus DP73. A determinação das transições térmicas e entalpias foi realizada por meio de medições no DSC usando um calorímetro DSC Q2000 (TA Instruments) que possuía um sistema de resfriamento RCS90. As medições foram realizadas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5, 10, 20 e 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, dependendo a amostra, sendo utilizado fluxo de Nitrogênio (50 mL min^{-1}).

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com difratômetro X'PERTPRO (PANalytical) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e potência aplicada de 1,2 kVA. A varredura foi realizada em modo contínuo de 2° a 30° (2θ) de ângulo com a amostra na fase cristal, mesofase e isotrópico. As amostras foram preparadas em um substrato de vidro e aquecidas até o líquido isotrópico, seguido de um resfriamento rápido.

5.1.4 Análises fotofísicas

As análises de UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 com soluções entre 10^{-5} e $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as séries CNR, REST e OXAR. Os espectros de emissão

em estado estacionário foram registrados em um espectrofotômetro HAMAMATSU C11347-01 com uma esfera integradora e Jobin Yvon Horiba Fluorolog 3, com estudos de solventes realizados em cubetas de fotoluminescência limpas de 1 cm de caminho óptico (Células Arieka). Os espectros de fotoluminescência foram registrados com soluções entre 10^{-6} e 10^{-3} mol L⁻¹ em diferentes solventes como metilcicloexano (MCH), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrila (ACN). As análises de formação de agregados foram realizadas em solução de THF e água em diferentes proporções (0, 20, 40, 60, 80 e 90%) e com variação de concentração para o mesmo solvente, tanto em 90% de água em THF quanto em metilcicloexano puro.

5.1.5 Voltametria Cíclica (CV)

As CVs foram realizadas com o potenciostato PGSTAT100 AUTOLAB em um sistema com três eletrodos: eletrodo de trabalho (disco de platina), eletrodo de referência (fio de prata) e contra eletrodo (fio de platina). O eletrólito utilizado foi o tetrafluoroborato de tetrabutilamônio ((CH₃(CH₂)₃)₄N(BF₄)) com concentração de 0,1 mol L⁻¹. As análises de CV foram realizadas na taxa de 50 mV/s com 1 mol L⁻¹ dos compostos CNR, REST e OXAR em diclorometano em atmosfera de nitrogênio (borbulhado na solução). Uma solução padrão de ferroceno (Fc/Fc⁺) foi utilizada, nas mesmas condições, para corrigir os valores dos potenciais redox.

5.1.6 Fabricação de dispositivos

Os dispositivos foram fabricados em um substrato de vidro revestido de óxido de índio-estanho (ITO) com resistência de folha de 20 Ω m⁻² e espessura de ITO de 100 nm. Uma mistura polimérica de PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato)) foi empregada como camada de injeção e transporte de buracos. TBPi (2,2',2''-(1,3,5-benzinotriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol)) foi introduzido como camada de transporte de elétrons. LiF (Fluoreto de lítio) e Al (alumínio) foram usados como cátodo. Os materiais comerciais foram adquiridos pela Sigma Aldrich e Lumtec e foram purificados por sublimação de gradiente de temperatura no vácuo. A camada de PEDOT:PSS foi preparada em um substrato de vidro revestido com ITO por *spin-coating* da solução a 4000 rpm e 45 s, após depositado foi feito um tratamento térmico à 120 °C por 15 min. As camadas emissivas foram preparadas por *spin-coating* com uma solução de 95:5 v/v de clorofórmio e clorobenzeno contendo 10% dos compostos emissores CNR em uma matriz de PVK:PBD (Poli(9-vinilcarbazol):2-(4-*tert*-Butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol) nas proporções 60:40 a 4000 rpm por 45 s. Os

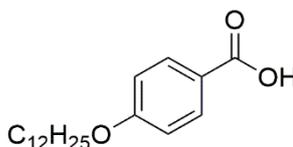
semicondutores orgânicos e o alumínio foram depositados a uma taxa de 1 \AA s^{-1} e a camada de LiF foi depositada a $0,1 \text{ \AA s}^{-1}$. As moléculas restantes e as camadas catódicas foram evaporadas termicamente usando um sistema de evaporação Kurt J. Lesker NANO 36TM sob uma pressão de vácuo de 10^{-7} mbar sem quebra de vácuo. As características do dispositivo foram medidas usando uma esfera integradora de 6 polegadas (Labsphere) conectada a uma unidade medidora de fonte e um espectrômetro Ocean Optics USB4000.

5.2 MATERIAIS

Todos os reagentes foram adquiridos em grau analítico de fontes comerciais (Acros Organics, Labsynth, Sigma-Aldrich e Vetec) e utilizados sem purificação prévia. Os solventes orgânicos, como clorofórmio (Labsynth), diclorometano (Quimidrol), acetato de etila (Quimidrol) e hexano (Quimidrol) foram previamente destilados para uso, enquanto os outros solventes utilizados são de grau P.A. O diclorometano foi seco com CaH_2 e destilado sob peneira molecular 4 \AA .

5.3 SÍNTESES

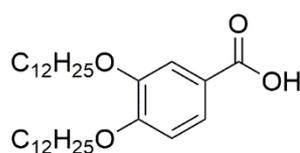
5.3.1 Procedimento de preparação para os precursores



5.3.1.1 Ácido 4-(dodeciloxi)benzoico (II)

Etapa 1: Alquilação do grupo hidroxila (preparação do 4-(dodeciloxi)benzoato de metila): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 3,00 g de 4-hidroxibenzoato de metila (20 mmol; $152,45 \text{ g mol}^{-1}$), 5 mL de 1-bromododecano (21 mmol; $249,23 \text{ g mol}^{-1}$; $1,04 \text{ g mL}^{-1}$), 5,44 g de K_2CO_3 (39 mmol; $138,21 \text{ g mol}^{-1}$) e 100 mL de metiletilcetona. A suspensão foi mantida em refluxo forte por 24 h. No final da reação o carbonato foi filtrado e lavado com metiletilcetona quente. A solução foi rota-evaporada e o solvente removido, seguindo com o produto bruto para a segunda etapa sem purificação prévia.

Etapa 2 – Desproteção do grupo ácido (preparação do ácido 4-(dodeciloxi)benzoico): No balão contendo 4-(dodeciloxi)benzoato de metila foi adicionado 3,37 g (60 mmol; 56,11 g mol⁻¹) de KOH, 75 mL de MeOH e 37 mL de H₂O, sendo mantido sob agitação magnética e refluxo por 3 h. Após esse período, a mistura reacional foi arrefecida à temperatura ambiente, vertida em 500 mL de água/gelo e acidificada a pH ≈ 1 com solução aquosa de 10% de HCl. A suspensão foi deixada agitando por 24 h mantendo o pH ácido controlado. O precipitado então foi filtrado e lavado com água em abundância até pH neutro. O composto foi recristalizado em isopropanol/H₂O. Rendimento: 95% (5,82 g, sólido branco). Cristal líquido: Cr – 95 °C – SmA – 130 °C – N – 138 °C – Iso. (lit.⁷⁹: Cr – 95 °C – SmA – 129 °C – N – 137 °C – Iso). RMN de ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H), 1,21-1,39 (m, 16H), 1,46 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 6,91 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 8,01 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H).



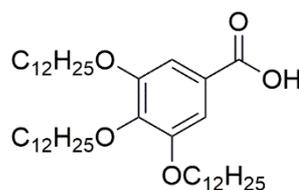
5.3.1.2 Ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico (I2)

Etapa 1 – Proteção do grupo ácido (preparação do 3,4-dihidroxibenzoato de etila): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 5,08 g de ácido 3,4-dihidroxibenzoico (33 mmol; 154,12 g mol⁻¹), 50 mL de EtOH e 2,5 mL de H₂SO₄ (excesso), mantendo em agitação magnética e refluxo por 18 h. Após este período, a reação foi arrefecida para temperatura ambiente e vertida em 100 mL de água. Então o composto desejado foi extraído com AcOEt (3 x 50 mL) e a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e rotaevaporada para remoção do solvente. O sólido bruto foi recristalizado em heptano/acetato de etila (95:5). Rendimento: 93% (5,56 g, sólido branco). Ponto de fusão: 126-133°C (Lit.⁸⁰ 132-134 °C).

Etapa 2 – Alquilação dos grupos hidroxila (preparação do 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 4,28 g de 3,4-dihidroxibenzoato de etila (24 mmol; 182,18 g mol⁻¹), 16,77 g de K₂CO₃ (121 mmol; 138,21 g mol⁻¹), 0,40 g de brometo de tetra-*n*-butilamônio (TBAB) (1 mmol; 322,37 g mol⁻¹) e 150 mL de metiletilcetona. A suspensão ficou sob agitação magnética por 15 minutos e após foi gotejado lentamente 14 mL de 1-bromododecano (58 mmol; 249,23 g mol⁻¹; 1,04 g mL⁻¹). A reação foi mantida em agitação magnética e refluxo por 24 h. No fim desta etapa o carbonato de cálcio foi filtrado e lavado com metiletilcetona a quente. O solvente então foi rotaevaporado

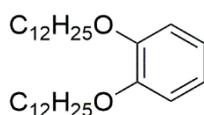
e o produto bruto recristalizado em MeOH. Rendimento: 94% (11,52 g, sólido branco). Ponto de fusão: 58-60 °C. IV (pastilha de KBr) cm^{-1} : 2916, 2849, 1709, 1211.

Etapa 3 – Desproteção do grupo ácido (preparação do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 10,01 g de 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila (19 mmol; $518,82 \text{ g mol}^{-1}$), 6,41 g de KOH (114 mmol; $56,11 \text{ g mol}^{-1}$), 140 mL de EtOH e 70 mL de água. A suspensão ficou sob agitação magnética e refluxo por 24 h. Após esse período, a reação foi arrefecida a temperatura ambiente e vertida em 500 mL de água/gelo. O sistema foi acidificado para $\text{pH} \approx 1$ com solução 10% HCl e agitado por 24 h mantendo o pH ácido. Por fim, o precipitado branco resultante foi filtrado e lavado com água em abundância até atingir pH neutro, sendo removido o solvente na estufa a vácuo. Rendimento: 99% (9,34 g, sólido branco). IV (KBr) cm^{-1} : 2916, 2849, 1670, 1278, 940. RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 7,71 (dd, $J = 8,1 \text{ Hz}$ e $1,3 \text{ Hz}$, 1H), 7,58 (d, $J = 1,3 \text{ Hz}$, 1H), 6,89 (d, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 1H), 4,19 – 3,94 (m, 4H), 2,01 – 1,70 (m, 4H), 1,61 – 1,12 (m, 36H), 0,88 (t, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 6H).



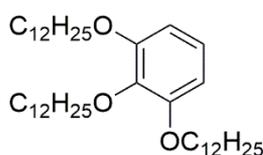
5.3.1.3 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila (I3)

O mesmo procedimento de *desproteção do grupo ácido*, descrito para a preparação do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico, foi seguido utilizando 3,08 g de ácido gálico (18 mmol, $170,12 \text{ g mol}^{-1}$) e 14 mL de 1-bromododecano (58 mmol; $249,23 \text{ g mol}^{-1}$; $1,04 \text{ g mL}^{-1}$). Nas etapas de *proteção do grupo ácido* e *alquilação dos grupos hidroxila* os compostos não foram previamente purificados, seguindo diretamente para a próxima etapa depois da remoção do solvente por rota-evaporação. Após a *desproteção do grupo ácido* o produto foi filtrado e lavado com água em abundância, obtendo rendimento global de 71% (8,65 g, sólido branco). Ponto de fusão: 55-58 °C. IV (pastilha de KBr) cm^{-1} : 3099, 2925, 2852, 1708, 1595, 1525, 1467, 1423, 1397, 1364, 1280, 1211, 1123, 1068, 1035, 991, 866, 830, 753, 727.



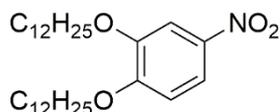
5.3.1.4 1,2-bis(dodeciloxy)benzeno (D1)

Em um balão de fundo redondo (2 bocas) equipado com condensador e fluxo de Argônio, foram adicionados 3,08 g de catecol (28 mmol, 110,11 g mol⁻¹), 14 mL de 1-bromododecano (58 mmol; 249,23 g mol⁻¹; 1,04 g mL⁻¹), 18,3 g de K₂CO₃ (132 mmol, 138,21 g mol⁻¹), 0,42 g de TBAB (1 mmol, 322,37 g mol⁻¹) e 150 mL de metiletilcetona. A suspensão foi mantida sob agitação e refluxo por 24 h. Após este período, a mistura reacional foi filtrada e lavada com metiletilcetona em abundância e o filtrado foi rota-evaporado para remoção do solvente. O produto bruto foi recristalizado em EtOH. Rendimento: 91% (11,4 g, sólido branco). Ponto de fusão: 45.3 - 47.9 °C. IV (pastilha de KBr) cm⁻¹: 2930, 2859, 1603, 1523, 1469, 1403, 1268, 1231, 1134, 1068, 732. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 6,89 (s, 4H), 3,99 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 1,92 – 1,67 (m, 4H), 1,53 – 1,00 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 6H).



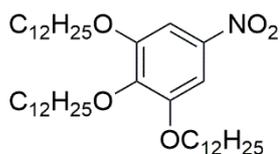
5.3.1.5 1,2,3-tris(dodeciloxy)benzeno (D2)

O mesmo procedimento de *alquilação dos grupos hidroxila*, descrito para a preparação do 1,2-bis(dodeciloxy)benzeno, foi seguido utilizando 2,10 g de pirogalol (17 mmol, 126,11 g mol⁻¹) e 13 mL de 1-bromododecano (56 mmol; 249,23 g mol⁻¹; 1,04 g mL⁻¹). Rendimento: 80% (8,41 g, sólido branco). Ponto de fusão: 53,4 °C. IV (pastilha de KBr) cm⁻¹: 2926, 2856, 1603, 1513, 1471, 1402, 1310. 1268, 1239, 1120, 995, 956, 783, 727. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 6,91 (t, J = 8,3 Hz, 1H), 6,54 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 4,07 – 3,80 (m, 6H), 1,94 – 1,64 (m, 6H), 1,56 – 1,12 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 9H).



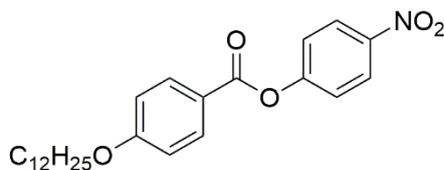
5.3.1.6 1,2-bis(dodeciloxy)-5-nitrobenzeno (E1)

Em um balão de fundo redondo equipado com funil de adição, foram adicionados 4,52 g de 1,2-bis(dodeciloxy)benzeno (10 mmol, 446,76 g mol⁻¹), 0,14 g de nitrito de sódio (NaNO₂) (20 mmol, 69,00 g mol⁻¹) e 25 mL de DCM. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e arrefecida para -5 °C com banho de acetona/gelo/sal. Mantendo a temperatura baixa, foi gotejado lentamente 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) e deixado agitar por 10 min. Após, a reação foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente por mais 1 h. Por fim, a reação foi vertida em 150 mL de água/gelo e extraída com 4 × 100 mL de DCM. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio, seguida de água e de salmora. Após secar com sulfato de sódio anidro, o solvente foi removido por rota-evaporação. O produto bruto foi recristalizado em etanol. Rendimento 97% (4,84 g, sólido branco). Ponto de fusão: 73,1-74,9, °C. IV (pastilha de KBr) cm⁻¹: 3113, 2970, 2926, 2856, 1591, 1505, 1476, 1404, 1362, 1290, 1234, 1154, 1112, 1039, 997, 968, 877, 835, 756, 727, 662. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 7,87 (dd, 3J = 8,9, 4J = 2,6 Hz, 1H), 7,73 (d, 4J = 2,6 Hz, 1H), 6,87 (d, 3J = 8,9 Hz, 1H), 4,16 – 3,96 (m, 4H), 1,97 – 1,74 (m, 4H), 1,54 – 1,13 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,3 Hz, 6H).



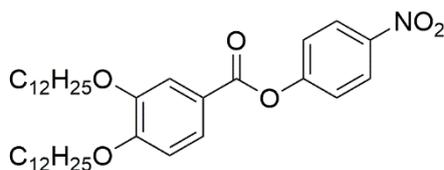
5.3.1.7 3,4,5-tris(dodeciloxy)nitrobenzeno (E2)

Foi seguido o mesmo procedimento descrito para a preparação do 1,2-bis(dodeciloxy)-5-nitrobenzeno, utilizando 8,00 g de 1,2,3-tris(dodeciloxy)benzeno (13 mmol, 631,08 g mol⁻¹) e 1,79 g de nitrito de sódio (NaNO₂) (26 mmol, 69,00 g mol⁻¹). Rendimento: 77% (6,60 g, sólido bege). Ponto de fusão: 53,6-55,7 °C. IV (pastilha de KBr) cm⁻¹: 2970, 2926, 2856, 1620, 1519, 1476, 1448, 1391, 1351, 1223, 1129, 973, 858, 792, 735. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 7,47 (s, 2H), 4,16 – 3,82 (m, 6H), 1,95 – 1,63 (m, 6H), 1,56 – 1,02 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 9H).



5.3.1.8 4-nitrofenil 4-(dodeciloxi)benzoato (J1)

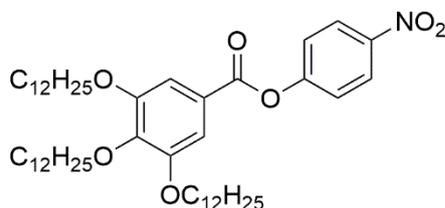
Em um balão de fundo redondo (2 bocas) e atmosfera inerte (Argônio), foram adicionados 4,05 g de ácido 4-(dodeciloxi)benzoico (13,2 mmol; 306,44 g mol⁻¹), 1,67 g de 4-nitrofenol (12,0 mmol; 139,11 g mol⁻¹), 0,16 g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (1,3 mmol; 122,17 g mol⁻¹) e 150 mL de diclorometano (DCM) seco. Após a homogeneização da mistura reacional sob agitação à temperatura ambiente, foi diluído 2,99 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (14,5 mmol; 206,33 g mol⁻¹) em 10 mL de DCM seco e adicionado na reação. A suspensão foi mantida, sob agitação, à temperatura ambiente por 24 h em sistema fechado. Após este período, o sólido foi filtrado e lavado com DCM. O solvente foi então rota-evaporado e o produto bruto foi recristalizado em Etanol (EtOH). Rendimento: 92% (4,74 g, sólido branco). Cristal líquido: temperatura no aquecimento: 59,0 °C (rearranjo textura) → 83,7 °C (isotrópico); temperatura no resfriamento: 82,1 °C (fluido) → 50,0 °C (cristalizou após fricção) Literatura⁸¹: Cr - 65 °C - SmA - 77 °C - Iso. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,32 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H), 8,13 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 7,40 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H), 6,99 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 4,06 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H), 1,92 – 1,74 (m, 2H), 1,54 – 1,11 (m, 18H), 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H).



5.3.1.9 4-nitrofenil 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato (J2)

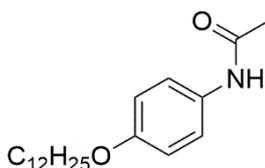
O mesmo procedimento de *esterificação de Steglich*, descrito para a preparação do 4-nitrofenil 4-(dodeciloxi)benzoato, foi seguido utilizado 4,41 g de ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico (9 mmol; 490,76 g mol⁻¹), 1,15 g de 4-nitrofenol (8 mmol; 139,11 g mol⁻¹), 1,96 g de DCC (10 mmol; 206,33 g mol⁻¹), 0,10 g de DMAP (1 mmol; 122,17 g mol⁻¹) e 100 mL DCM seco. Purificação: recristalização em EtOH. Rendimento: 94% (4,62 g, sólido branco). Ponto de fusão: 99,4 °C (Lit.⁸¹: 108 °C). RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,32 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H),

7,81 (dd, $J = 8,5, 2,0$ Hz, 1H), 7,64 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 7,40 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 6,94 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 4,18 – 3,98 (m, 4H), 1,98 – 1,73 (m, 4H), 1,51 – 1,07 (m, 36H), 0,88 (t, $J = 6,1$ Hz, 6H).



5.3.1.10 4-nitrofenil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (J3)

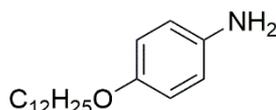
O mesmo procedimento de *esterificação de Steglich*, descrito para a preparação do 4-nitrofenil 4-(dodeciloxi)benzoato, foi seguido utilizado 4,66 g de ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoico (7 mmol; 675,08 g mol⁻¹), 0,87 g de 4-nitrofenol (6 mmol; 139,11 g mol⁻¹), 1,45 g de DCC (7 mmol; 206,33 g mol⁻¹), 0,08 g de DMAP (1 mmol; 122,17 g mol⁻¹) e 100 mL DCM seco. Purificação: recristalização em EtOH. Rendimento: 92% (4,59 g, sólido branco). Ponto de fusão: 63,4 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,33 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,39 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,39 (s, 2H), 4,17 – 3,94 (m, 6H), 1,95 – 1,64 (m, 6H), 1,48 – 1,11 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 9H).



5.3.1.11 4-(dodeciloxi)acetanilida (B)

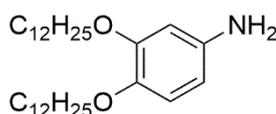
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 4,06 g de 4-acetamidofenol (27 mmol, 151,16 g mol⁻¹), 7,70 mL de 1-bromododecano (32 mmol, 249,23 g mol⁻¹, 1,04 g mL⁻¹), 9,05 g de K₂CO₃ (66 mmol, 138,20 g mol⁻¹) e 250 mL de metiletilcetona. A mistura reacional foi mantida em refluxo e agitação magnética forte por 24 h. Ao fim do processo, a suspensão foi filtrada a quente e o sólido residual lavado com metiletilcetona quente (2 x 100 mL). O filtrado foi então levado para o reta-evaporador para remoção do solvente. O produto bruto foi purificado por maceração em heptano, assim obtendo um sólido branco com rendimento de 8,40 g (98%). Ponto de fusão: 91,8 °C – 93,4 °C. IV (KBr): 3328, 2928, 2857,

1676, 1616, 1560, 1515, 1474, 1415, 1376, 1317, 1275, 1246, 1174, 1044, 834, 806, 734, 558, 527.



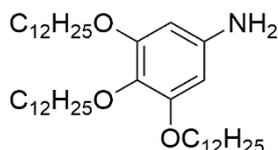
5.3.1.12 4-(dodeciloxy)anilina (3)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 3,00 g de 4-(dodeciloxy)acetanilida (11 mmol, 277,44 g mol⁻¹) e 60 mL de água. A mistura reacional foi levada a refluxo e foram adicionados lentamente 25 mL de ácido clorídrico 30%, mantendo sob agitação magnética por 24 h. Após o período estipulado, a solução foi basificada (pH = 8) a partir de uma solução de NaOH 1M e a suspensão formada foi filtrada e lavada com água em abundância. Não foi necessário purificar o produto bruto, obtendo um sólido bege com rendimento de 2,66 g (89 %). Ponto de fusão: 86 °C. IV (KBr): 3374, 3331, 2960, 2917, 2853, 1627, 1522, 1474, 1394, 1256, 1030, 824, 767, 528. RMN (¹H) 200 MHz, CDCl₃: δ, ppm: 6.76 (s, 4H), 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.83 (s, large, 2H), 1.84 – 1.63 (m, 2H), 1.51 – 1.15 (m, 18H), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 3H).



