

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROGER KAINAN BRAUN

**Síntese e Caracterização Fotofísica de Benzocalcogenodiazolas
Sililadas**

Porto Alegre
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROGER KAINAN BRAUN

**Síntese e Caracterização Fotofísica de Benzocalcogenodiazolas
Sililadas**

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino "Projeto
Tecnológico" do curso de Química
Industrial, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Químico
Industrial

Profa. Dra. Angélica Venturini Moro

Porto Alegre
2018

“Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas.

Muito conhecimento, com que se sintam humildes. ”

(Leonardo Da Vinci)

RESUMO

O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) é largamente aplicado na síntese de compostos luminescentes, tornando como interesse de estudo seus derivados para novas aplicações. A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico contendo o núcleo 2,1,3-benzocalcogenodiazolas pode combinar as características dos compostos orgânicos luminescentes com a estabilidade mecânica e térmica dos materiais inorgânicos. A fim de explorar a química dos núcleos de 2,1,3-benzocalcogenodiazolas para futura aplicação em materiais híbridos, o objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização fotofísica de compostos sililados fluorescentes contendo o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola e 2,1,3-benzosselenodiazola (BSD). A síntese foi realizada tendo como etapa-chave a reação de acoplamento de Sonogashira entre a 2,1,3-benzocalcogenodiazola-dibromada e o alcino contendo o grupo trialcoxilano. A reação com o núcleo BTD levou a um rendimento de 95%, apresentando uma mistura de produto de monoacoplamento e o produto de interesse de di-acoplamento com uma razão de aproximadamente 1:1. Já a reação de Sonogashira com o núcleo BSD não levou a formação do produto de interesse. Estudos fotofísicos mostraram que o composto sintetizado apresenta banda de emissão de fluorescência na região do azul e grandes deslocamentos de Stokes.

Palavras-chave: Benzotiadiazola, benzoselenodiazola, materiais híbridos, luminescência, Sonogashira.

ABSTRACT

The 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) core is widely applied in the luminescent synthesis of compounds, making its derivatives, as a study interest, for new applications. The synthesis of organic-inorganic hybrid materials containing the 2,1,3-benzochalcogenediazoles core can combine the characteristics of the luminescent organic compounds with the mechanical and thermal stability of the inorganic materials. To explore the chemistry of the 2,1,3-benzochalcogenediazoles core for future application in hybrid materials, the objective of this work was the synthesis and photophysical characterization of silylated compounds containing the 2,1,3-benzothiadiazole and 2,1,3-benzoselenodiazole cores. The synthesis was carried out in one-step, after the preparation of the starting materials, by a Sonogashira coupling reaction between the dibromo-2,1,3-benzochalcogenediazoles and the alkyne containing the trialkoxysilane group (PTEOS). The reaction with the BTD core resulted in a mixture of mono-coupling as side product and of bi-coupling, the product of interest, at a ratio of approximately 1:1, in 95% yield. The product of interest from the reaction with the BSD core was not isolated. The photophysical studies also showed that this compound presents bands of emission of fluorescence in the region of the blue and a large Stokes shifts.

Key words: Benzotiadiazola, benzoselenodiazole, hybrid materials, luminescence, Sonogashira

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Benzotiadiazolas sililadas aplicadas na Química de Materiais.....	12
Figura 2. Espectro Eletromagnético.	15
Figura 3. Diagrama de Jablonski simplificado.	17
Figura 4. Núcleo 2,1,3-benzocalcogenodiazola.....	20
Figura 5. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos.	22
Figura 6. Composto MCM-3T em MeCN/água na presença de diversos íons metálicos. (a) luz natural. (b) luz UV. ³⁴	28
Figura 7. RMN de ¹ H do composto 40 em CDCl ₃ (400 MHz).....	39
Figura 8. RMN de ¹³ C do composto 40 em CDCl ₃ (100 MHz).	40
Figura 9. Espectro de UV-Vis do composto 40 em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L ⁻¹].....	41
Figura 10. Espectros de excitação e emissão de fluorescência para o composto 40 em solução, com concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).	43

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos compostos de BTB e silício.....	23
Esquema 2. Síntese de filmes de PMO a partir de um organosilano de BTB. ²⁸	23
Esquema 3. Síntese do composto 8.....	24
Esquema 4. Formação da ligação C-Si catalisada por paládio.	25
Esquema 5. Síntese dos polímeros 13-17.	25
Esquema 6. Síntese da benzotriazolona sililada 20.	26
Esquema 7. Síntese dos materiais híbridos de BTB (MCM-3T).....	26
Esquema 8. Dessulfurização do composto MCM-3T.	27
Esquema 9. Síntese dos compostos nitrados de BTB e BSD.	29
Esquema 10. Síntese dos compostos via reação de amina aromática catalisada por paládio.....	30
Esquema 11. Síntese do composto 30.....	31
Esquema 12. Formação da BTB sililada 31.	32
Esquema 13. a) Preparação das nanopartículas via micela reversa, e b) detecção de impressões digitais latentes.	32
Esquema 14. Síntese da 2,1,3-benzotriazolona.	33
Esquema 15. Bromação da 2,1,3-benzotriazolona.	33
Esquema 16. Síntese da 2,1,3-benzoselenotriazolona.	34
Esquema 17. Bromação da 2,1,3-benzoselenotriazolona.	34
Esquema 18. Síntese