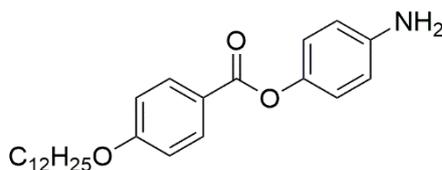
5.3.1.13 3,4-bis(dodeciloxy)anilina (4a)

Em um frasco de hidrogenação foram adicionados 4,00 g (8,13 mmol, 491,76 g mol⁻¹) de 3,4-bis(dodeciloxy)nitrobenzeno (6a), 70 mL de THF e 0,20 g (5% m/m) de 10% Pd/C, como catalisador. A redução sob gás H₂ foi mantida durante 18 h em agitação mecânica. Após este tempo, a mistura foi filtrada e o catalisador removido por celite. O solvente foi evaporado rotativamente e não foi necessária purificação, obtendo-se um sólido marrom claro. Rendimento: 2,48 g (66%). Ponto de fusão: 55,4 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3401, 3315, 3220, 2964, 2923, 2863, 1615, 1525, 1469, 1398, 1283, 1239, 1195, 1133, 1077, 1048, 1008, 857, 803, 724, 610. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 6,73 (d, 3J = 8,4 Hz, 1H), 6,30 (d, 4J = 2,6 Hz, 1H), 6,20 (dd, 3J = 8,4, 4J = 2,6 Hz, 1H), 4,02 – 3,73 (m, 4H), 3,40 (largo, 2H), 1,92 – 1,64 (m, 4H), 1,56 – 1,05 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 6H).



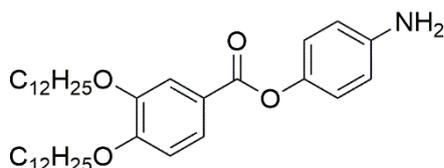
5.3.1.14 3,4,5-tris(dodeciloxy)anilina (4b)

O mesmo procedimento de *hidrogenação do grupo nitro*, descrito para 3,4-bis(dodeciloxy)anilina, foi seguido usando 5,82 g de 3,4,5-tris(dodeciloxy)nitrobenzeno (9 mmol; 676,08 g mol⁻¹), 0,29 g de Pd/C-10% (5% m/m) e gás H₂. Purificação: recristalização em Isopropanol e lavado com MeOH. Rendimento: 80% (4,46 g, sólido castanho). Ponto de fusão: 71-72 °C. IV (pastilha de KBr) cm⁻¹): 3429, 3343, 3220, 2931, 2859, 1609, 1523, 1473, 1407, 1367, 1250, 1125, 1036, 825, 727, 627, 598. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ, ppm: 5,91 (s, 2H), 4,03 – 3,67 (m, 6H), 3,42 (s, grande, 2H), 1,89 – 1,59 (m, 6H), 1,54 – 1,10 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 9H).



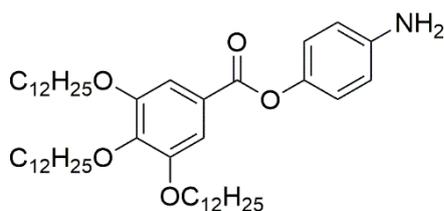
5.3.1.15 4-aminofenil 4-(dodeciloxy)benzoato (5a)

O mesmo procedimento de *hidrogenação do grupo nitro*, descrito para a preparação de 3,4-bis(dodeciloxy)anilina, foi seguido usando 3,02 g de 4-nitrofenil 4-(dodeciloxy)benzoato (7 mmol; 427,54 g mol⁻¹), 0,15 g de Pd/C-10% (5% m/m) e gás H₂. Rendimento: quantitativo (sólido castanho). Ponto de fusão: 95,9-98,3 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.12 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.64 (s, 2H), 1.94 – 1.70 (m, 2H), 1.55 – 1.19 (m, 18H), 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H).



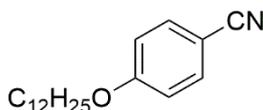
5.3.1.16 4-aminofenil 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato (5b)

O mesmo procedimento de *hidrogenação do grupo nitro*, descrito para a preparação de 3,4-bis(dodeciloxi)anilina, foi seguido usando 2,00 g de 4-nitrofenil 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato (3 mmol; 581,88 g mol⁻¹), 0,10 g de Pd/C-10% (5% m/m) e gás H₂. Rendimento: 88% (1,67 g, sólido bege). Ponto de fusão: 73,4-75,7 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.79 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 3H), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.72 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.07 (td, J = 6.6, 3.2 Hz, 4H), 1.98 – 1.72 (m, 4H), 1.60 – 1.07 (m, 36H), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 6H).



5.3.1.17 4-aminofenil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (5c)

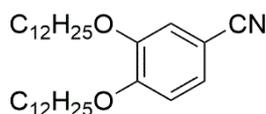
O mesmo procedimento de *hidrogenação do grupo nitro*, descrito para a preparação de 3,4-bis(dodeciloxi)anilina, foi seguido usando 2,44 g de 4-nitrofenil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (3 mmol; 766,20 g mol⁻¹), 0,16 g de Pd/C-10% (5% m/m) e gás H₂. Rendimento: quantitativo (sólido marrom). Ponto de fusão: 45,3-49,0 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.39 (s, 2H), 6.97 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.03 (m, 6H), 3.66 (s largo, 2H), 1.95 – 1.66 (m, 6H), 1.58 – 1.12 (m, 54H), 0.88 (t, J = 6.1 Hz, 9H).



5.3.1.18 4-dodeciloxiacetanilida (L1)

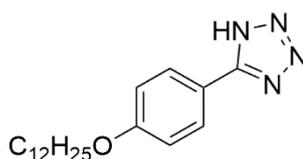
O mesmo procedimento de *alquilação do grupo hidroxila*, descrito para a preparação de 4-(dodeciloxi)acetanilida, foi seguido utilizando 5,07 g de 4-hidroxibenzonitrila (43 mmol;

119,12 g mol⁻¹), 12 mL de 1-bromododecano (50 mmol, 249,23 g mol⁻¹, 1,04 g mL⁻¹), 14,34 g de K₂CO₃ (104 mmol, 138,20 g mol⁻¹) e 100 mL de metiletilcetona. Purificação: precipitação forçada com metanol. Rendimento: 84% (sólido branco). Ponto de fusão: 39,1-42,2 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,22 – 1,33 (m, 16H), 1,44 (m, 2H), 1,78 (m, 2H), 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 6,92 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 7,55 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H).



5.3.1.19 3,4-bis(dodeciloxi)benzonitrila (L2)

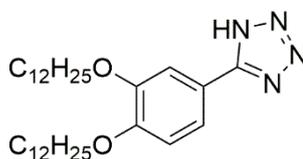
O mesmo procedimento de *alquilação dos grupos hidroxila*, descrito para 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno, foi seguido utilizando 2,98 g de 3,4-dihidroxibenzonitrila (22 mmol, 135,12 g mol⁻¹), 13 mL de 1-bromododecano (54 mmol; 249,23 g mol⁻¹; 1,04 g mL⁻¹), 15,36 g de K₂CO₃ (111 mmol, 138,21 g mol⁻¹), 0,35 g de TBAB (1 mmol, 322,37 g mol⁻¹) e 100 mL de metiletilcetona. Purificação: recristalização em acetonitrila. Rendimento: 92% (9,55 g sólido branco). Ponto de fusão: 80,6 °C. RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H), 1,25 – 1,36 (m, 32H), 1,46 (m, 4H), 1,83 (m, 4H), 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 6,86 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,07 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H), 7,23 (dd, *J* = 8,4 Hz e 1,9 Hz, 1H).



5.3.1.20 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (M1)

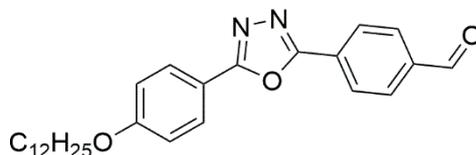
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 6,51 g de 4-(dodeciloxi)benzonitrila (23 mmol, 287,44 g mol⁻¹), 4,51 g de NaN₃ (69 mmol, 65,01 g mol⁻¹), 3,70 g de NH₄Cl (69 mmol, 53,49 g mol⁻¹) e 100 mL de DMF. A mistura reacional foi refluxada sob agitação magnética forte durante 24 h. Após esse período, a reação foi arrefecida até à temperatura ambiente, vertida em 400 mL de água/gelo e o pH ajustado para aproximadamente 3 com solução de 10% de HCl. O produto bruto foi filtrado, lavado com água em abundância e recristalizado em acetona. Rendimento: 75% (5,68 g, sólido branco). Ponto de fusão: 145,2-146,9 °C. RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 7,96 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 7,14 (d, *J* = 8,8

Hz, 1H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 1.72 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 1.24 (s, 10H), 0.83 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H).



5.3.1.21 5-(3,4-bis(dodeciloxy)fenil)-1H-tetrazol (M2)

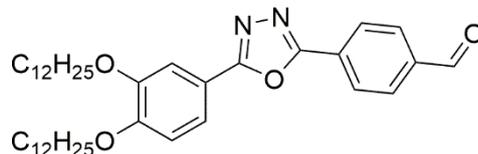
O mesmo procedimento de *formação do tetrazol*, descrito para a preparação de 5-(4-(dodeciloxy)fenil)-1H-tetrazol, foi seguido usando 6,46 g de 3,4-bis(dodeciloxy)benzonitrile (14 mmol, 471,77 g mol⁻¹), 2,57 g de NaN₃ (40 mmol, 65,01 g mol⁻¹), 2,10 g de NH₄Cl (39 mmol, 53,49 g mol⁻¹) e 50 mL de DMF. Rendimento: 94% (6,60 g sólido branco). Ponto de fusão: 155,2-158,2 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 0,88 (t, $J = 5,9$ Hz, 6H, CH₃), 1,27 (m, 36H, -CH₂-), 1,67-1,38 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4,07 (m, 4H, -CH₂O-), 6,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar-H), 7,69-7,57 (m, 2H, Ar-H).



5.3.1.22 4-(5-(4-(dodeciloxy)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzaldeido (6a)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 0,82 g de 5-(4-(dodeciloxy)fenil)-1H-tetrazol (2 mmol, 330,47 g mol⁻¹), 0,24 g de ácido 4-formilbenzóico (2 mmol, 150,13 g mol⁻¹), 0,34 g de DCC (2 mmol, 206,33 g mol⁻¹) e 20 mL de tolueno. A reação foi mantida sob agitação magnética e aquecida a 120°C durante 4 h. Após a conclusão deste tempo, a reação foi arrefecida a temperatura ambiente e foram adicionados 20 mL de diclorometano para precipitar o dicitclohexilureia (DHU). Antes de filtrar o sólido formado a reação bruta foi levada ao freezer por 1 h e depois filtrada e o solvente removido por rota-*evaporação*. O produto então foi purificado por *recristalização* em Etanol. Rendimento: 74% (0,52 g, sólido branco). Ponto de fusão: 133-134°C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 10,11 (s, 1H), 8,31 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8,09 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 8,05 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,04 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,94 – 1,71 (m, 2H), 1,46 – 1,07 (m, 18H), 0,88 (t, 3H). RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ ppm: 191,38, 165,56, 163,32, 152,81, 149,59, 138,20,

130,37, 129,28, 127,48, 120,83, 115,96, 113,09, 111,96, 77,16, 69,67, 69,33, 32,08, 29,85, 29,81, 29,79, 29,76, 29,57, 29,54, 29,52, 29,36, 29,26, 26,18, 26,15, 22,84, 14,25.

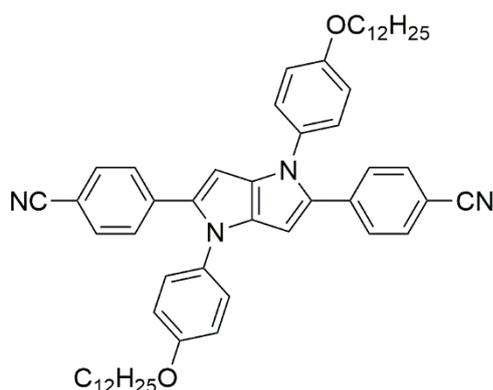


5.3.1.23 4-(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzaldeído (6b)

O mesmo procedimento de *formação do oxadiazol*, descrito para a preparação de 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzaldeído, foi seguido usando 5,08 g de 5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (10 mmol, 514,80 g mol⁻¹), 1,46 g de ácido 4-formilbenzóico (10 mmol, 150,13 g mol⁻¹), 2,01 g de DCC (10 mmol, 206,33 g mol⁻¹) e 60 mL de tolueno (aquecimento a 110°C). Purificação: coluna cromatográfica com sílica-gel com gradiente de solventes DCM:hexano (40%, 30% e 25%). Rendimento: 89% (5,51 g sólido branco). Ponto de fusão: 116-117 °C. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 10,11 (s, 1H), 8,31 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 8,05 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,79 – 7,59 (m, 2H), 6,98 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 4,27 – 3,97 (m, 4H), 2,03 – 1,74 (m, 4H), 1,65 – 1,12 (m, 36H), 0,88 (t, *J* = 6,2 Hz, 6H). RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ ppm: 191,38, 165,56, 163,32, 152,81, 149,59, 138,20, 130,37, 129,28, 127,48, 120,83, 115,96, 113,09, 111,96, 69,67, 69,33, 32,08, 29,85, 29,81, 29,79, 29,76, 29,57, 29,54, 29,52, 29,36, 29,26, 26,18, 26,15, 22,84, 14,25.

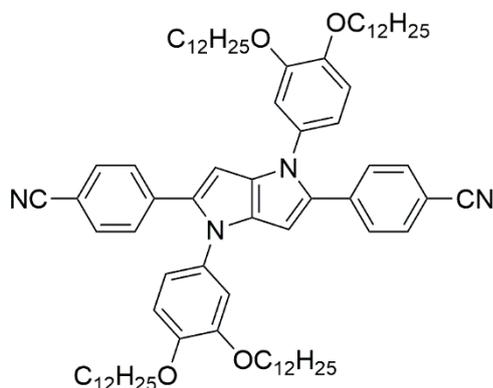
5.3.2 Procedimento geral para a síntese dos derivados TAPP

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 2 mmol de arilamina, 2 mmol de 4-cianobenzaldeído, 0,2 mmol de TsOH e uma mistura de AcOH/Tol (2:1) como solvente. A mistura foi agitada, por meio de barra de agitação magnética, durante 30 min a 80 °C. Em seguida, 1 mmol de butano-2,3-diona foi lentamente adicionado à reação e a solução foi mantida sob agitação magnética durante 18 h a 80 °C. Após este tempo, a reação foi resfriada até a temperatura ambiente e tratada conforme o derivado desejado.



5.3.2.1 2,5-bis(4-cianofenil)-1,4-bis(4-dodeciloxyfenil)-1,4-dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (CNR2)

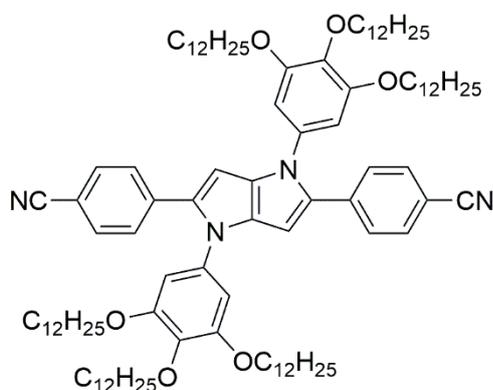
A reação foi vertida em MeOH para precipitar o produto bruto, sendo isolado por filtração. O corante foi purificado por cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/CHCl₃ como eluente, sendo o primeiro material a sair. Após, uma precipitação forçada em CHCl₃ (bom solvente) com MeOH foi realizada duas vezes. Rendimento: 25% (505 mg, sólido amarelo brilhante). Ponto de fusão: 196°C. RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ, ppm: 7,48 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,28 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,17 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 6,92 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 6,43 (s, 2H), 3,97 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 1,86–1,73 (m, 4H), 1,52–1,23 (m, 36H), 0,88 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H). RMN de ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 158,50, 138,26, 135,80, 134,26, 132,71, 132,50, 128,32, 127,22, 119,61, 115,76, 109,47, 95,75, 69. 00, 32,50, 30,25, 30,22, 30,19, 30,17, 29,98, 29,93, 29,84, 26,58, 23,27, 14,45. Q-TOF/MS APPI: *m/z* para C₅₆H₆₈N₄O₂ [M+H]⁺: Calcular: 829,5415; Encontrado: 829.5401.



5.3.2.2 2,5-bis(4-cianofenil)-1,4-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,4-dihidropirrolo[3,2-b]pirrol (CNR4)

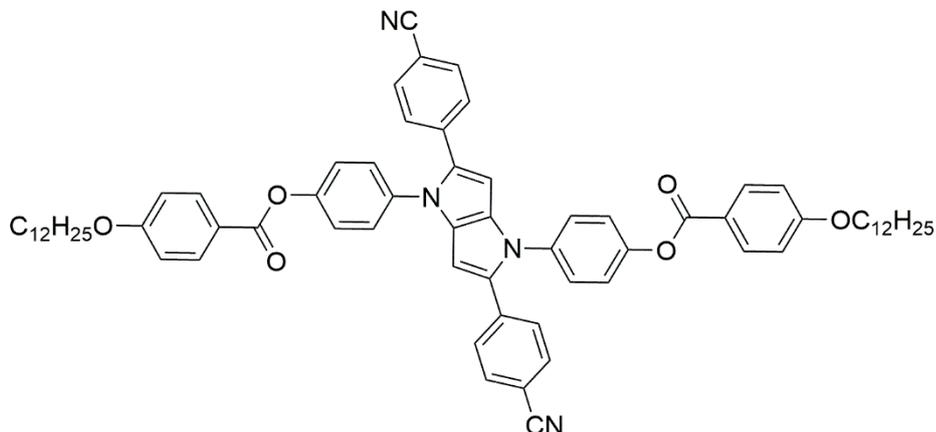
A reação foi vertida em MeOH para o produto bruto precipitar, sendo isolado por filtração. O corante passou por uma pré-purificação com maceração em EtOH e depois purificado por

cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/ CHCl_3 como eluente, sendo o primeiro material a sair. Após, foi realizado a precipitação forçada em CHCl_3 (bom solvente) com MeOH. Rendimento: 20% (405 mg, sólido verde brilhante). Ponto de fusão: 114°C . RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ , ppm: 7,49 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 7,31 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 6,89 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,77 (m, 4H), 6,45 (s, 2H), 4,00 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 3,82 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 1,81 (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 1,52 – 1,20 (m, 72H), 0,88 (m, 12H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 150,21, 148,65, 138,29, 135,76, 134,13, 133,00, 132,49, 128,34, 119,58, 118,21, 114,50, 112,20, 109,55, 95,77, 70,06, 69,88, 32,52, 30,29, 30,24, 30,20, 30,03, 29,96, 29,69, 26,67, 26,57, 23,28, 14,46. Q-TOF/MS APPI: m/z para $\text{C}_{80}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: Calculado: 1197,9069; Encontrado: 1197.9056.



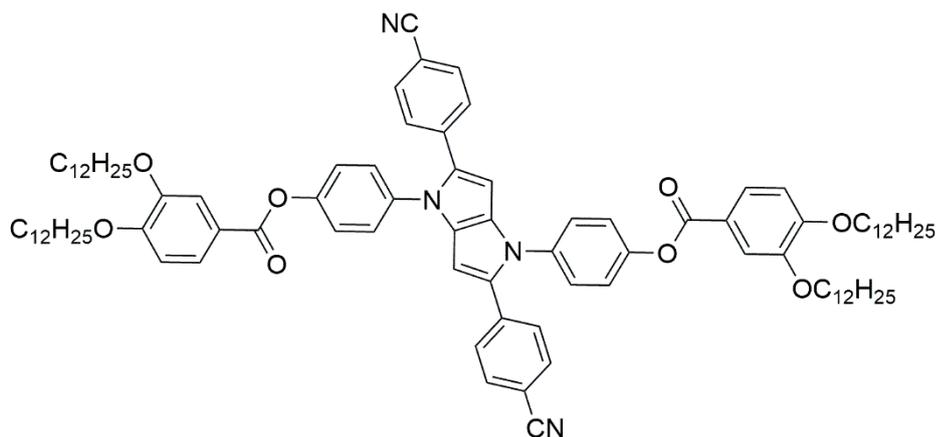
5.3.2.3 2,5-bis(4-cianofenil)-1,4-bis[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirrol (CNR6)

Em um funil de separação a reação foi neutralizada e o produto bruto extraído em DCM (4×20 mL). A fase orgânica foi seca com NaSO_4 e rota-evaporada para remoção do solvente. O corante foi então purificado por cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/ CHCl_3 como eluente, sendo o primeiro material a sair. Após, foi realizado a precipitação forçada em CHCl_3 (bom solvente) com MeOH. Rendimento: 26% (519 mg, sólido amarelo). Ponto de fusão: 91°C . RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ , ppm: 7,51 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 7,33 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 6,49 (s, 2H), 6,42 (s, 4H), 3,95 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 3,79 (t, $J = 6,4$ Hz, 8H), 1,79 – 1,63 (m, 12H), 1,53 – 1,22 (m, 108H), 0,87 (t, $J = 6,6$ Hz, 18H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm: 154,16, 138,23, 137,40, 135,71, 135,04, 133,86, 132,50, 128,42, 119,52, 109,76, 104,74, 96,16, 74, 10, 69,74, 32,54, 30,96, 30,37, 30,31, 30,25, 29,99, 29,81, 26,76, 26,66, 23,30, 14,48. Q-TOF/MS APPI: m/z para $\text{C}_{104}\text{H}_{164}\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: Calculado: 1566,2724; Encontrado: 1566.2673.



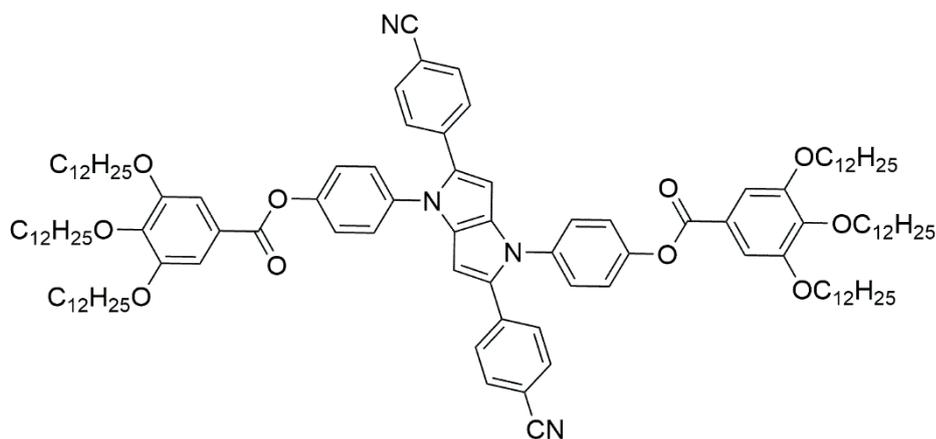
5.3.2.4 (2,5-bis(4-cianofenil)pirrolo[3,2-b]pirrol-1,4-diil)bis(4,1-fenileno)bis(4-(dodeciloxi)benzoato) (REST2)

O solvente foi removido por rota-evaporação e feita feita uma pastilha com sílica para a purificação por cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/diclorometano (40:60) como eluente. Após, foi realizado a precipitação forçada em CHCl_3 (bom solvente) com MeOH. Rendimento: 10% (230 mg, sólido amarelo). Ponto de fusão: 198,5 °C. RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,16 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 7,53 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H), 7,32 (d, $J = 8,9$ Hz, 8H), 7,29 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 6,53 (s, 2H), 4,06 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 1,87 – 1,80 (m, 4H), 1,51 – 1,44 (m, 4H), 1,41 – 1,21 (m, 32H), 0,89 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H). RMN de ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ ppm: 164,93, 163,94, 149,56, 137,51, 136,79, 135,37, 133,51, 132,49, 132,29, 128,11, 126,38, 123,18, 121,22, 119,15, 114,57, 109,57, 96,55, 68,56, 32,07, 29,81, 29,79, 29,74, 29,71, 29,53, 29,51, 29,50, 29,24, 26,13, 22,85.



5.3.2.5 (2,5-bis(4-cianofenil)pirrolo[3,2-b]pirrol-1,4-diil)bis(4,1-fenileno)bis(3,4-bis(dodeciloxi)benzoato) (REST4)

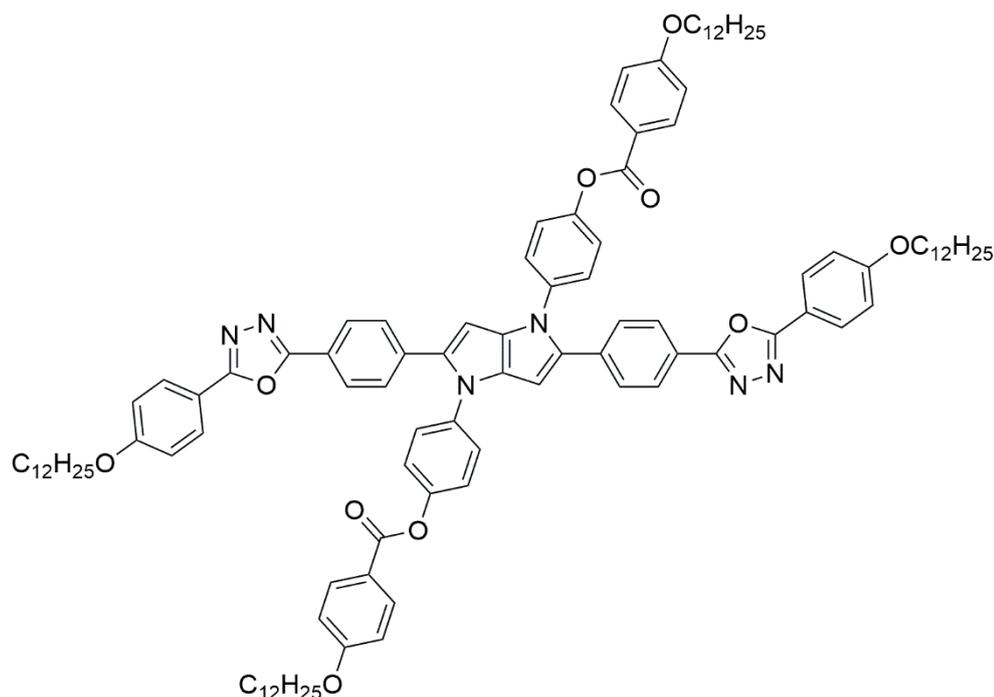
O solvente foi removido por rota-evaporação e foi feito uma pastilha com sílica. O composto foi purificado por cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/diclorometano (40:60) como eluente. Por fim, foi realizado a precipitação forçada em CHCl_3 (bom solvente) com MeOH. Rendimento: 14% (280 mg, sólido amarelo). Ponto de fusão: 156,3 °C. RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,83 (dd, $J = 8,4, 2,1$ Hz, 2H), 7,67 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 7,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H), 7,32 (d, $J = 8,8$ Hz, 8H), 7,28 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 6,95 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,53 (s, 2H), 4,10 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 4,08 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 1,91 – 1,81 (m, 8H), 1,53 – 1,46 (m, 8H), 1,41 – 1,22 (m, 64H), 0,91 – 0,86 (m, 12H).



5.3.2.6 (2,5-bis(4-cianofenil)pirrolo[3,2-b]pirrol-1,4-diil)bis(4,1-fenileno)bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato) (REST6)

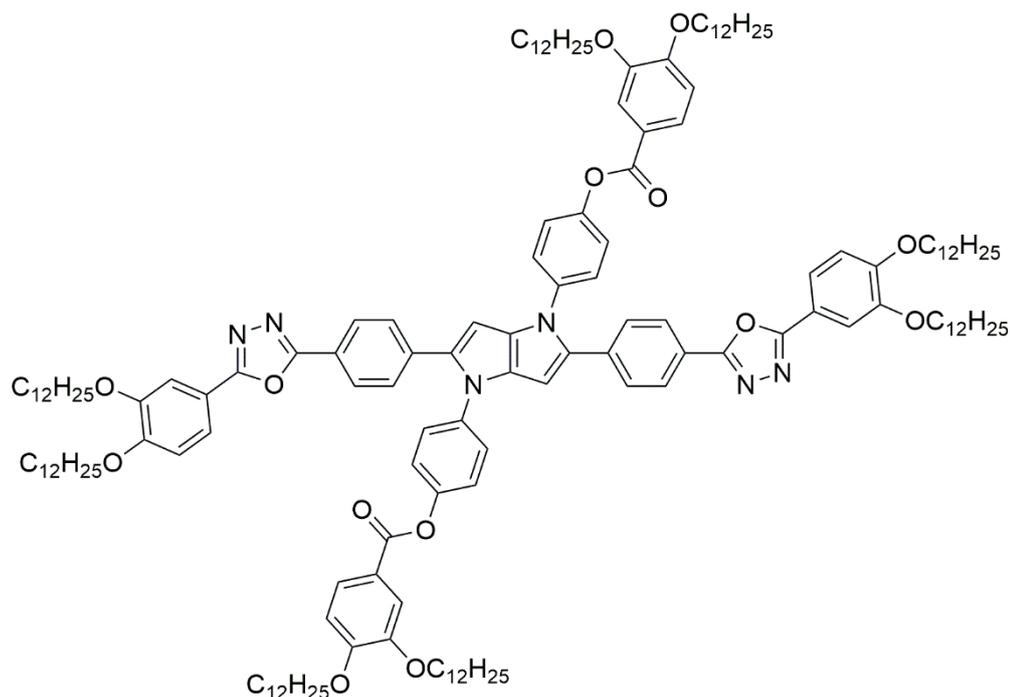
O solvente foi removido por rota-evaporação e foi feito uma pastilha com sílica gel. O composto foi purificado por cromatografia flash utilizando uma mistura de hexano/diclorometano (40:60) como eluente. Por fim, foi realizado a precipitação forçada em CHCl_3 (bom solvente) com

MeOH. Rendimento: 11% (221 mg, sólido amarelo). Ponto de fusão: 141,7 °C. RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H), 7,42 (s, 4H), 7,33 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 7,32 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H), 7,28 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 6,53 (s, 2H), 4,10 – 4,03 (m, 12H), 1,87 – 1,81 (m, 8H), 1,81 – 1,73 (m, 4H), 1,53 – 1,46 (m, 12H), 1,41 – 1,22 (m, 96H), 0,92 – 0,86 (m, 18H).



5.3.2.7 (2,5-bis(4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)pirrolo[3,2-b]pirrol-1,4-diil)bis(4,1-fenileno)bis(4-(dodeciloxi)benzoato) (OXAR4)

O solvente foi removido por rota-evaporação e o composto foi purificado por cromatografia flash com pastilha utilizando diclorometano puro, como eluente. Após, foi realizado uma precipitação forçada em acetato de etila, seguido com a diluição em clorofórmio e filtração em sílica gel. Rendimento: 17% (257 mg, sólido amarelo). Ponto de fusão: 238,3-240,2 °C. RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,16 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 8,05 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 8,01 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,40 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,39 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 7,29 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H), 6,58 (s, 2H), 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 1,87 – 1,78 (m, 8H), 1,51 – 1,44 (m, 8H), 1,40 – 1,23 (m, 64H), 0,91 – 0,86 (m, 12H). RMN de ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ ppm: 164,97, 164,60, 164,15, 163,86, 162,08, 149,29, 137,24, 136,35, 135,83, 133,09, 132,48, 128,79, 128,34, 126,97, 126,39, 122,99, 121,71, 121,38, 116,36, 115,12, 114,54, 77,16, 68,53, 68,44, 32,07, 29,81, 29,78, 29,74, 29,71, 29,52, 29,50, 29,29, 29,24, 26,15, 26,13, 22,84, 14,27.



5.3.2.8 (2,5-bis(4-(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)pirrolo[3,2-b]pirrol-1, 4-diil)bis(4,1-fenileno) bis(3,4-bis(dodeciloxi)benzoato) (OXAR8)

O solvente foi removido por rota-evaporação e o composto foi purificado por cromatografia flash com pastilha em sílica gel e adição de uma faixa inicial de Alumina entre a pastilha e a coluna. O eluente utilizado foi hexano/clorofórmio/metanol (70:29:1), precipitando um sólido verde luminescente no solvente após dois dias (partículas finas). Rendimento: 5% (23 mg, sólido amarelo). Cristal líquido: Col_h – 135,8 °C – Iso. RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,02 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7,84 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz, 2H), 7,73 – 7,58 (m, 6H), 7,41 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H) 7,40 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H), 7,28 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 6,97 (d, *J* = 8.7, 2H), 6,95 (d, *J* = 8.6, 2H), 6,59 (s, 2H), 4,20 – 3,99 (m, 16H), 1,98 – 1,75 (m, 16H), 1,55 – 1,15 (m, 144H), 0.96 – 0.78 (m, 24H).

PUBLICAÇÃO

ARTIGO PUBLICADO COM CONTEÚDO DA TESE

DOI: 10.1002/cplu.202300539.

ABATTI, Priscila Pazini; DECARLI, Nicolas Oliveira; GOGOC, Szymon; DATA, Przemyslaw; BECHTOLD, Ivan H.; WESTPHAL, Eduard; GALLARDO, Hugo. Shedding light on highly emissive 1,4-dihydropyrrolo[3,2- b]pyrrole derivatives: synthesis and aggregate-dependent emission. **ChemPlusChem**, 2023, e202300539.⁸²



Shedding Light on Highly Emissive 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole Derivatives: Synthesis and Aggregate-Dependent Emission

Priscila Pazini Abatti,^{*,[a]} Nicolas Oliveira Decarli,^[b] Szymon Gogoc,^[b, c] Przemyslaw Data,^[d] Ivan H. Bechtold,^[e] Eduard Westphal,^[a] and Hugo Gallardo.^{*,[a]}

We dedicate this article in loving memory of our dear friend, Jadir Carminatti, who left us this year. We do so in profound appreciation of his many years of steadfast support and dedicated service as the secretary of the Postgraduate Program in Chemistry at UFSC.

Three tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives containing different number of long alkoxy chains (2, 4 and 6) were synthesized, characterized and applied in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The compounds showed good emission properties with Photoluminescence Quantum Yields (PLQYs) higher than 80% in solution and 50% in solid state (thin film). The solvatochromism results revealed a pronounced vibronic emission in methylcyclohexane and toluene, characterized by two distinct sharp emission peaks and a small redshift in the following order: methylcyclohexane > toluene > dichloromethane > tetrahydrofuran > acetonitrile. Also, the compounds formed aggregates with redshifted emission, which can be attributed to excimer formation. This phenomenon was ob-

served in solutions containing 90% water and with the concentration variation in methylcyclohexane (MCH). Compounds with a greater number of peripheral chains showed the capacity to keep hexagonal columnar organization in films after fast cooling from liquid state. OLEDs fabricated with these compounds showed turn-on voltages lower than 4.0 V, with luminance higher than 1400 cd m⁻², electroluminescence spectra with Full Width at Half Maximum lower than 70 nm and maximum External Quantum Efficiency between 7.2% and 4.3%. Overall, this shows that the 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole moiety is promising for applications where luminescence is paramount, as in organic light-emitting devices.

Introduction

The Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) field have attracted a lot of attention from both academic and industrial perspec-

tives, with new technologies and possibilities constantly emerging. The global OLED market was valued at \$38.4 billion in 2021 and is projected to experience remarkable growth, exceeding \$70 billion by 2026, with an estimated increase of over \$30 billion during this period.^[1] This growth is due to the extensive use in displays, like the ones used in computers, smart TVs, smartphones, and other electronic devices that incorporate OLED technology, having a great advantage due to the possibility of producing simpler, thinner, flexible, and high-performance devices. With this growing interest, many researchers have been encouraged to develop new organic materials for emissive OLED layers.^[2]

Highly emissive compounds find applications beyond OLEDs, including their use in analyte determination and detection.^[3] In each case, different characteristics are desired. In the case of OLEDs, it is required that the material presents long term stability, high emission and colour purity, with a small full-width at half-maximum (FWHM) of the emission band.^[4] The later can be favoured through locally excited state (LE) emission, and avoiding charge transfer (CT) processes, which are known to broaden the emission.^[5] To favour LE emission, the decay must involve the Highest occupied molecular orbital (HOMO) and Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), with both of them being located in the same part of the molecule. On the other hand, the CT emission is more commonly observed in molecules that have a good spatial separation between these orbitals.^[6]

[a] P. P. Abatti, Prof. Dr. E. Westphal, Prof. Dr. H. Gallardo.
Department of Chemistry
Federal University of Santa Catarina
Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima
CP 476, CEP 88040-900, Trindade, Florianópolis/SC (Brazil)
E-mail: priscila.pazini@posgrad.ufsc.br
hugo.gallardo@ufsc.br

[b] N. O. Decarli, S. Gogoc
Faculty of Chemistry
Silesian University of Technology
Księsza Marcina Strzody 9, 44-100, Gliwice, Poland

[c] S. Gogoc
Faculty of Materials Science and Ceramics
AGH University of Krakow
al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

[d] Prof. Dr. P. Data
Department of Molecular Physics
Lodz University of Technology
Zeromskiego Łódź, 116, 90-543, Lodz, Poland

[e] Prof. Dr. I. H. Bechtold
Department of Physics
Federal University of Santa Catarina
Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima
CP 476, CEP 88040-900, Trindade, Florianópolis/SC (Brazil)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cplu.202300539>

Regarding the OLEDs emissive layer, typically, two types of molecules are used as emitters: small molecules and polymers.^[7] The advantages of using non-polymeric emitters include defined structure, easier synthetic routes and more efficient purification, higher photoluminescence quantum yields, and the ability to be deposited by spin coating or evaporation, the latter important in the production of more efficient devices.^[8] Based on this, different low mass organic molecules are being studied for this purpose, with heteroatomic conjugated structures being the most common, as allows a great tailoring of the properties.^[9]

One heteroaromatic structures that has emerged as an outstanding candidate for applications as an efficient and robust organic emitter is 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP), which possesses a highly planar core comprising two fused pyrrole rings (Figure 1). Studies have already demonstrated that owing to its strong π electron donation capacity, DHPP derivatives have shown high quantum yields of fluorescence, with emissions ranging from blue to red.^[10]

Thus, considering the aforementioned aspects, molecules such as tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (TAPP) present a unique system formed by DHPP connected to phenyl groups in positions 1,2,4 and 5, which takes advantage of the features of the pyrrolo[3,2-b]pyrrole (PP) core and allows for molecular variability (Figure 1).^[11] Among these possibilities, is the easy introduction of electron density donor (D) and acceptor (A) groups in a system where PP acts as electron-donating core and phenyl as a π -bridge, which can result in push-pull structures of A- π -D- π -A type.^[12] This molecular structure significantly influences the absorption and emission wavelengths, resulting in properties that are dependent on the surrounding medium. Therefore, such a molecular design offers an intriguing prospect for assessing the optical properties of the material. For instance, intermolecular interactions such as π - π stacking can reduce the photoluminescence quantum yield (PLQY) in solid films.^[13] This phenomenon can be mitigated by introducing groups that induce steric hindrance, thereby preventing the stacking of two molecules.^[13] With this in mind, herein, three molecules based on the TAPP core varying the number of alkoxy groups in the 1,4-diphenyl portion of the donor part and containing cyano groups in the 2,5-bis(4-phenyl) as electron acceptor terminal units were synthesized, characterized, and applied as emissive

layers in OLEDs, being the influence of the push-pull system investigated. The materials showed interesting photophysical properties, with high quantum yields of luminescence, solvatochromism, and good ability to generate organized thin films.

Results and Discussion

Synthesis and molecular design

The molecular design of the compounds CNOR discussed herein, was planned by bringing together various aspects. First of all, there was interest in assembling a push-pull resonance system connected through the N-heterocycle core. To achieve this, electron-rich and electron-poor regions were alternated in specific positions, using alkoxybenzene and cyanobenzene groups, respectively. The deliberate adjustment in the number of alkoxy chains is made in recognition of their well-established impact on material properties, both thermal and photophysical.^[14] Moreover, such modification may result in solubility changes, the ease and proficiency in forming thin films, and even segregation tendencies, which can be advantageous to favour a proper molecular packing, ideal for improving charge transport capacity, but hindering crystallization.^[15] This could even facilitate molecular alignment, which favours anisotropic emission and reduces one of the main problems of OLEDs, which is light extraction.^[16] At the same time, the use of long chains promotes, in addition to solubility, segregation and the formation of stable films, also hinders the crystallization of the material, which could result in a reduction in emission efficiency due to quenching promoted by strong π -stacking interactions. Finally, the combination of all these characteristics allows us to evaluate the effectiveness of the TAPP core and the search for highly emissive materials, which allow easy film formation for applications in OLEDs (including flexible ones).

Compounds CNOR, containing the features described above, were synthesized using a one-pot reaction as described in Scheme 1. To obtain the target compounds, 1.0 mmol of butane-2,3-dione, 2.0 mmol of 4-formylbenzoxonitrile, and 2.0 mmol of a pre-synthesized aniline (1a, 1b or 1c) were reacted together. The reaction mixture was catalysed by *p*-toluenesulfonic acid and heated to 80 °C for 18 hours, resulting in yields of 25 %, 20 %, and 26 % for CNOR2, CNOR4, and CNOR6, respectively. As will be discussed later, the compounds presented an interesting photophysical property, as well as proven applicability in OLEDs, the chains still promoted a certain segregation with formation of a hexagonal-like crystal self-assembly structure upon rapid cooling of CNOR4 and CNOR6.^[17]

Thermal analysis and degradation

Purely organic compounds exhibit enhanced thermal stability in the absence of labile functional groups and when their lateral groups are resistant to decomposition. Moreover, the presence of heterocyclic rings with a push-pull structure contributes to

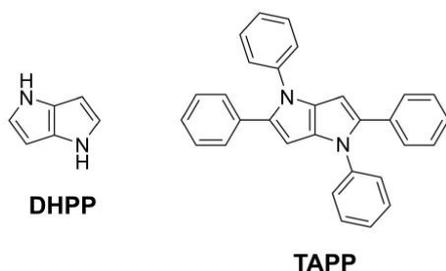
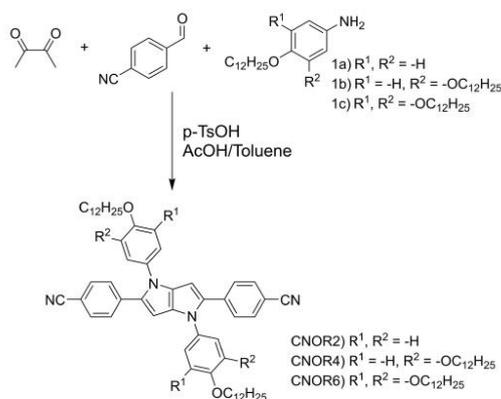


Figure 1. Molecular structures of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP) and 1,2,4,5-tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (TAPP).



Scheme 1. Representation of the synthetic route to CNOR derivatives using a one-pot reaction.

thermal stabilization.^[18] For the products prepared in this work, the thermal stability was investigated through thermogravimetric analysis (TGA). The results (Figure S10, SI, and Table 1) reveal that the thermal decomposition process initiates at temperatures exceeding 350 °C.

During the characterization of the material by melting point, a peculiar behaviour was observed, so that an in-depth investigation was carried out. For this purpose, DSC analyses were performed for the three CNOR compounds, as shown in Figure S11 and summarized on Table 1. Compounds CNOR2 and CNOR6 exhibit two clear phase transition peaks: one endothermic during the heating run, at 198 °C (CNOR2) and 91 °C (CNOR6), attributed to the melting point, and one exothermic on cooling, at 166 °C (CNOR2) and 45 °C (CNOR6), which corresponds to the crystallization peak. On the other hand, CNOR4 shows two peaks on heating, at around 93 °C and 114 °C, which were attributed to a Cr–Cr and melting, respectively, and only one on cooling, at 74 °C, related to the crystallization. The presence of two transitions on heating could be a consequence of the non-symmetric alkoxy substitution in

the ring, which allows different molecular self-arrangements due to conformational variations that possibly result in two different crystalline arrangements. Furthermore, the comparison of transition enthalpies shows that energy absorbed during heating ($27 + 45 \text{ kJ mol}^{-1}$) is similar to the energy released during cooling (70 kJ mol^{-1}), indicating complete crystallization of the material and return to its initial character. When comparing the melting peaks of the three materials with the number of substitutions made in the donor ring, it is possible to notice that the higher long alkoxy chains content, the lower the thermal energy required to take the material from the crystalline phase to the isotropic liquid phase. Besides, this factor also increases the melting/crystallization thermal hysteresis. This transition also lowers the lower melting point and shows that the increase of the alkyl chains effectively perturbs molecular packing, decreasing the intermolecular interactions and hindering the crystallization (CNOR2 > CNOR4 > CNOR6).

X-ray diffraction (XRD) and polarized optical microscopy (POM) analysis.

To enhance the understanding of the thermal behavior and complement the DSC analysis of the CNOR compounds, experiments involving Polarized Optical Microscopy (POM) and X-Ray Diffraction (XRD) were conducted at different temperature. For the CNOR2 product, the diffractogram showed many diffraction peaks (figures S12 and S13), which is expected for an ordinary crystalline material. However, another behaviour was observed for CNOR4 and CNOR6, as observed by the diffractogram after fast cooling to room temperature from the isotropic liquid (figure S12). For these compounds, a hexagonal ordering pattern appears to have been maintained in the solid state, but without significant crystallization.

The fast-cooling procedure applied to CNOR4 induced the formation of a metastable molecular arrangement, whose diffraction pattern resembles a columnar liquid crystal,^[19] as presented on Figure 2. The characteristic diffraction peaks (small angle region) could be indexed to the Miller indices of a hexagonal lattice (10), (11), (20) with a ratio of 1, $\sqrt{3}$ and $\sqrt{4}$ in relation to the (10). At a higher angle, no diffraction peak referring to crystallization is observed, only a broad peak attributed to liquid-like behaviour of the alkyl chains.^[19] When the sample is again heated, additional diffraction peaks slowly appear, like the (21) and (30) at 80 °C, whose ratios are $\sqrt{7}$ and $\sqrt{9}$ in relation to (10), still in accordance with a hexagonal lattice. Also, a broad peak around 3.56 Å appears, which refers to the inter-disk distance inside the columns of a columnar packing, result of pi-stacking interactions. The continuous emergence of peaks at higher angles is indicative of an ongoing crystallization process, as observed while the temperature increases to 115 °C. However, it is interesting to note that hexagonal order was preserved until the isotropic liquid at 140 °C. Cooling from the isotropic at lower rate induces direct crystallization, but preserving some hexagonal pattern, as can be observed at 70 °C and 30 °C (Figure 2).

Table 1. Transition temperature, associated enthalpy change, and decomposition temperatures for CNOR compounds.

Comp.	Heating ^[a] phase transition T/°C [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$]	Cooling ^[b] phase transition T/°C [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$]	T _{dec} (°C) ^[b]
CNOR2	Cr – 197.6 [54] – Iso	Iso – 166.4 [55] – Cr	392
CNOR4	Cr' – 92.8 [27] – Cr'' – 114.2 [45] – Iso	Iso – 74.1 [70] – Cr'	388
CNOR6	Cr – 91.1 [55] – Iso	Iso – 45.0 [45] – Cr' – –5.8 [11] – Cr''	365

Cr, Cr', Cr'' = crystalline phase; Iso = isotropic liquid phase; T = temperature; ΔH = enthalpy change; T_{dec} = decomposition temperature; [a] Values were taken from the second run, using a heating/cooling rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and N₂ atmosphere. [b] Decomposition values refer to 1% weight loss.

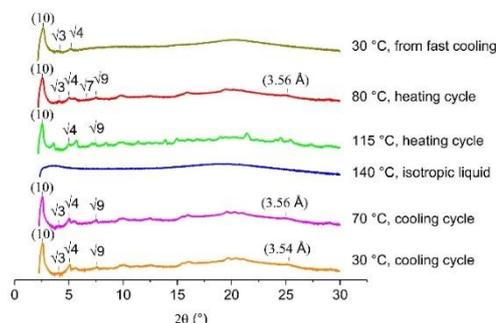


Figure 2. XRD spectra at different temperatures for compounds CNOR4 (Y axis presented as logarithm scale). Columnar hexagonal order at 30 °C (after fast cooling) with a ratio $1:1/\sqrt{3}:1/2:1/\sqrt{7}:1/3$; heating the sample to 80 °C, and further to 115 °C, results in crystallization, but slightly preserving traces of the columnar hexagonal structure; Isotropic phase at 140 °C; Crystallization during cooling at lower rate at 70 °C and 30 °C, also preserving traces of the columnar hexagonal arrangement.

For CNOR6, similar behaviour is observed, with lack of peaks at higher angles, which would indicate crystallization (Figure S14). However, at the low angle region, three superposed peaks are observed. When the sample is heated to 50 °C, the lower-angle peaks coalesce, resulting in one defined peak, together with other peaks that exhibit a hexagonal correlation. Thus, this could indicate that the fast cooling generated some mixture of hexagonal domains, with different sizes, which then begin to readapt with heating, generating a single hexagonal pattern, along with crystallization.

Figure 3 displays two POM micrographs captured for CNOR4 (70 °C – Figure 3a) and CNOR6 (52 °C – Figure 3b) under rapid cooling from the isotropic liquid phase. For both compounds, the formation of a spherulitic texture was observed with the presence of Maltese crosses, which suggests a hexagonal self-organization, corroborating the XRD data.

Cyclic voltammetry analysis

The cyclic voltammetry was performed for all compounds to estimate their HOMO and LUMO energies through ionization potential and electron affinity. The voltammograms and bar graph (see Figure S15 and Figure 4), shows LUMO energies of -2.93 eV, -2.82 eV and -2.83 eV for CNOR2, CNOR4 and CNOR6, respectively, while the HOMO energies obtained to the same compounds were -5.65 eV, -5.56 eV and -5.61 eV, respectively. It is important to highlight that the presented values were obtained after correction by the Fc/Fc⁺ potential under the same conditions.

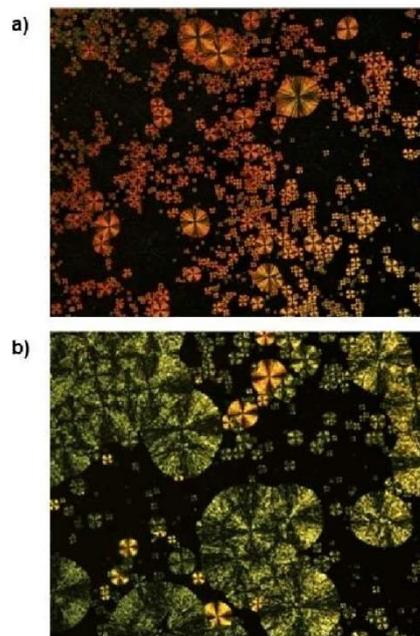


Figure 3. POM photomicrograph for CNOR4 at 70 °C (a), and CNOR6 at 52 °C (b), at 100x magnification. Both textures were obtained after fast cooling (rate 20 °C min⁻¹). Polarizers are aligned with the picture borders.

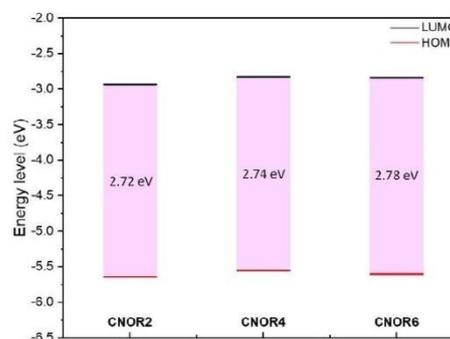


Figure 4. Diagram of HOMO and LUMO energy levels and Energy gap values for CNOR compounds.

Steady-state spectroscopy analysis in solution and thin film

The compounds were analysed using Steady-state spectroscopy analysis in solution and thin film, with variation in solvent and also forcing the formation of aggregates by the addition of antisolvent. All CNOR compounds showed strong absorption bands at around 405 nm in solution, with high molar

absorptivity coefficient (ϵ) of 61000, 77900 and 70100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ for CNOR2, CNOR4 and CNOR6, respectively (Figure S16, Table 2). In dichloromethane (DCM) solution, the emission maxima were observed at around 460 nm, resulting in Stokes shifts of circa 54 nm, and optical band gap of approximately 2.76 eV for CNOR2 and CNOR4, and 2.78 eV for CNOR6, very close to the estimated by cyclic voltammetry analysis (Figure 4 – Energy gaps of 2.72 eV, 2.74 eV and 2.78 eV, respectively).

As one can observe from table 2, when the number of alkoxy chains is increased from 2 to 6, a gradual blue shift in absorption and in the emission bands is noticed. A plausible explanation is that the increase in the number of alkoxy chains promotes torsion of the skeleton through a steric effect, reducing coplanarity between aromatic rings and decreasing conjugation, consequently causing blue shift.^[21] Furthermore, the steric hindrance effect caused by the alkoxy chains has a greater contribution than the electronic effect caused by them, as the additional chains (position 3 and 5) are not in direct

conjugation with the rest of the molecule, which contributes to a greater distortion between the aromatic rings.^[22]

The solvatochromism of the CNOR compounds was investigated in various solvents, including methylcyclohexane (MCH), toluene (TOL), tetrahydrofuran (THF), dichloromethane (DCM), and acetonitrile (ACN), as shown in Figure 5. For CNOR2, a slight red shift in the emission band was detected (Figure 5a), transitioning from 442 nm to 469 nm when the solvent polarity is increased from MCH to ACN, which can suggest that the emission has a local excited (LE) character. Furthermore, in more polar solvents, a slow transformation in the shape of the emission spectra can be observed, shifting from a vibronic pattern characterized by two distinct, well-defined peaks and a shoulder, towards a Gaussian-like peak. This suggests a growing contribution of charge transfer (CT) in the emission of CNOR compounds. The CNOR6 behaviour was similar to that of CNOR2, but the two peaks profile did not change significantly as solvent polarity increased (Figure 5c). The main difference observed was a reduction in the intensity disparity between these peaks. Additionally, the redshift in CNOR6 was less pronounced, changing from 438 nm (MCH) to 457 nm (ACN). CNOR4 also showed a similar behaviour but with a stronger redshift, from 440 nm (MCH) to 470 nm (ACN), as shown in Figure 5b. The higher CT character of CNOR4 may be attributed to its lower symmetry compared with CNOR2 and CNOR6, which are completely symmetric on both sides, favouring the LE character in the emission.

All the compounds displayed notably high Photoluminescence Quantum Yields (PLQYs), with small variations observed depending on the solvent, as summarized in Table 2. The PLQYs of the compounds were highest in toluene (TOL), being 94%, 86%, and 82% for CNOR2, CNOR4, and CNOR6, respectively. Furthermore, regardless of the solvent, a decrease in PLQY is observed in solution with the increase in chains (CNOR2 > CNOR4 > CNOR6) suggesting that in a solution, the higher number of chains favors non-radiative decays.

The photophysical properties in the solid state were also investigated for CNOR compounds in the form of neat thin films and thin films composed of 10% of the respective compounds dispersed in PVK:PBD (60:40) matrix, the results being presented in the Figure 5d. The compounds showed similar behaviour with respect to the less polar solvents, showing a vibronic emission characteristic of local excited state emission, differing only by the small bathochromic shift. Results also demonstrate a direct influence of the number of alkoxy chains and surrounding environment on the PLQY, resulting in the sequence CNOR6 < CNOR4 < CNOR2 for the neat film, and the inverse CNOR2 < CNOR4 < CNOR6 for the 10% mixture. The sequence for the pure film follows the same trend observed in solution, although the reasons differ, given that in the solid state, the chains are immobilized, so that electronic and steric effects must be dominant. Furthermore, for pure film, a large, generalized decrease in PLQY was observed. This may arise from strong molecular aggregation in the solid state and quenching promoted by π -stacking interactions. Thus, despite the use of long chains to mitigate this quenching effect, especially in molecules with a higher number of chains, the

Comp.	Abs. DCM (nm)	Emis. DCM/film* (nm)	ϵ_{max} DCM ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	PLQY solution DCM/TOL (%)	PLQY film Neat/Host* (%)
CNOR2	408 _{max}	462/473	61.0	86/94 (%)	14/51 (%)
CNOR4	407 _{max}	460/469	77.9	84/86 (%)	3/59 (%)
CNOR6	405 _{max}	458/468	70.1	81/82 (%)	4/70 (%)

*CNOR thin films containing 10% of the respective compounds in PVK:PBD (60:40) as HOST.

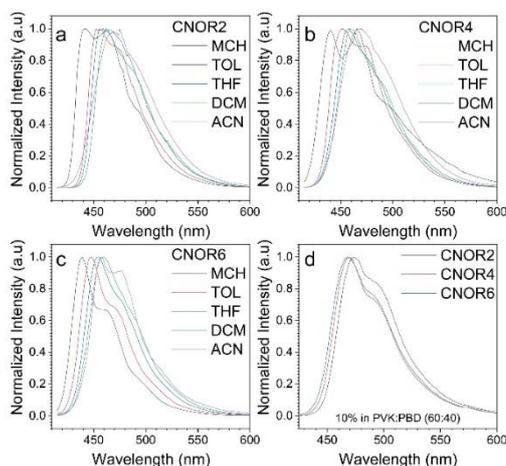


Figure 5. Emission in different solvents for compounds CNOR2 (a), CNOR4 (b), CNOR6 (c) and in films (d) with 10% of the CNOR compounds in PVK:PBD matrix (60:40).

outcome appeared to be the opposite. This observation may support the greater segregation and certain self-organization observed exclusively in products with a higher number of chains (CNOR4 and CNOR6).

On the other hand, quite interestingly, when the molecules are dispersed using the PVK:PBD matrix, there is an opposite sequence, where now the product with the highest number of long alkoxy chains presents higher PLQY values, with 51%, 59% and 70% for CNOR2, CNOR4 and CNOR6, respectively, demonstrating an expressive increase in the luminescent efficiency for the last case. The analysis conducted using PVK:PBD as the host material revealed that when CNOR compounds are diluted, there are fewer interactions between two CNOR molecules. This dilution also prevents π -stacking when compared to the neat films. Furthermore, when comparing the aggregation effects in solution, it is evident that CNOR6 and CNOR4 exhibit a significant highly decrease in photoluminescence due to the formation of aggregates in comparison with CNOR2. Taking this into account, as we shift from pure films (which have a high concentration of aggregates) to films incorporating a host material (resulting in a lower formation of aggregates), the compounds that display the most significant reduction in photoluminescence are those with the highest impact. This demonstrates the benefits of the PVK:PBD being used as a HOST for the OLED applications.

The influence of concentration and aggregation effects on the luminescence of CNOR compounds were also investigated. As depicted in Figure S17, the increase in concentration from 0.01 mM to 0.1 mM led to a rise in emission intensity. At the same time, the concentration increment (from 0.01 until 1.0 mM) promoted a small redshift and a strong decrease in the luminescence intensity. This can be attributed to the formation of intermolecular aggregates, which also led to significant decrease on the emission intensity, a phenomenon known as aggregation-caused quenching (ACQ). Furthermore, the redshift in emission can be attributed to the interaction leading to the formation of excimers.^[23] To explore these hypotheses and investigate the impact of an antisolvent in promoting aggregation and its subsequent influence on luminescence, we conducted experiments using THF/water mixtures at varying proportions (Figure 6 and Figure 7). The results suggest that a substantial formation of aggregates occurred when the water content reached 60% for CNOR2, and only 40% for compounds with more alkoxy chains (CNOR4 and CNOR6). This led to a notable reduction in emission intensity, reaching its minimum value at approximately 80% water content. However, at 90% water content, the emission intensity increased, indicating a positive effect of aggregation on the emission, although the intensity was still much lower than in pure THF (Figure 6a). Moreover, as the water concentration in the medium increased, a noticeable redshift of the emission peak was observed.

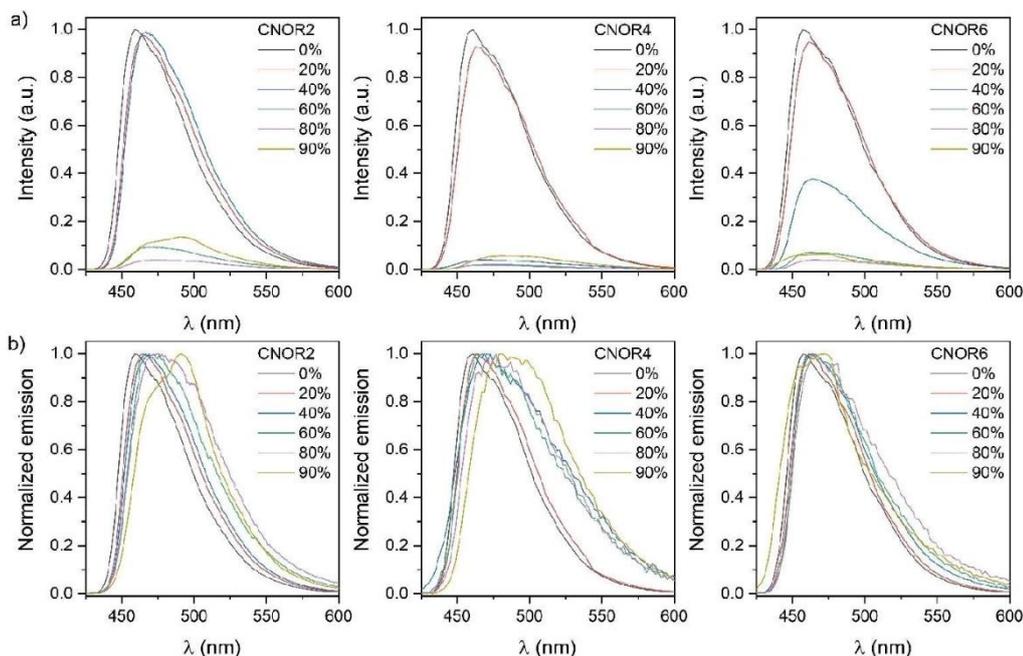


Figure 6. a) Luminescence of CNOR compounds at different water % content in THF solution (0.01 mM), showing the strong emission intensity decrease with aggregation. b) Normalized emission intensity at different water % in THF, evidencing the change in the emission bands.

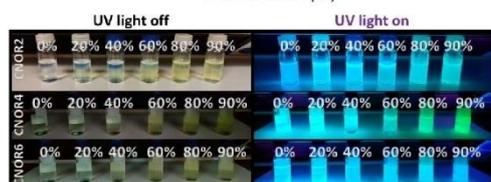
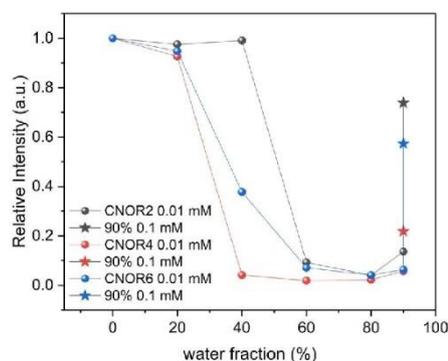


Figure 7. Above, graphical representation of the relative emission intensity varying percentages of water in a 0.01 mM solution of CNOR compounds in THF (ball-shaped) and at 90% water 0.1 mM (star-shaped). Below, photographic images of CNOR2, CNOR4, and CNOR6 in THF/W% illustrate alterations in both colour and emission intensity.

Specifically, for CNOR2, CNOR4, and CNOR6, the emission peaks shifted from 459, 461, and 457 nm (0% water) to 491, 481, and 473 nm (90% water), respectively (refer to Figure 6b), what is in agreement with the observations made by Bing Yang et al.^[29] In Figure 7, it is possible to observe how the increase in the water proportion, and consequently the formation of aggregates, affects the colour of the material in solution (UV light off) and its luminescence (UV light on). This difference is more evident for CNOR2 and CNOR4 than for CNOR6.^[24] The study of concentration dependence in the 90% water/THF solution (Figure S18) reveals a stronger emission response at higher concentrations of the CNOR compound, specifically at 0.1 mM, when compared to 0.01 and 0.001 mM. This can be attributed to the fact that higher concentrations tend to facilitate the formation of more aggregates/excimers. Additionally, a higher redshift is observed at the 0.1 mM concentration for CNOR4, while CNOR2 exhibits almost the same emission position for both 0.01 and 0.1 mM, but both are redshifted in comparison with the 0.001 mM concentration. The concentration dependence in the emission in the MCH solution were also investigated (Figure S19). The emission bands of the compounds in MCH (438 and 462 nm for CNOR2, 438 and 465 nm for CNOR4, 437 and 462 nm for CNOR6) undergo a redshift in their maximum emission as the concentration increases, which also causes the reduction or even disappearance of the band around 438 nm. Besides that, the shoulder at around 490 nm for all compounds seems to have a higher contribution in higher concentrations. At 1.0 mM, the emission band profiles reveal maximum

emissions at 469 nm for CNOR2, 468 nm for CNOR4, and 467 nm for CNOR6, respectively.^[25]

OLED fabrication and characterization

To demonstrate the potential of CNOR derivatives in OLEDs, such devices were developed with the structure ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/10% of CNOR + host (25 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) using PVK:PBD 60:40 (host) and 10% of the CNOR derivatives (guest), with some layers deposited by spin-coating (PEDOT:PSS and the emissive layer) and the others by evaporation.

All compounds presented high luminance, with more than 1500 cd m⁻² for CNOR2 and CNOR4, a bit higher than for CNOR6, which was a maximum of 1430 cd m⁻². Besides, low FWHM of the emission band (around 67 nm) result in green/blue emission with relatively good colour purity (Figure 8 and Table 3 show the compilation of the results). Among the compounds, CNOR2 exhibited the highest External Quantum Efficiency (EQE), with approximately 7.6%, while CNOR4 and CNOR6 showed 6.1% and 4.3%, respectively, and turn on voltages of 3.9 V for CNOR2, 4.0 V for CNOR4 and 3.9 V for CNOR6. This difference in EQEs could be attributed to the increased resistance resulting from the presence of a higher number of aliphatic side groups, which affect the transport properties of carriers and interferes with the intermolecular interactions between the HOST and the emitter.^[26] This contrasts with the PLQY of the film with PVK:PBD matrix, which is higher for CNOR6 (Table 2), because the method of formation of the excited state is different, the first being an excitation by

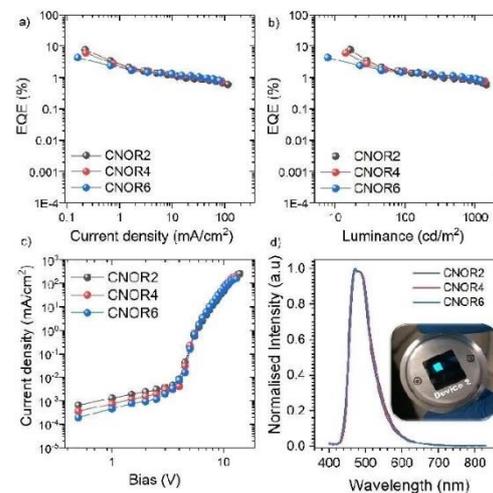


Figure 8. Performance of OLED devices containing CNOR derivatives: a) EQE vs. Luminance. b) EQE vs. Current density. c) Current density vs. Voltage. d) Normalized emission of devices with the electroluminescence of Device 2 containing CNOR4.

Table 3. Compilation of the OLED devices results.

Dev.	Comp.	EQE _{max}	Luminance (cd m ⁻²)	Current efficiency (cd A ⁻¹)	FWHM (nm)	λ _{emiss} (nm)
1	CNOR2	7.6 %	1599	7.38	68	472
2	CNOR4	6.1 %	1684	6.26	67	472
3	CNOR6	4.3 %	1430	4.91	66	470

photons, while in the second it is through transport of opposite charges that must meet in the emitting material forming the exciton, which then decays, emitting light. The CIE graph in Figure S21 shows the distribution of electroluminescent colour of OLED devices for each compound, and in Figure 8d a picture of the working device based on CNOR4.

Many articles discussing derivatives of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole often delve into photophysical studies, suggesting these materials as promising candidates for application in OLED devices. However, practical implementation remains limited. In 2019, Y. Zhou et al.^[26] reported the first OLED assembled with 1,4-di(4-tert-butylphenyl)-2,5-di[4-(2,1,3-benzo thiazole-4-yl)phenyl]pyrrolo[3,2-b]pyrrole (BTZPP), derived from TAPP as an emitter layer. This was demonstrated in a simple device using a 6 wt% solution of the material doped in 4,4',4''-tris (N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA). The device exhibited red emission with a maximum peak at 600 nm, showing a low activation voltage at 3.3 V and an EQE_{max} of 3.4%. In the following year, 2020, H. Wang et al.^[27] described the production of the device prepared by high vacuum thermal evaporation using 1,4-bis[4-(dimethylboryl)phenyl]-2,5-diphenyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DMBPDP) as the emitter layer, both in its pure form and doped in CBP in proportions of 3 wt%, 5 wt%, and 8 wt% of the synthesized material. Devices A (non-doped) and B, C, and D (doped) emitted green light with a maximum wavelength of 518 nm. The activation voltages were around 3.0 V, and the EQE_{max} obtained were 2.04%, 2.66%, 2.83%, and 2.82%, respectively. When comparing the OLEDs produced with CNOR compounds (10 wt%) doped in PVK:PBD (60:40), it is noted that the devices are obtained with higher activation voltage (around 4.0 V) but the EQE_{max} were above 4%, reaching a value of 7.6% with an increase in donor groups. The maximum wavelengths obtained were around 470 nm, producing layers emitting light blue. Thus, it is interesting to note that modifications made to the TAPP structure, in both the donor and acceptor parts, make it possible to produce devices of different colours, rendering it a versatile platform for the application of emitting materials.

Conclusions

Three compounds 2,5-bis(4-cyanophenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives with different quantities of alkoxy chains, were developed and fully characterized. The optical properties were evaluated, and the compounds were applied in OLED as emissive layers using PVK:PBD as HOST

material. The obtention of three devices with EQEs of 7.6%, 6.1% and 4.3% were optimistic for the future development of new derivatives using similar compositions. The impact of varying the number of alkoxy chains on the resulting OLED was investigated, revealing a correlation between the number of alkoxy groups and the overall EQE of the device, with lower EQE for molecules with more alkoxy chains. Furthermore, the compounds presented excellent colour purity with FWHM up to 68 nm, being good candidates as dopants for hyperfluorescent emitters due to their high PLQY and their low FWHM, with little dependence on the number of chains. The XRD and POM show the capacity to keep a hexagonal order organization after fast cooling from isotropic, being another property that can be useful in future applications since the compounds showed thermal stability until 350 °C. The observation of colour change in the aggregated form indicates intermolecular interaction and contributes positively compared with the lower emission obtained between 40% and 80% of water in THF, another property that could be useful in future for new applications. Ultimately, varying the number of chains in the CNOR compounds stabilized a self-assembled crystallization.

Experimental Section

Material and measurements

Catechol (≥ 99%), 4-hydroxyacetanilide (98%), Pyrogallol (≥ 99%), 1-bromododecane (97%) and 2,3-butanedione (97%) were obtained from commercial sources (Acros Organics and Sigma-Aldrich) and used as received. The organic solvents, such as Chloroform (Labsynth), Dichloromethane (Quimidrol), Ethyl Acetate (Quimidrol) and Hexane (Quimidrol), were distilled before use. The remaining reagents and solvents for the synthesis were commercially available and used as received. Infrared spectra were acquired on a Bruker spectrometer, Alpha model, using KBr pellets. NMR Spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 200 MHz or a Varian Unity Inova 300 MHz spectrometers using CDCl₃ or CD₂Cl₂ as solvents. Chemical shifts were expressed in δ units (ppm) with respect to TMS, used as an internal standard. High-resolution mass spectrometry (HRMS) analyses were conducted using a Bruker micrOTOF-QII equipment, employing Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) ionization method, and operating in positive ion mode. Thermal behaviour was initially investigated through a polarized optical microscope Olympus BX53 coupled to a Mettler Toledo FP-82 hot stage and an Olympus DP73 digital camera. Ratification of thermal transitions and determination of the respective enthalpies was conducted through Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements using a DSC Q2000 calorimeter (TA Instruments) equipped with a RCS90 cooling system. The measurements were performed at a heating/cooling rate of 10 °C min⁻¹ and a nitrogen flow of

50 mL min⁻¹. Thermal stability was investigated using Shimadzu equipment with a TGA-50 module, with a heating rate of 10 °C min⁻¹ and a nitrogen flow of 50 mL min⁻¹. X-ray diffraction analysis (XRD) was performed on an X'Pert PRO diffractometer (PANalytical) with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and applied power of 1.2 kVA. Scanning was performed in continuous mode from 2° to 30° (2 θ) angle. The temperature variation was controlled by the TCU2000 – Temperature Control Unit (Anton Paar) and an X'Celerator detector was used to obtain the spectra. The sample preparation involved depositing a small quantity of the compound onto a glass substrate, which was then heated to the isotropic phase and rapidly cooled to room temperature.

Cyclic voltammetry (CV)

The cyclic voltammetry was performed employing a PGSTAT100 AUTOLAB potentiostat and a three electrodes system: work electrode (platinum disc), reference electrode (Ag/AgCl), and counter electrode (platinum wire). Tetrabutylammonium tetrafluoroborate with a concentration of 0.1 M was used as an electrolyte. The CV analysis was performed at the rate of 50 mV s⁻¹ with 1.0 mM of the CNOR compounds and were calibrated against ferrocene/ferrocenium redox couple.

Photophysical analysis

UV-Vis analysis was conducted using an Agilent 8453 spectrophotometer, employing solutions of CNOR compounds ranging from 0.2 mM to 0.01 mM. Steady-state emission spectra in solution were measured using a Camlin Photonics spectrometer fluoroSENS PRO equipped with ATLAS 300 monochromators and Xenon lamp of 450 W. An integrating sphere was used to PLQY measurements, using 1.0 cm path-length photoluminescence cuvettes (Arieika Cells). Photoluminescence spectra were obtained using CNOR solutions of various solvents: methylcyclohexane (MCH), toluene (TOL), dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), and acetonitrile (ACN). The concentrations of the CNOR compounds in the solutions ranged from 0.01 mM to 1.0 mM. The analysis of aggregate formation was conducted using THF and water mixture in varying proportions (0%, 20%, 40%, 60%, 80% and 90% of water in THF), but maintaining the same final CNOR concentration.

Devices fabrication

The devices were fabricated using an indium-tin-oxide (ITO) coated glass substrate with a sheet resistance of 20 $\Omega \text{ m}^{-2}$ and an ITO thickness of 100 nm. For the Hole Injection Layer (HIL) and Hole Transport Layer (HTL), PEDOT:PSS (A14083 from Heraeus) and [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate] was employed. The Electron Transport Layer (ETL) consisted of TPBi [2,2'-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)]. The cathode was composed of lithium fluoride (LiF) and aluminium. The organic semiconductors and aluminium were deposited at a rate of 1 Å s^{-1} , while the LiF layer was deposited at 0.1 Å s^{-1} . All materials were purchased from Sigma Aldrich or Lumtec and underwent purification through temperature-gradient sublimation in a vacuum. The PEDOT:PSS layer was prepared by spin coating the solution onto the ITO-coated glass substrate at 4000 rpm for 45 s, followed by annealing treatment at 120 °C for 15 minutes after deposition. The emissive layers were formed by spin-coating a solution of 95:5 v/v of chloroform and chlorobenzene containing 10% of the CNOR emitter compounds in PVK:PBD (60:40) (HOST) at 4000 rpm for 45 s. The remaining molecules and the cathode layers were thermally evaporated using a Kurt J. Lesker NANO 36TM evaporation system under a 10⁻⁷ mbar vacuum pressure without breaking

the vacuum. The pixel sizes of the devices were 4 mm², 8 mm², and 16 mm². The device characteristics were measured using a 6-inch integrating sphere (Labsphere) connected to a Source Meter Unit and an Ocean Optics USB4000 spectrometer.

Synthesis

Intermediates 4-(dodecyloxy)aniline (1a), 3,4-di(dodecyloxy)aniline (1b) and 3,4,5-tri(dodecyloxy)aniline (1c) were prepared following the procedure described in the literature.^[28] The whole synthetic route, experimental procedure, and analytical characterization as well, are reported in the Supporting Information.

General procedure for the synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles CNOR2, CNOR4 and CNOR6:^[29]

In a 25 mL round-bottom flask equipped with a reflux condenser 2.0 mmol of the arylamine (1a, 1b or 1c), 2.0 mmol of 4-cyanobenzaldehyde (2), 0.2 mmol of TsOH, and a mixture of AcOH/Toluene (2:1, 10/5 mL) as solvent were added. The mixture was heated to 80 °C for 30 minutes under magnetic stirring and argon flow, and then 1.0 mmol of butane-2,3-dione was added dropwise to the reaction. The solution was further stirred for 18 h at 80 °C, without Argon flow. Subsequently, the reaction was cooled to room temperature, and methanol was introduced to promote precipitation. The crude product was isolated by filtration and purified by flash chromatography on silica and using a mixture of Hexane/CHCl₃ as eluent (30/70%). At the end, the product was dissolved in CHCl₃ and precipitated again with MeOH, being collected in pure form by filtration.

2,5-bis(4-cyanophenyl)-1,4-bis(4-dodecyloxyphenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (CNOR2): Bright yellow solid. Yield: 0.505 g (25%). M.p.: 196 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ , ppm: 7.48 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, H-Ar-CN), 7.28 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, H-Ar-CN), 7.17 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, H-Ar-OR), 6.92 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, H-Ar-OR), 6.43 (s, 2H, H-ARN), 3.97 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, -OCH₂-), 1.86-1.73 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 1.52-1.23 (m, 36H, -CH₂-), 0.88 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 158.50, 138.26, 135.80, 134.26, 132.71, 132.50, 128.32, 127.22, 119.61, 115.76, 109.47, 95.75, 69.00, 32.50, 30.25, 30.22, 30.19, 30.17, 29.98, 29.93, 29.84, 26.58, 23.27, 14.45. Q-TOF/MS APPI: m/z for C₅₆H₆₈N₄O₂ [M + H]⁺: Calculate: 829.5415; Found: 829.5401.

2,5-bis(4-cyanophenyl)-1,4-bis[3,4-bis(dodecyloxy)phenyl]-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (CNOR4): Bright green solid. Yield: 0.405 g (20%). M.p.: 114 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ , ppm: 7.49 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, H-Ar-CN), 7.31 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, H-Ar-CN), 6.89 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, H-Ar-OR), 6.77 (m, 4H, H-Ar-OR), 6.45 (s, 2H, H-ARN), 4.00 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, -OCH₂-), 3.82 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, -OCH₂-), 1.81 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 1.69 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 1.52-1.20 (m, 72H, -CH₂-), 0.88 (m, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 150.21, 148.65, 138.29, 135.76, 134.13, 133.00, 132.49, 128.34, 119.58, 118.21, 114.50, 112.20, 109.55, 95.77, 70.06, 69.88, 32.52, 30.29, 30.24, 30.20, 30.03, 29.96, 29.69, 26.67, 26.57, 23.28, 14.46. Q-TOF/MS APPI: m/z for C₈₀H₁₁₆N₄O₄ [M + H]⁺: Calculated: 1197.9069; Found: 1197.9056.

2,5-bis(4-cyanophenyl)-1,4-bis[3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl]-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (CNOR6): Yellow solid. Yield: 0.519 g (26%). M.p.: 91 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ , ppm: 7.51 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, H-Ar-CN), 7.33 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, H-Ar-CN), 6.49 (s, 2H, H-ARN), 6.42 (s, 4H, H-Ar-OR), 3.95 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, -OCH₂-), 3.79 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 8H, -OCH₂-), 1.79-1.63 (m, 12H, -OCH₂CH₂-), 1.53-1.22 (m, 108H, -CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 18H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm: 154.16, 138.23, 137.40, 135.71, 135.04, 133.86, 132.50, 128.42, 119.52, 109.76, 104.74, 96.16, 74.10, 69.74, 32.54, 30.96, 30.37, 30.31, 30.25, 29.99, 29.81, 26.76, 26.66, 23.30,

14.48. Q-TOF/MS APPI: m/z for $C_{104}H_{164}N_4O_6$ [M+H]⁺: Calculated: 1566.2724; Found: 1566.2673.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Finance Code 001. P. P. A. (scholarship holder FAPESC/SC – Brazil), I.H.B., E.W. and H.G. are grateful to INCT-Catálise, INCT/INEO, CNPq, FAPESC, H2020-MSCA-RISE-2017 (OCTA, #778158), CAPES (Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior, Brazil. Finance code #937-20 and #001) and COFECUB (Comité français d'évaluation de la coopération universitaire et scientifique avec le Brésil) (joint project Ph-C 962/20) for support. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios X (LDRX/UFSC) and HRMS analysis in the Laboratório de Biologia Molecular Estrutural (LABIME/UFSC). N.O.D. acknowledge the supporting awards from the Rector of the Silesian University of Technology (32/014/SDU/10-22-14, 04/040/RGJ21/0149). P.D. and N.O.D. acknowledge the Novel organic Guest-Host materials for light-emitting organic transistors NCN project (2018/31/B/ST5/03085). S. G. acknowledge the support of Polish science budget for 2020–2024, as a research project in Diamentowy grant (0025/DIA/2020/49).

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

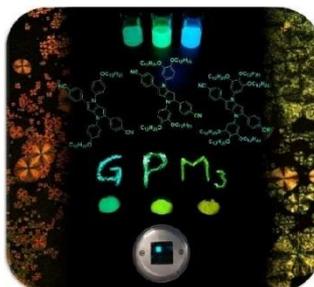
Keywords: 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole · aggregates · donor-acceptor compounds · luminescence · organic light-emitting diodes

- [1] S. Stecko, D. T. Gryko, *JACS Au* **2022**, *2*, 1290–1305.
- [2] a) R. De, S. Sharma, S. Sengupta, S. Kumar Pal, *Chem. Rec.* **2022**, *22*, e202200056; b) C. Kaiyasuan, V. Somjit, B. Boekfa, D. Packwood, P. Chasing, T. Sudyoadsuk, K. Kongpatpanich, V. Promarak, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202117608; c) C. T. Prontera, F. Villani, I. E. Palamà, M. G. Maglione, P. Manini, V. Maiorano, L. Tammaro, *Polym. Adv. Technol.* **2022**, *33*, 1523–1532.
- [3] a) J. H. Lee, J. Huang, C. Chen, Y. Lee, C. Chan, Y. Dzung, P. Tang, C. Chen, C. Adachi, T. Chiu, J. Lee, C. Chen, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2202666; b) W. Yang, J. Miao, F. Hu, Y. Zou, C. Zhong, S. Gong, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2213056; c) C. Zhou, J. Ma, D. Sun, *Trends Food Sci. Technol.* **2023**, *134*, 232–246.
- [4] a) J. G. Kim, Y. Hwang, H. Hwang, J. H. Choi, Y. W. Park, B. K. Ju, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–10; b) T. Nakamura, H. Sasabe, S. Abe, K. Kumada, R. Sugiyama, T. Hanayama, J. Kido, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2023**, *8*, 866–873.
- [5] J. Zhou, D. Wu, J. Li, Y. Miao, J. Huang, H. Wang, *Dyes Pigment.* **2023**, *213*, 111185.
- [6] M. Sheokand, A. Z. Alsaleh, F. D'Souza, R. Misra, *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127*, 2761–2773.
- [7] R. Boddula, S. P. Singh, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 12462–12488.
- [8] Q. Wei, Z. Ge, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1–19.
- [9] S. Madayanad Suresh, L. Zhang, D. Hall, C. Si, G. Ricci, T. Matulaitis, A. M. Z. Slawin, S. Warriner, Y. Olivier, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*.
- [10] a) S. Stecko, D. T. Gryko, *JACS Au* **2022**, *2*, 1290–1305; b) A. Janiga, D. T. Gryko, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3036–3045; c) A. Janiga, D. Bednarska, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2874–2881; d) N. M. Pavan, L. M. Martins, L. C. Augusto, L. C. da Silva-Filho, V. F. Ximenes, *J. Mol. Liq.* **2022**, *365*, 120137.
- [11] a) J. H. Wang, C.-L. Chang, Z. W. Zhang, A. F. M. EL-Mahdy, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5300–5308; b) Z. Peng, X. Feng, B. Tong, D. Chen, J. Shi, J. Zhi, Y. Dong, *Sens. Actuators B* **2016**, *232*, 264–268.
- [12] a) L. Wang, L. Zhang, Y. Chen, M. Liang, S. Xue, *Synth. Met.* **2022**, *291*, 117168; b) C. X. Yao, Y. Zhong, Y. R. Guo, *J. Mol. Struct.* **2023**, *1273*, 134294; c) L. Huang, D. Qing, S. Zhao, X. Wu, K. Yang, X. Ren, X. Zheng, M. Lan, J. Ye, L. Zeng, G. Niu, *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132638.
- [13] S. Xu, Y. Duan, B. Liu, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1–31.
- [14] a) E. Westphal, A. C. Windisch, D. Zambelli Mezalira, H. Gallardo, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202200378; b) A. B. S. Santos, A. M. Manfredi, C. A. M. Salla, G. Farias, E. Giroto, J. Eccher, E. Westphal, S. F. Curcio, T. Cazati, I. Malvestiti, E. H. L. Falcão, I. H. Bechtold, H. Gallardo, *J. Mol. Liq.* **2021**, *321*, 114887.
- [15] a) K. Iakoubovskii, M. Yoshio, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 7443–7446; b) H. Feng, Y. He, W. Yang, S. Wang, Y. Feng, *J. Mol. Struct.* **2023**, *1274*, 134582; c) C. H. Ho, Y. S. Lin, C. C. Hung, Y. C. Chiu, C. C. Kuo, Y. C. Lin, W. C. Chen, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2023**, *5*, 1067–1076; d) J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. Von Seggern, I. H. Bechtold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11935–11943.
- [16] R. Shinar, J. Shinar, *J. Phys. Photonics* **2022**, *4*, 032002.
- [17] a) F. Nunes da Silva, H. Marchi Luciano, C. H. Stadtober, G. Farias, F. Durolo, J. Eccher, I. H. Bechtold, H. Bock, H. Gallardo, A. A. Vieira, *Chem. A Eur. J.* **2023**, *29*, 1–7; b) A. Janiga, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklosa, D. T. Gryko, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 411–415.
- [18] D. O. Balakirev, A. N. Solodukhin, S. M. Peregudova, E. A. Svidchenko, N. M. Surin, Y. V. Fedorov, S. A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov, *Dyes Pigment.* **2022**, *208*, 110777.
- [19] T. Wöhrl, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139–1241.
- [20] N. Godbert, A. Crispini, M. Ghedini, M. Carini, F. Chiaravalloti, A. Ferrise, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 668–679.
- [21] a) S. E. Domínguez, M. Meriläinen, T. Äärälto, P. Damlin, C. Kvarnström, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 7648–7657; b) P. M. Oberhumer, Y.-S. Huang, S. Massip, D. T. James, G. Tu, S. Albert-Seifried, D. Beljonne, J. Cornil, J.-S. Kim, W. T. S. Huck, N. C. Greenham, J. M. Hodgkiss, R. H. Friend, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114901; c) R. S. Bhatta, M. Tsige, D. S. Perry, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2014**, *11*, 2157–2164.
- [22] G. Yang, Y. Tang, X. Li, H. Ågren, Y. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 36875–36885.
- [23] W. Jiang, Y. Shen, Y. Ge, C. Zhou, Y. Wen, H. Liu, H. Liu, S. Zhang, P. Lu, B. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 3367–3373.
- [24] a) Z. Peng, Y. Ji, Z. Huang, B. Tong, J. Shi, Y. Dong, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1175–1183; b) K. Li, Y. Liu, Y. Li, Q. Feng, H. Hou, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7258–7267; c) S. Mondal, A. Panja, D. Halder, P. Bairi, A. K. Nandi, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 13804–13816.
- [25] M. Han, Y. Chen, Y. Xie, F. Zhang, X. Li, A. Huang, Y. Fan, Y. Fan, Y. Gong, Q. Peng, Q. Li, D. Ma, Z. Li, *Cell Reports Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100252.
- [26] Y. Zhou, M. Zhang, J. Ye, H. Liu, K. Wang, Y. Yuan, Y. Q. Du, C. Zhang, C. J. Zheng, X. H. Zhang, *Org. Electron.* **2019**, *65*, 110–115.
- [27] H. Wang, J. Huo, H. Tong, X. Wei, Y. Zhang, Y. Li, S. Chen, H. Shi, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 14208–14218.
- [28] E. Westphal, I. H. Bechtold, H. Gallardo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1319–1328.
- [29] a) A. Janiga, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklosa, D. T. Gryko, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 411–415; b) M. Tasiar, O. Vakuliuk, D. Koga, B. Kozarna, K. Górski, M. Grzybowski, Ł. Kieleśiński, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13529–13543.

Manuscript received: September 26, 2023
 Revised manuscript received: September 28, 2023
 Accepted manuscript online: October 6, 2023
 Version of record online: October 6, 2023

RESEARCH ARTICLE

Three tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives with high PLQY were synthesized and applied in OLEDs, showing low turn-on voltages, intense luminance ($> 1400 \text{ cd m}^{-2}$), narrow electroluminescence spectra, promising EQEs (7.2%, 6.1% and 4.3%). Molecular aggregation and concentration influenced emission's intensity and colour. The chains promoted hexagonal packing under rapid cooling. The material presents potential to future hyperfluorescent applications.



P. P. Abatti, N. O. Decarli, S. Gogoc, Prof. Dr. P. Data, Prof. Dr. I. H. Bechtold, Prof. Dr. E. Westphal, Prof. Dr. H. Gallardo.**

1 – 11

Shedding Light on Highly Emissive 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole Derivatives: Synthesis and Aggregate-Dependent Emission



08/01/2024, 20:11

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 08, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number 5704430276667

License date Jan 08, 2024

Licensed Content
Publisher John Wiley and SonsLicensed Content
Publication CHEMPLUSCHEMLicensed Content
Title Shedding Light on Highly Emissive 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole
Derivatives: Synthesis and Aggregate-Dependent EmissionLicensed Content
Author Priscila Pazini Abatti, Nicolas Oliveira Decarli, Szymon Gogoc, et alLicensed Content
Date Oct 17, 2023Licensed Content
Volume 88Licensed Content
Issue 11Licensed Content
Pages 10

Type of use Dissertation/Thesis

08/01/2024, 20:11

RightsLink Printable License

Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	012024
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is

granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto

- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.

08/01/2024, 20:11

RightsLink Printable License

- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

08/01/2024, 20:11

RightsLink Printable License

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.

REFERENCIAS

1. ZHAO, Yi; LIU, Wenqing; ZHAO, Jiaoyang; WANG, Yasi; ZHENG, Jueting; LIU, Junyang; HONG, Wenjing; TIAN, Zhong-Qun. The fabrication, characterization, and functionalization in molecular electronics. **International Journal of Extreme Manufacturing**, v.4, 2022, 022003.
2. BUGA, Cláudia S.; VIANA, Júlio C. A review on materials and technologies for organic large-area electronics. **Advanced Materials Technologies**, v.6, 2021, 2001016.
3. BALIJAPALLI, Umamahesh; NAGATA, Ryo; YAMADA, Nishiki; NAKANOTANI, Hajime; TANAKA, Masaki; D'ALÉO, Anthony; PLACIDE, Virginie; MAMADA, Masashi; TSUCHIYA, Youichi; ADACHI, Chihaya. Highly efficient near-infrared electrofluorescence from a thermally activated delayed fluorescence molecule. **Angewandte Chemie - International Edition**, v.60, 2021, 8477–8482.
4. CHOW, Philip C. Y.; SOMEYA, Takao. Organic photodetectors for next-generation wearable electronics. **Advanced Materials**, v.32, 2020, 201902045.
5. COROPCEANU, Veaceslav; CHEN, Xian-Kai; WANG, Tonghui; ZHENG, Zilong; BRÉDAS, Jean-Luc. Charge-transfer electronic states in organic solar cells. **Nature Reviews Materials**. v.4, 2019, 689–707.
6. FUKUDA, Kenjiro; YU, Kilho; SOMEYA, Takao. The future of flexible organic solar cells. **Advanced Energy Materials**. v.10, 2020, 2000765.
7. YOSHIDA, Kou; GONG, Junyi; KANIBOLOTSKY, Alexander L.; SKABARA, Peter J.; TURNBULL, Graham A.; SAMUEL, Ifor D. W. Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping. **Nature**, v.621, 2023, 746–752.
8. FRIEDERICH, Pascal; FEDIAI, Artem; KAISER, Simon; KONRAD, Manuel; JUNG, Nicole; WENZEL, Wolfgang. Toward design of novel materials for organic electronics. **Advanced Materials**, v.31, 2019, 1808256.
9. BISOYI, Hari Krishna; LI, Quan. Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics. **Progress in Materials Science**, v.104, 2019, 1–52.
10. LIM, Soon Kit Julian; RAHAMATHULLAH, Rafizah; SARIH, Norazilawati Muhamad; KHAIRUL, Wan M. Tailoring tail-free nematogen of ethynylated-schiff base and its evaluation as solution-processable OLED emitting material. **Journal of Luminescence**, v.201, 2018, 397–401.

11. ECCHER, Juliana; ALMEIDA, Ana Cláudia Batista; CAZATI, Thiago; SEGGERN, Heinz von; BOCK, Harald; BECHTOLD, Ivan H. Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. **Journal of Luminescence**, v.180, 2016, 31–37.
12. WANG, Wei-Chih; YEH, Tien-Tien; LIAU, Wei-Lung; CHEN, Jiun-Tai; HSU, Chain-Shu. Anthradithiophene-based liquid crystal molecules: high carrier mobilities enhanced by rubbed polyimides for the application in organic field-effect transistors. **Organic Electronics**, v.57, 2018, 82–88.
13. MELO, E. B.; ECCHER, J.; APOSTOL, P.; BOCK, H.; BECHTOLD, I. H. Characterization of liquid crystalline phthalocyanines for OFET applications. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.657, 2017, 81–88.
14. HESSE, Holger Christian; WEICKERT, Jonas; AL-HUSSEIN, Mahmoud; DÖSSEL, Lukas; FENG, Xinliang; MÜLLEN, Klaus; SCHMIDT-MENDE, Lukas. Discotic materials for organic solar cells: effects of chemical structure on assembly and performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.94, 2010, 560–567.
15. PENG, Zhe; JI, Yingchun; HUANG, Zihan; TONG, Bin; SHI, Jianbing; DONG, Yuping. A strategy for the molecular design of aggregation-induced emission units further modified by substituents. **Materials Chemistry Frontiers**, v.2, 2018, 1175–1183.
16. ZHOU, Yu; ZHANG, Ming; YE, Jun; LIU, Huan; WANG, Kai; YUAN, Yi; DU, Yan-Qing; ZHANG, Chi; ZHENG, Cai-Jun; ZHANG, Xiao-Hong. Efficient solution-processed red organic light-emitting diode based on an electron-donating building block of pyrrolo[3,2-b]pyrrole. **Organic Electronics**, v.65, 2019, 110–115.
17. WANG, Hongbo; HUO, Jinnan; TONG, Hongbo; WEI, Xuehong; ZHANG, Ying; LI, Yanbo; CHEN, Shuming; SHI, Heping; TANG, Ben Zhong. Synthesis, crystal structure, aggregation-induced emission (AIE) and electroluminescence properties of a novel emitting material based on pyrrolo[3,2-b]pyrrole. **Journal of Materials Chemistry C**, v.8, 2020, 14208–14218.
18. VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. Molecular fluorescence: principles and applications. Wiley-VCH, 2nd ed., 2012, 1-569.
19. LICHTMAN, Jeff W.; CONCHELLO, José-Angel. Fluorescence microscopy. **Nature Methods**, v.2, 2005, 910–919.

20. DATA, Przemyslaw; TAKEDA, Youhei. Recent advancements in and the future of organic emitters: TADF- and RTP-active multifunctional organic materials. **Chemistry - An Asian Journal**, v.14, 2019, 1613–1636.
21. RONCALI, Jean. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. **Chemical Reviews**, v.97, 1997, 173–206.
22. WANG, Zhen; ZHU, Lingyun; SHUAI, Zhigang; WEI, Zhixiang. A- π -D- π -A electron-donating small molecules for solution-processed organic solar cells: a review. **Macromolecular Rapid Communications**, v.38, 2017, 1700470.
23. SÍPOŠ, R.; ŠIMA, J. Jablonski diagram revisited. **Revista Cubana de Física**, v.37, 2020, 125–130.
24. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Liquid crystals. Raleigh, North Carolina: **IUPAC**, 2019. disponível em: <https://iupac.org/materialschemistryedu/computing/liquid-crystals/>. Acesso em: 9 de agosto de 2019.
25. DEMUS, Dietrich; GOODBY, John W.; GRAY, George W.; SPIESS, Hans-Wolfgang; VILL, Volkmar. Handbook of liquid crystals, vol.1: fundamentals. **Wiley-VHC**, 1998, 1–914.
26. CHANDRASEKHAR, S. Liquid crystals. **Cambridge University Press**, 2nd ed., 1992.
27. BARÓN, M.; STEPTO, R. F. T. Definitions of basic terms relating to polymer liquid crystals (IUPAC recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v.74, 2002, 493–509.
28. ANDRIENKO, Denis. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, v.267, 2018, 520–541.
29. DE BOLSTER, M. W. G. Glossary of terms used in bioinorganic chemistry (IUPAC Recommendations 1997). **Pure and Applied Chemistry**, v.69, 1997, 1251–1303.
30. DIERKING, Ingo. Textures of liquid crystals. **Wiley-VHC**, 2003, 1–218.
31. KUMAR, Sandeep. The liquid crystals book series, chemistry of discotic liquid crystals, from monomers to polymers. **CRC Press**, 2016, 1–512.
32. DEMUS, Dietrich; GOODBY, John W.; GRAY, George W.; SPIESS, Hans-Wolfgang; VILL, Volkmar. Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I. **Wiley-VHC**, 1998, 1–490.

33. DEMUS, Dietrich; GOODBY, John W.; GRAY, George W.; SPIESS, Hans-Wolfgang; VILL, Volkmar. Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II. **Wiley-VHC**, 1998, 491–1030.
34. GASPARD, François; HERINO, Roland; MONDON, François. Low field conduction of nematic liquid crystals studied by means of electro dialysis. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.24, 1973, 145–161.
35. PRASAD, S. Krishna; RAO, D. S. Shankar; CHANDRASEKHAR, S.; KUMAR, Sandeep. X-ray studies on the columnar structures of discotic liquid crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.396, 2003, 121–139.
36. BECHTOLD, Ivan H.; ECCHER, Juliana; FARIA, Gregório C.; GALLARDO, Hugo; MOLIN, Fernando; GOBO, Nicholas R. S.; DE OLIVEIRA, Kleber T.; VON SEGGERN, Heinz. New columnar Zn-phthalocyanine designed for electronic applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v.116, 2012, 13554–13560.
37. WESTPHAL, Eduard; WINDISCH, Alana Carolina; MEZALIRA, Daniela Zambelli; GALLARDO, Hugo. Reaching room-temperature mesomorphism through expansion of the triazolotriazine core with alkoxybenzoate units. **European Journal of Organic Chemistry**, 2022, e202200378.
38. BUSHBY, Richard J.; LOZMAN, Owen R. Discotic liquid crystals 25 years on. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.7, 2002, 343–354.
39. TSCHERSKE, Carsten. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly. **Angewandte Chemie - International Edition**. v.52, 2013, 8828–8878.
40. OVALLE, Saúl; WESTPHAL, Eduard.; Gallardo, Hugo. Ionic liquid crystals with 1,2,3-triazole + tolane core and a pendant imidazolium unit: mesophases from one- to three-dimensional molecular organization by the variation of alkoxy chains number and spacer length. **Liquid Crystals**, v.45, 2018, 942–952.
41. KANTH, Priyanka; SINGH, Hemant Kumar; KUMAR, Vijay; SINGH, Sachin Kumar; RAO, D.S. Shankar; PRASAD, S. Krishna; SINGH, Bachcha. Effect of regioisomerism on the self-assembly, photophysical and gelation behavior of aroylhydrazone based polycatenars: synthesis and characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v.289, 2019, 111133.
42. STECKO, Sebastian; GRYKO, Daniel T. Multifunctional heteropentalenes: from synthesis to optoelectronic applications. **JACS Au**, v.2, 2022, 1290–1305.

43. HUANG, Li; QING, Deyan; ZHAO, Shaojing; WU, Xiaoli; YANG, Ke; REN, Xiaojie; ZHENG, Xiuli; LAN, Minhuan; YE, Jun; ZENG, Lintao; NIU, Guangle. Acceptor-donor-acceptor structured deep-red AIE photosensitizer: lysosome-specific targeting, in vivo long-term imaging, and effective photodynamic therapy. **Chemical Engineering Journal**, v.430, 2022, 132638.
44. JANIGA, Anita; GLODKOWSKA-MROWKA, Eliza; STOKLOSA, Tomasz; GRYKO, Daniel T. Synthesis and optical properties of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v.2, 2013, 411–415.
45. SAXER, S.; MARESTIN, C.; MERCIER, R.; DUPUY, J. The multicomponent debus–radziszewski reaction in macromolecular chemistry. **Polymer Chemistry**, v.9, 2018, 1927–1933.
46. JANIGA, Anita; Gryko, Daniel. T. 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole and Its π -expanded analogues. **Chemistry an Asian Journal**, v.9, 2014, 3036–3045.
47. MARTINS, Lucas Michelão; VIEIRA, Samuel de Faria; BALDACIM, Gabriel Baldo; BREGADIOLLI, Bruna Andressa; CARASCHI, José Claudio; BATAGIN-NETO, Augusto; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: an experimental and theoretical approach. **Dyes and Pigments**, v.148, 2018, 81–90.
48. MORE, Vishal G.; NADIMETLA, Dinesh N.; BHOSALE, Sheshanath V. Iodine catalyzed new method for synthesis of tetraester-substituted tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo [3, 2-*b*] pyrroles. **G P Globalize Research Journal of Chemistry**, v.3, 2019, 28–32.
49. TASIOR, Mariusz; KOSZARNA, Beata; YOUNG, David C.; BERNARD, Beata; JACQUEMIN, Denis; GRYKO, Dorota; GRYKO, Daniel T. Fe(iii)-catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies. **Organic Chemistry Frontiers**, v.6, 2019, 2939–2948.
50. TASIOR, Mariusz; VAKULIUK, Olena; KOGA, Daiki; KOSZARNA, Beata; GÓRSKI, Krzysztof; GRZYBOWSKI, Marek; KIELESIŃSKI, Łukasz; KRZESZEWSKI, Maciej; GRYKO, Daniel T. Method for the large-scale synthesis of multifunctional 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 85, 2020, 13529–13543.
51. WU, Jia-Ying; YU, Cheng-Han; WEN, Jung-Jung; CHANG, Chiou-Ling; LEUNG, Man-kit. Pyrrolo-[3,2-*b*]pyrroles for photochromic analysis of halocarbons. **Analytical Chemistry**, v.88, 2016, 1195–1201.

52. BALASUBRAMANYAM, Ram Kumar Canjeevaram; KUMAR, Rajnish; IPPOLITO, Samuel J.; BHARGAVA, Suresh K.; PERIASAMY, Selvakannan R.; NARAYAN, Ramanuj; BASAK, Pratyay. Quadrupolar (A- π -D- π -A) tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles as single molecular resistive memory devices: substituent triggered amphoteric redox performance and electrical bistability. **Journal of Physical Chemistry C**, v.120, 2016, 11313–11323.
53. DOMÍNGUEZ, Rocío; MONTCADA, Núria F.; DE LA CRUZ, Pilar; PALOMARES, Emilio; LANGA, Fernando. Pyrrolo[3,2-b]pyrrole as the central core of the electron donor for solution-processed organic solar cells. **ChemPlusChem**, v.82, 2017, 1096–1104.
54. LI, Kai; LIU, Yuanyuan; LI, Yuanyuan; FENG, Qi; HOU, Hongwei; TANG, Ben Zhong. 2,5-bis(4-alkoxycarbonylphenyl)-1,4-diaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (AAPP) AIEgens: tunable RIR and TICT characteristics and their multifunctional applications. **Chemical Science**, v.8, 2017, 7258–7267.
55. HAWES, C. S.; MILLE, G. M. O.; BYRNE, K.; SCHMITT, W.; GUNNLAUGSSON, T. Tetraarylpyrrolo[3,2-b]pyrroles as versatile and responsive fluorescent linkers in metal-organic frameworks. **Dalton Transactions**, v.47, 2018, 10080–10092.
56. WANG, Jinfeng; Chai, ZHAOFEI; Hong, Li; HAN, Hongwei; LIU, Siwei; LI, Qianqian; FANG, Manman; LI, Zhen. Organic dyes based on tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrroles for photovoltaic and photocatalysis applications with the suppressed electron recombination. **Chemistry - A European Journal**, v.24, 2018, 18032–18042.
57. MA, Yuqing; ZHANG, Yuyang; KONG, Lin; YANG, Jiexiang. Mechanoresponsive material of AIE-active 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole luminophores bearing tetraphenylethylene group with rewritable data storage. **Molecules**, v.23, 2018, 3255.
58. HUANG, Li; QING, Deyan; ZHAO, Shaojing; WU, Xiaoli; YANG, Ke; REN, Xiaojie; ZHENG, Xiuli; LAN, Minhuan; YE, Jun; ZENG, Lintao; NIU, Guangle. Acceptor-donor-acceptor structured deep-red AIE photosensitizer: Lysosome-specific targeting, in vivo long-term imaging, and effective photodynamic therapy. **Chemical Engineering Journal**, v.430, 2022, 132638.
59. WANG, Lei; ZHANG, Lijun; CHEN, Yu; LIANG, Mao; XUE, Song. A- π -D- π -D type 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives as radical photoinitiators for LED photopolymerization. **Synthetic Metals**, v.291, 2022, 117168.

60. KRZESZEWSKI, Maciej; KODAMA, Takuya; ESPINOZA, Eli M.; VULLEV, Valentine I.; KUBO, Takashi; GRYKO, Daniel T. Nonplanar butterfly-shaped π -expanded pyrrolopyrroles. **Chemistry - A European Journal**, v.22, 2016, 16478–16488.
61. JI, Yingchun; PENG, Zhe; TONG, Bin; SHI, Jianbing; ZHI, Junge; DONG, Yuping. Polymorphism-dependent aggregation-induced emission of pyrrolopyrrole-based derivative and its multi-stimuli response behaviors. **Dyes and Pigments**, v.139, 2017, 664–671.
62. IVANOV, Anatoly I.; DEREKA, Bogdan; VAUTHEY, Eric. A simple model of solvent-induced symmetry-breaking charge transfer in excited quadrupolar molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v.146, 2017, 164306.
63. LIU, Huan; YE, Jun; ZHOU, Yu; FU, Lulu; LU, Qinghua; ZHANG, Chi. New pyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives with multiple-acceptor substitution: Efficient fluorescent emission and near-infrared two-photon absorption. **Tetrahedron Letters**, v.58, 2017, 4841–4844.
64. ŁUKASIEWICZ, Łukasz G.; RAMMO, Matt; STARK, Charlie; KRZESZEWSKI, Maciej; JACQUEMIN, Denis; REBANE, Aleksander; GRYKO, Daniel T. Ground- and excited-state symmetry breaking and solvatochromism in centrosymmetric pyrrolo[3,2-b]pyrroles possessing two nitro groups. **ChemPhotoChem**, v.4, 2020, 508–519.
65. KOWALCZYK, P.; TASIOR, M.; OZAKI, S.; KAMADA, K.; GRYKO, D. T. From 2,5-diformyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles to quadrupolar, centrosymmetric two-photon-absorbing A-D-A dyes. **Organic Letters**, v.24, 2022, 2551–2555.
66. POVAZANEC, Frantisek; KOVAC, Iaroslav; SVOBODA, Jozef. Preparation of 2- and 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles from tetrazoles and carboxylic acids. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 45, 1980, 1299–1300.
67. FERREIRA, Marli. Síntese e caracterização de novos cristais líquidos curvados e discóticos. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC. 2016, 1–180.
68. GODBERT, Nicolas; CRISPINI, Alessandra; GHEDINI, Mauro; CARINI, Manuela; CHIARAVALLOTIC, Francesco; FERRISED, Andrea. LCDiXRay: A user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v.47, 2014, 668–679.

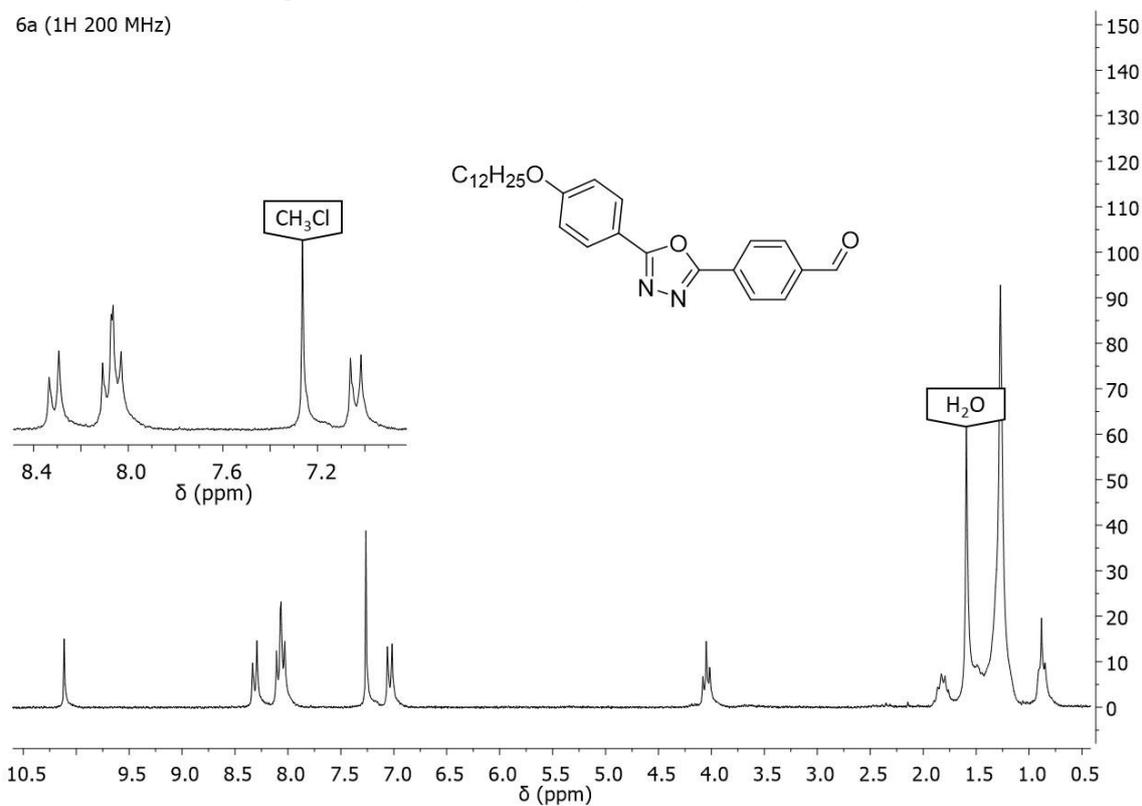
69. CHEN, Yi-Ru; ZHANG, Yong-Yun; YEH, Ming-Che; LUO, Ying-Ting; ONG, Chi Wi. Long-range self-assembly of an electron-deficient hexaazatrinaphthylene with out-of-plane substituents. **ChemPlusChem**, v.85, 2020, 613–618.
70. DOMÍNGUEZ, S. E.; MERILÄINEN, M.; ÄÄRITALO, T.; DAMLIN, P.; KVARNSTRÖM, C. Effect of alkoxy-spacer length and solvent on diluted solutions of cationic isothiuronium polythiophenes. **RSC Advances**, v.7, 2017, 7648–7657.
71. OBERHUMER, Philipp M.; HUANG, Ya-Shih; MASSIP, Sylvain; JAMES, David T.; TU, Guoli; ALBERT-SEIFRIED, Sebastian; BELJONNE, David; CORNIL, Jérôme; KIM, Ji-Seon; HUCK, Wilhelm T. S.; GREENHAM, Neil C.; HODGKISS, Justin M.; FRIEND, Richard H. Tuning the electronic coupling in a low-bandgap donor-acceptor copolymer via the placement of side-chains. **Journal of Chemical Physics**, v.134, 2011, 114901.
72. BHATTA, Ram S.; TSIGE, Mesfin; PERRY, David S. Torsionally-induced blue shift of the band gap in poly(3-hexylthiophene). **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v.11, 2014, 2157–2164.
73. YANG, Guosheng; TANG, Yunyu; Li, XIN; Ågren, Hans; XIE, Yongshu. Efficient solar cells based on porphyrin dyes with flexible chains attached to the auxiliary benzothiadiazole acceptor: suppression of dye aggregation and the effect of distortion. **ACS Applied Matererials Interfaces**, v.9, 2017, 36875–36885.
74. MONDAL, Sanjoy; PANJA, Aditi; HALDER, Debabrata; BAIRI, Partha; NANDI, Arun K. Isomerization-induced excimer formation of pyrene-based acylhydrazone controlled by light- and solvent-sensing aromatic analytes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.125, 2021, 13804–13816.
75. JIANG, Wenzhe; SHEN, Yue; GE, Yunpeng; ZHOU, Changjiang; WEN, Yating; LIU, Haichao; LIU, Hui; ZHANG, Shitong; LU, Ping; YANG, Bing. A single-molecule conformation modulating crystalline polymorph of a physical π - π pyrene dimer: blue and green emissions of a pyrene excimer. **Journal of Materials Chemistry C**, v.8, 2020, 3367–3373.
76. SILVA, Welisson de Pontes; DECARLI, Nicolas Oliveira; ESPÍNDOLA, Leandro; ERFURT, Karol; BLACHA-GRZECHNIK, Agata; PANDER, Piotr; LAPKOWSKI Mieczyslaw; DATA, Przemyslaw. Multifunctional properties of D-A luminophores based on acenaphthopyrido[2,3-b]pyrazine core: photophysics, photochemistry, and

- efficient solution-processed OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v.00, 2023, 1–15.
77. ZHOU, Chenyue; MA, Ji; SUN, Da-Wen. Grouping illuminants by aggregation-induced emission (AIE) mechanisms for designing sensing platforms for food quality and safety inspection. **Trends in Food Science and Technology**, v.134, 2023, 232–246.
78. HAN, Mengmeng; CHEN, Yuwen; XIE, Yujun; ZHANG, Fengyuan; LI, Xiaoning; HUANG, Arui; FAN, Yunhao; FAN, Yuanyuan; GONG, Yanbin; PENG, Qian; LI, Qianqian; MA, Dongge; LI, Zhen. 1.42-Fold enhancement of blue OLED device performance by simply changing alkyl groups on the acridine ring. **Cell Reports Physical Science**, v.1, 2020, 100252.
79. KUMAR, C. Ravi Shankar; JHA, A.; SASTRY, S. Sreehari. Induced crystal G phase of liquid crystalline amide through inter molecular hydrogen bonding. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, 2010, 334–339.
80. SANG, Dayong; YUE, Huaxin; ZHAO, Zhengdong; YANG, Pengtao; TIAN, Juan. Anchimerically assisted selective cleavage of acid-labile aryl alkyl ethers by aluminum triiodide and n, n-dimethylformamide dimethyl acetal. **Journal of Organic Chemistry**, v.85, 2020, 6429–6440.
81. BUTSCHIES, Martin; HAENLE, Johannes Christian; TUSSETSCHLÄGER, Stefan; LASCHAT, Sabine. Liquid crystalline guanidinium phenylalkoxybenzoates: Towards room temperature liquid crystals via bending of the mesogenic core and the use of triflate counter ions. **Liquid Crystals**, v.40, 2013, 52–71.
82. ABATTI, Priscila Pazini; DECARLI, Nicolas Oliveira; GOGOC, Szymon; DATA, Przemyslaw; BECHTOLD, Ivan H.; WESTPHAL, Eduard; GALLARDO, Hugo. Shedding light on highly emissive 1,4-dihydropyrrolo[3,2- b]pyrrole derivatives: synthesis and aggregate-dependent emission. **ChemPlusChem**, 2023, e202300539.

ANEXOS

A1 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

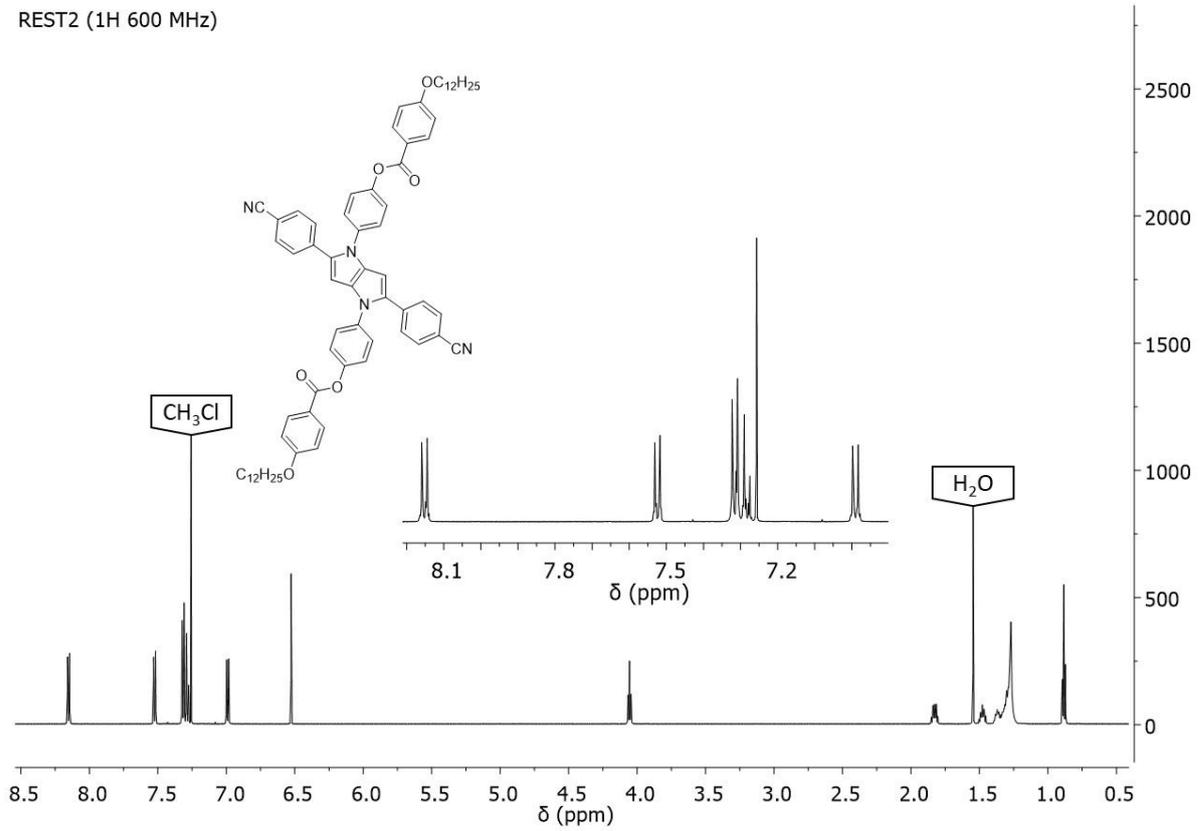
6a (1H 200 MHz)



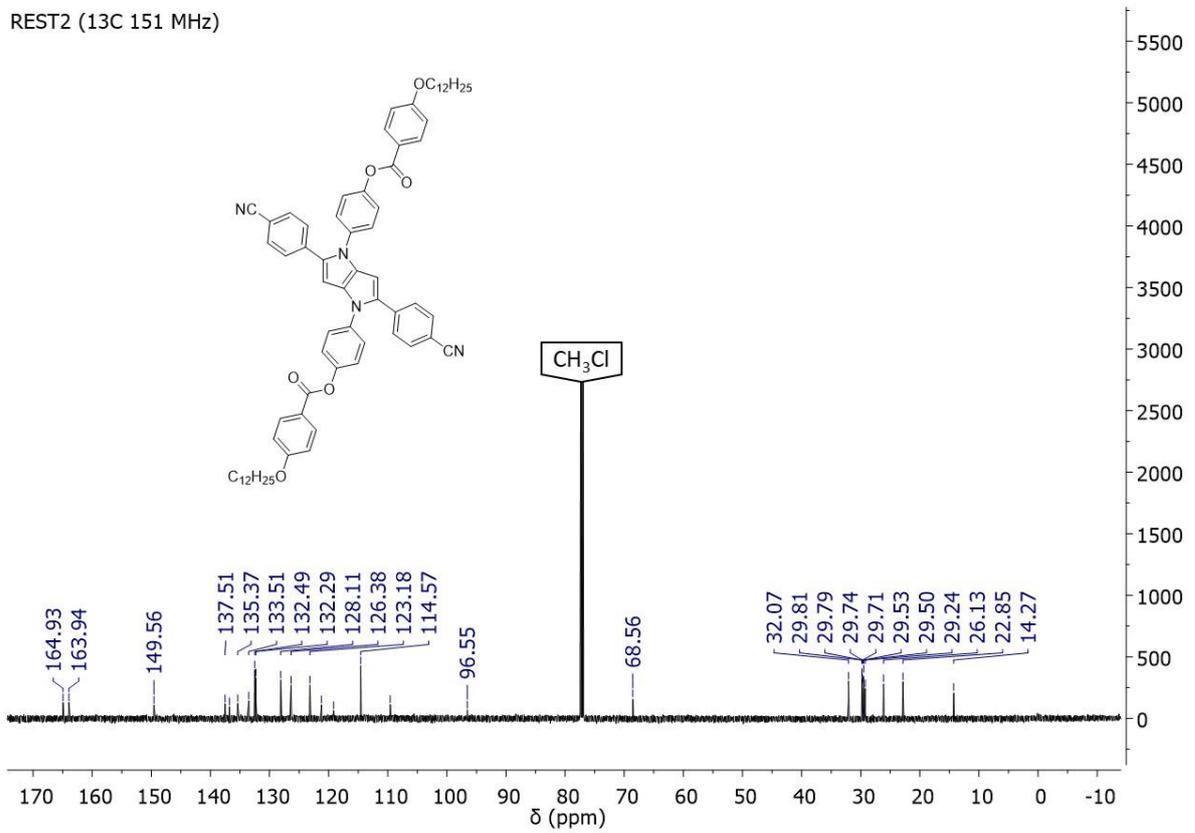
6a (13C 50 MHz)



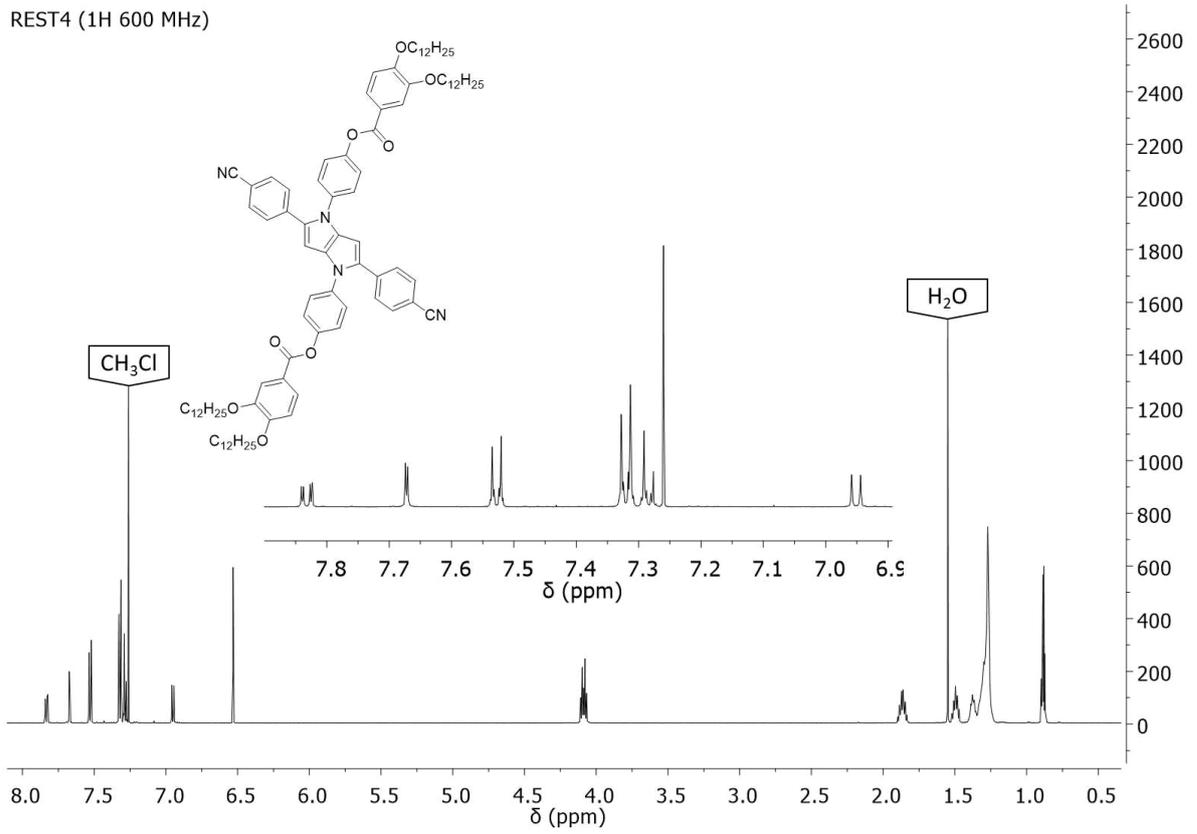
REST2 (1H 600 MHz)



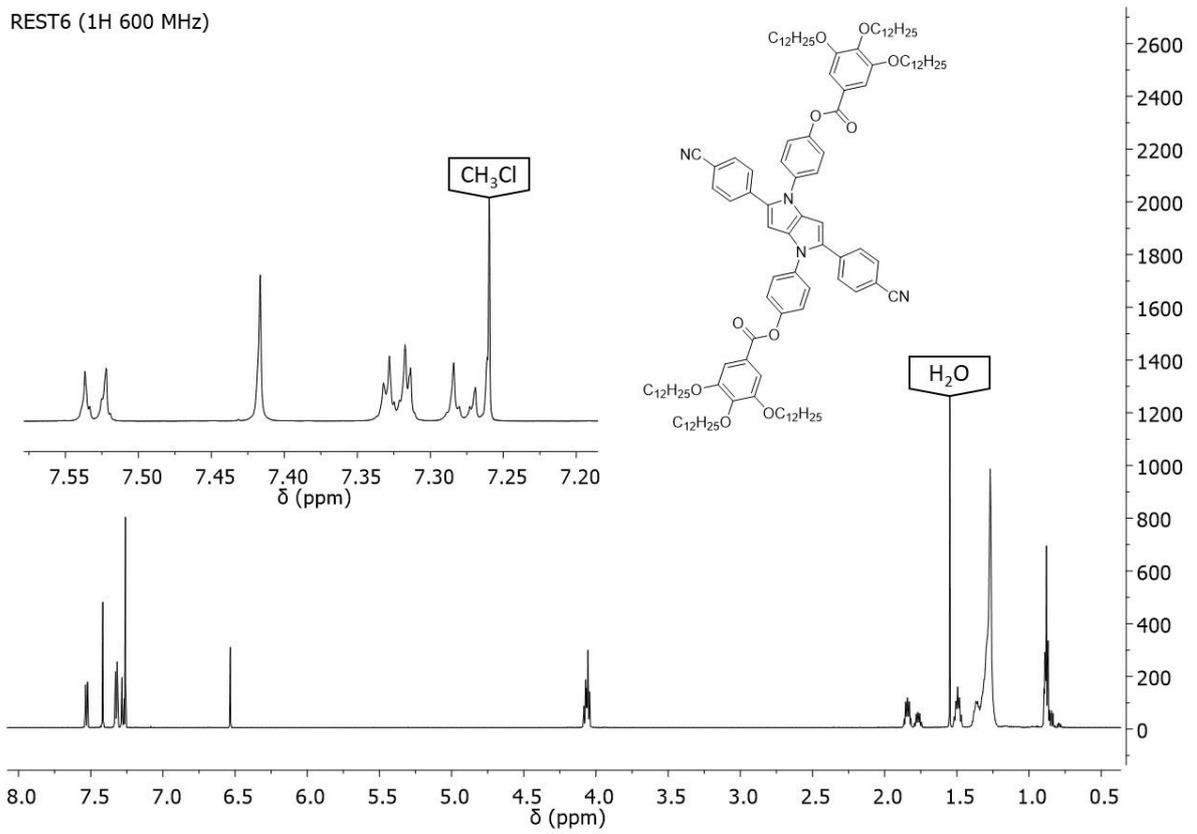
REST2 (13C 151 MHz)



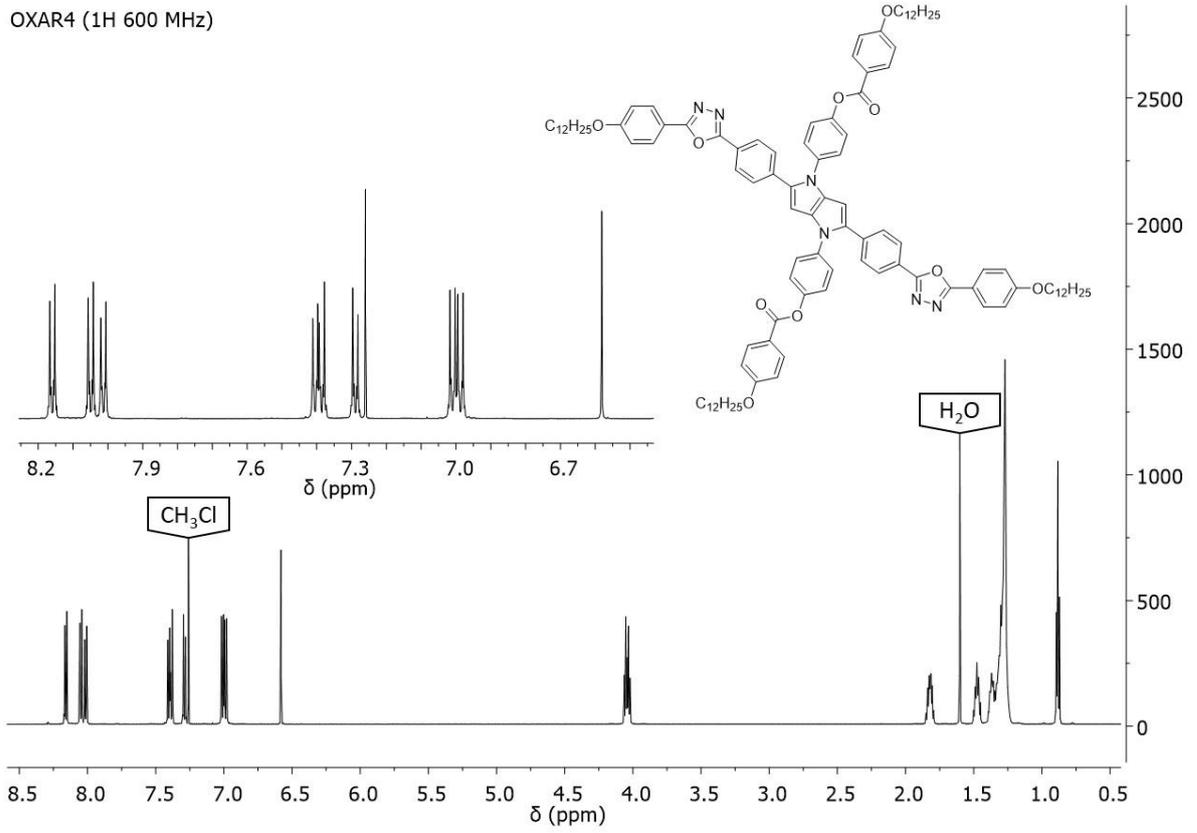
REST4 (1H 600 MHz)



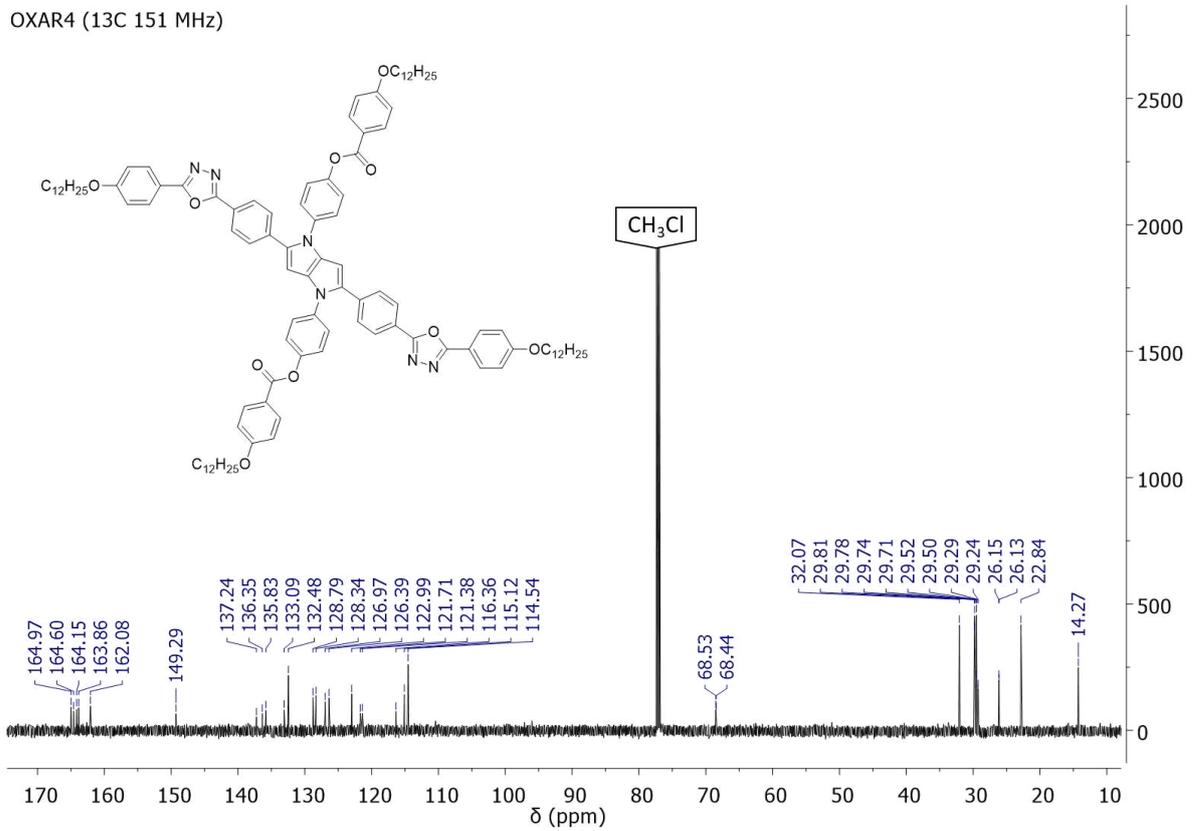
REST6 (1H 600 MHz)

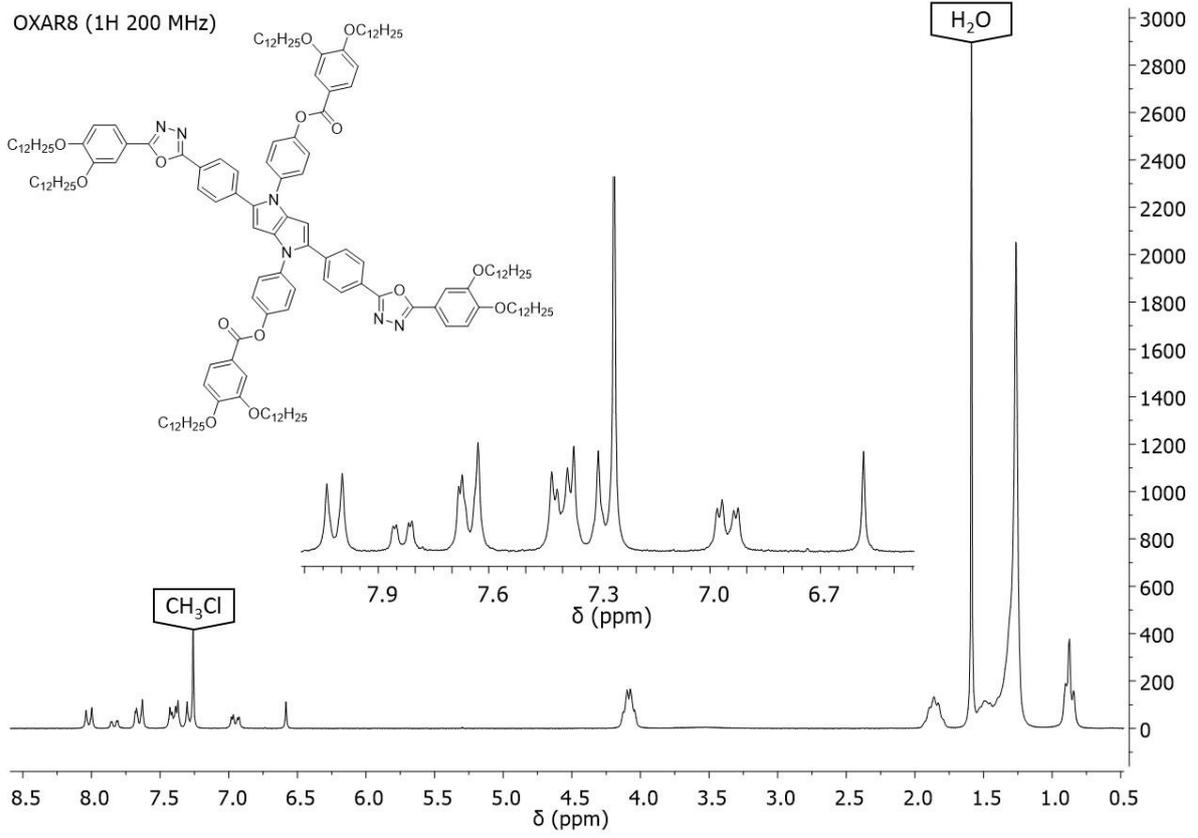


OXAR4 (1H 600 MHz)



OXAR4 (13C 151 MHz)

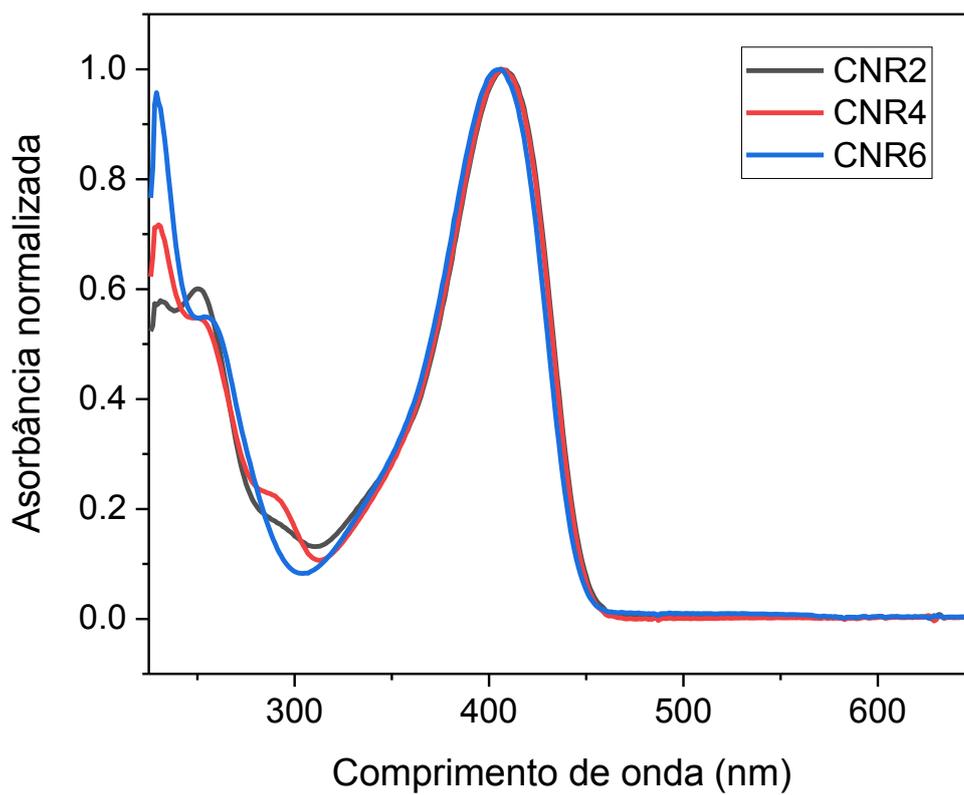




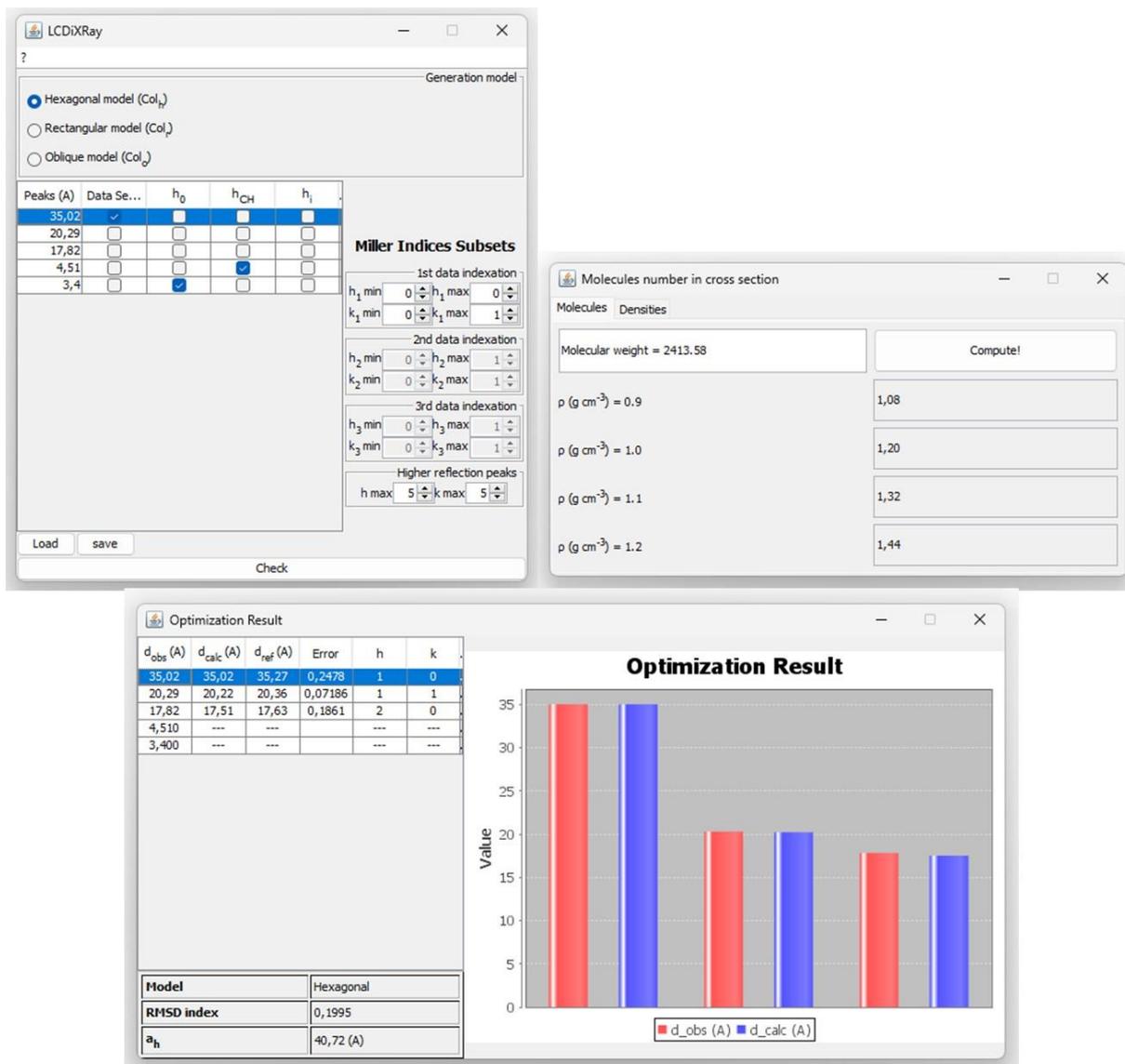
A2 – Aspecto físico dos compostos CNR, REST e OXAR.



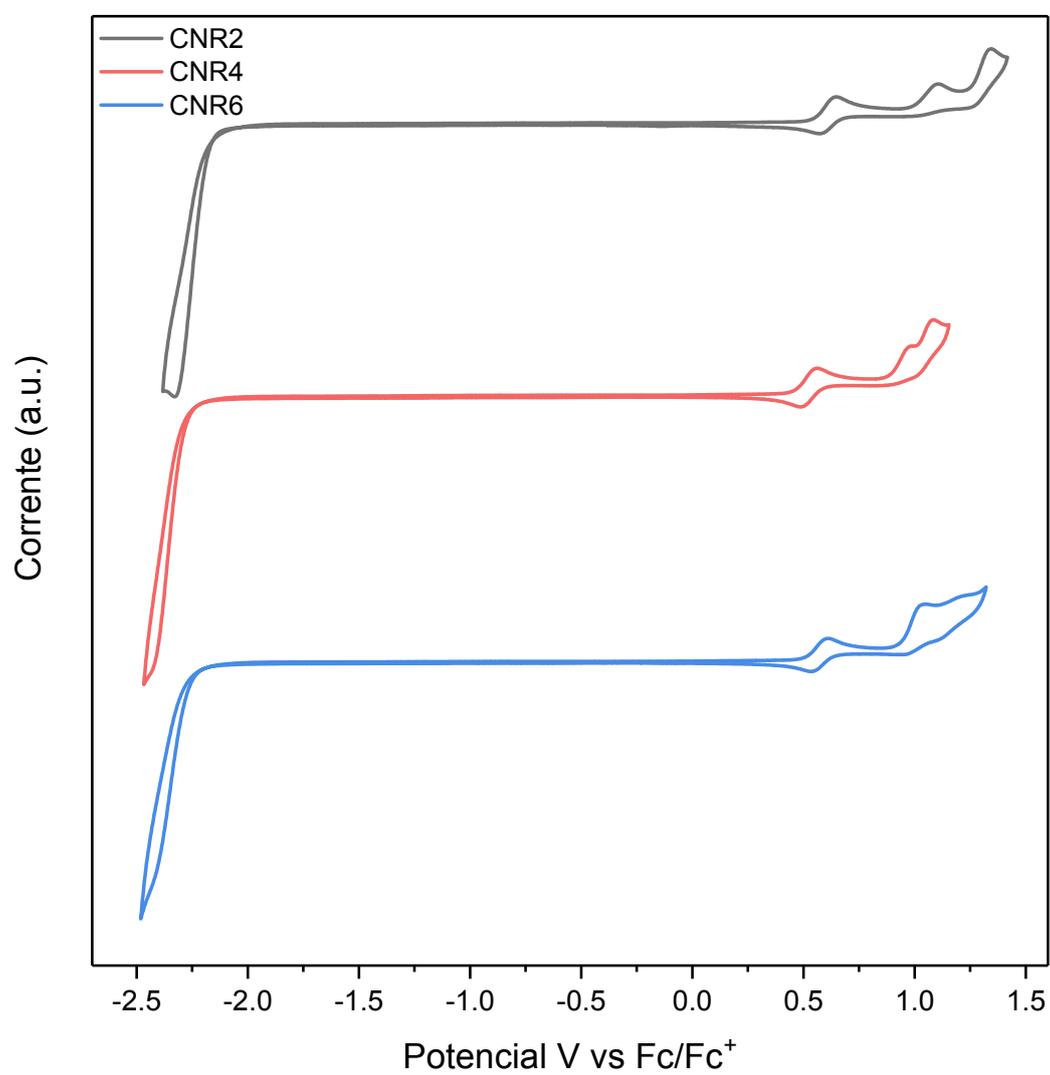
A3 – Espectro de absorção para os compostos CNR.

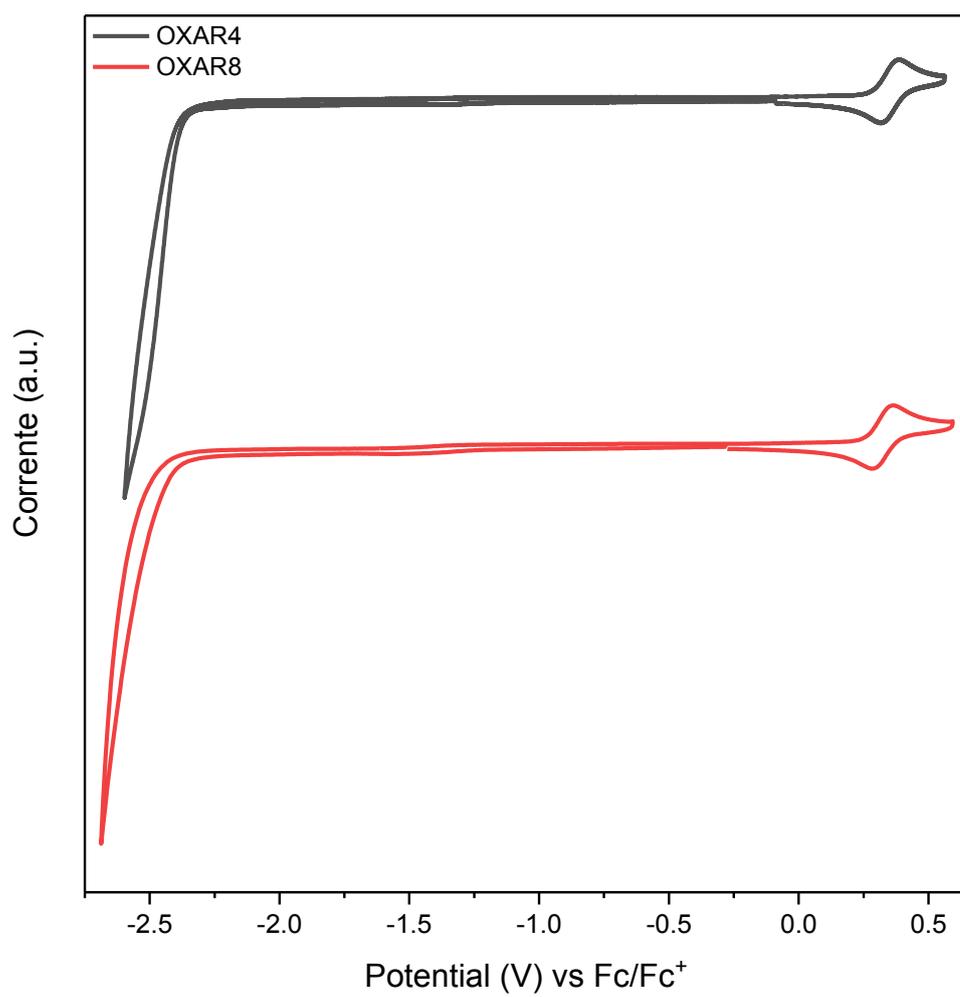
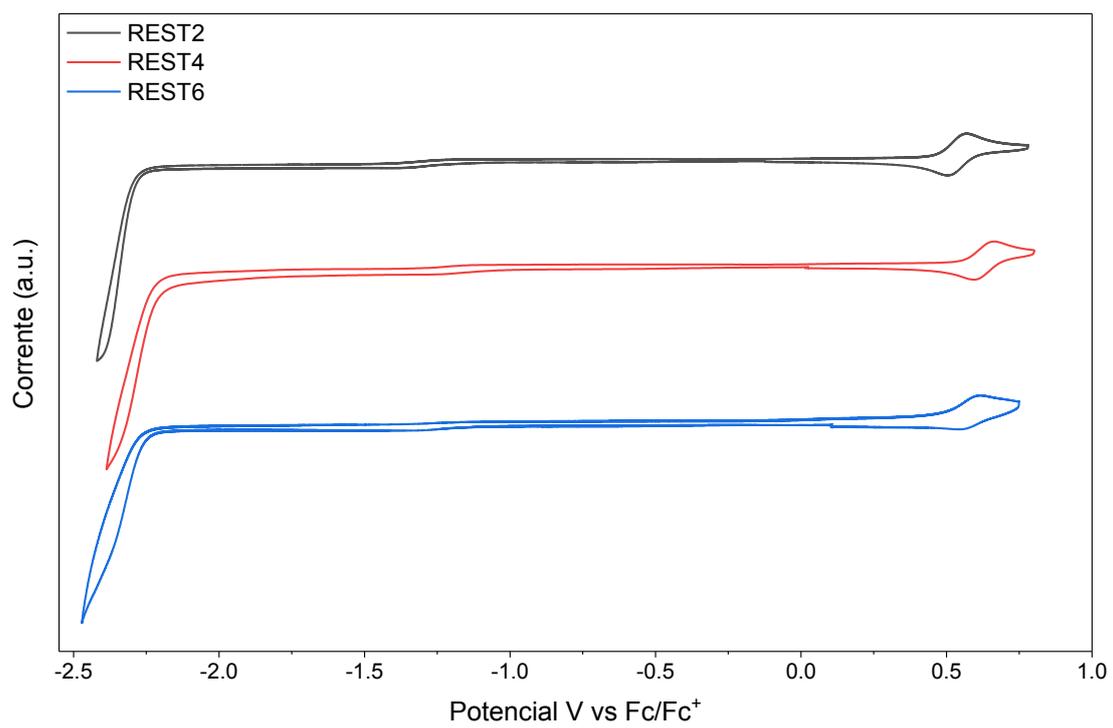


A4 – Dados obtidos no programa LCDiXRay para o cristal líquido OXAR8.



A5 - Voltametria Cíclica (CV)





A6 – Licenças para adaptação das referências nas figuras.

Figura 1 – Referencia ¹⁶

23/01/2024, 21:23

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 23, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5715030441547
License date	Jan 23, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Organic Electronics
Licensed Content Title	Efficient solution-processed red organic light-emitting diode based on an electron-donating building block of pyrrolo[3,2-b]pyrrole
Licensed Content Author	Yu Zhou, Ming Zhang, Jun Ye, Huan Liu, Kai Wang, Yi Yuan, Yan-Qing Du, Chi Zhang, Cai-Jun Zheng, Xiao-Hong Zhang
Licensed Content Date	Feb 1, 2019
Licensed Content Volume	65
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	6
Start Page	110
End Page	115
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

23/01/2024, 21:23

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	17
Portions	Figure 1, Figure 7
Specific Languages	portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never

granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all

value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Figura 6 – Referencia ⁹

28/01/2024, 00:28

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 27, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5717390303603
License date	Jan 27, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Progress in Materials Science
Licensed Content Title	Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics
Licensed Content Author	Hari Krishna Bisoyi,Quan Li
Licensed Content Date	Jul 1, 2019
Licensed Content Volume	104
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	52
Start Page	1
End Page	52
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

28/01/2024, 00:28

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	Figura 6
Portions	Figure 3
Specific Languages	portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never

granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all

value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Figura 8 – Referência ⁴¹

28/01/2024, 00:43

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 27, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5717391239143
License date	Jan 27, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Molecular Liquids
Licensed Content Title	Effect of regioisomerism on the self-assembly, photophysical and gelation behavior of aroylhydrazone based polycatenars: Synthesis and characterization
Licensed Content Author	Priyanka Kanth,Hemant Kumar Singh,Vijay Kumar,Sachin Kumar Singh,D.S. Shankar Rao,S. Krishna Prasad,Bachcha Singh
Licensed Content Date	Sep 1, 2019
Licensed Content Volume	289
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	1
Start Page	111133
End Page	0
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

28/01/2024, 00:43

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	Figure 8
Portions	Scheme 1
Specific Languages	portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never

granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all

value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Esquema 1 e 2 – Referência ⁴⁴

23/01/2024, 21:06

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 23, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5715020933507
License date	Jan 23, 2024
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Asian Journal of Organic Chemistry
Licensed Content Title	Synthesis and Optical Properties of Tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles
Licensed Content Author	Daniel T. Gryko, Tomasz Stoklosa, Eliza Glodkowska-Mrowka, et al
Licensed Content Date	Feb 18, 2013
Licensed Content Volume	2
Licensed Content Issue	5
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis

23/01/2024, 21:06

RightsLink Printable License

Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	2
Portions	Scheme 1 on page 412, SI-1 on page S2.
Specific Languages	portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio
	Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of

having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto

- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.

23/01/2024, 21:06

RightsLink Printable License

- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

5/6

23/01/2024, 21:06

RightsLink Printable License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License](#) (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.

Figura 10 – Referência ⁴⁷

22/01/2024, 18:56

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 22, 2024

This Agreement between Dr. Priscila Pazini Abatti ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5714400486458
License date	Jan 22, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Dyes and Pigments
Licensed Content Title	Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach
Licensed Content Author	Lucas Michelão Martins, Samuel de Faria Vieira, Gabriel Baldo Baldacim, Bruna Andressa Bregadiolli, José Cláudio Caraschi, Augusto Batagin-Neto, Luiz Carlos da Silva-Filho
Licensed Content Date	Jan 1, 2018
Licensed Content Volume	148
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	10
Start Page	81
End Page	90

22/01/2024, 18:56

RightsLink Printable License

Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	3
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.
Institution name	Universidade Federal de Santa Catarina
Expected presentation date	Jan 2024
Order reference number	10
Portions	Scheme 3, Table 3, Figure. 2
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Dr. Priscila Pazini Abatti Rua Torquato Merencio
Publisher Tax ID	Araranguá, other Brazil Attn: Dr. Priscila Pazini Abatti
	GB 494 6272 12

Total 0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from

you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. **Warranties:** Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. **Indemnity:** You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. **No Transfer of License:** This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. **No Amendment Except in Writing:** This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. **Objection to Contrary Terms:** Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. **Revocation:** Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for

a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour

or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

22/01/2024, 18:56

RightsLink Printable License



Figura 13 – Referência ⁴⁹

12/01/2024, 16:21

marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...



This is a License Agreement between Priscila Pazini Abatti ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

Order Date	12-Jan-2024	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1437460-1	Publisher Portion	Royal Society of Chemistry
ISSN	2052-4129		Chart/graph/table/figure

LICENSED CONTENT

Publication Title	Organic Chemistry Frontiers	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Fe(III)-catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-b]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies	Publication Type	e-Journal
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain), Shanghai you ji hua xue yan jiu suo,, Zhongguo hua xue hui (Beijing, China),	Start Page	2939
Date	01/01/2014	End Page	2948
Language	English	Issue	16
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland	Volume	6

REQUEST DETAILS

Portion Type	Chart/graph/table/figure	Distribution	Worldwide
Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested	1	Translation	Other translation needs
Format (select all that apply)	Print	Enter Languages	portuguese
Who Will Republish the Content?	Academic institution	Copies for the Disabled?	No
Duration of Use	Life of current edition	Minor Editing Privileges?	No
Lifetime Unit Quantity	More than 2,000,000	Incidental Promotional Use?	No
Rights Requested	Main product and any product related to main product	Currency	USD

NEW WORK DETAILS

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

Title	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.	Institution Name	Universiade Federal de Santa Catarina
Instructor Name	Priscila Pazini Abatti	Expected Presentation Date	2024-01-15

ADDITIONAL DETAILS

Order Reference Number	N/A	The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Priscila Pazini Abatti
-------------------------------	-----	--	------------------------

REQUESTED CONTENT DETAILS

Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)	2940	Title of the Article / Chapter the Portion Is From	Fe(III)-catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-b]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies
Editor of Portion(s)	Tasior, Mariusz; Koszarna, Beata; Young, David C; Bernard, Beata; Jacquemin, Denis; Gryko, Dorota; Gryko, Daniel T	Author of Portion(s)	Tasior, Mariusz; Koszarna, Beata; Young, David C; Bernard, Beata; Jacquemin, Denis; Gryko, Dorota; Gryko, Daniel T
Volume / Edition	6	Issue, if Republishing an Article From a Serial	16
Page or Page Range of Portion	2939-2948	Publication Date of Portion	2019-01-01

Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) **Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) **Books and Records; Right to Audit.** As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) *Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets)*. For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- o a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- o a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- o a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- o a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) **Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

- i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;
- ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;
- iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;
- iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;
- v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) **Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

- i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

12/01/2024, 16:21 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/15356b85-4909-4600-a520-c9ef4d130da4/9baf8bd7-0593-4813-9497-52c0...

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) Miscellaneous.

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

Last updated October 2022

Figura 14 – Referência ⁴⁹

25/01/2024, 23:31

marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...



This is a License Agreement between Priscila Pazini Abatti ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

Order Date	25-Jan-2024	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1442384-1	Publisher Portion	Royal Society of Chemistry
ISSN	2052-4129		Chart/graph/table/figure

LICENSED CONTENT

Publication Title	Organic Chemistry Frontiers	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Fe(III)-catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-b]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies	Publication Type	e-Journal
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain), Shanghai you ji hua xue yan jiu suo,, Zhongguo hua xue hui (Beijing, China),	Start Page	2939
Date	01/01/2014	End Page	2948
Language	English	Issue	16
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland	Volume	6

REQUEST DETAILS

Portion Type	Chart/graph/table/figure	Distribution	Worldwide
Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested	1	Translation	Other translation needs
Format (select all that apply)	Electronic	Enter Languages	portuguese
Who Will Republish the Content?	Academic institution	Copies for the Disabled?	No
Duration of Use	Life of current edition	Minor Editing Privileges?	Yes
Lifetime Unit Quantity	More than 2,000,000	Incidental Promotional Use?	No
Rights Requested	Main product	Currency	USD

NEW WORK DETAILS

25/01/2024, 23:31 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...

Title	Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas de Derivados de Tetraaril-1,4-Dihidropirrol[3,2-b]pirrol (TAPP) com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.	Institution Name	Universiade Federal de Santa Catarina
Instructor Name	Priscila Pazini Abatti	Expected Presentation Date	2024-01-26

ADDITIONAL DETAILS

Order Reference Number	2942	The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Priscila Pazini Abatti
-------------------------------	------	--	------------------------

REQUESTED CONTENT DETAILS

Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)	page 2942	Title of the Article / Chapter the Portion Is From	Fe(III)-catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-b]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies
Editor of Portion(s)	Tasior, Mariusz; Koszarna, Beata; Young, David C; Bernard, Beata; Jacquemin, Denis; Gryko, Dorota; Gryko, Daniel T	Author of Portion(s)	Tasior, Mariusz; Koszarna, Beata; Young, David C; Bernard, Beata; Jacquemin, Denis; Gryko, Dorota; Gryko, Daniel T
Volume / Edition	6	Issue, if Republishing an Article From a Serial	16
Page or Page Range of Portion	2939-2948	Publication Date of Portion	2019-01-01

Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant

25/01/2024, 23:31 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...
Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the

25/01/2024, 23:31 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...

total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) **Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) **Books and Records; Right to Audit.** As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the

25/01/2024, 23:31 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...

numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) *Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets)*. For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and

instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- o a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- o a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- o a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- o a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery)***. The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

- i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;
- ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;
- iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;
- iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;
- v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet)***. For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

- i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

25/01/2024, 23:31 marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/99051bac-06f7-4969-966e-1956384d389d/83e6a5d4-b654-4c67-8363-6bc...

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) Miscellaneous.

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

Last updated October 2022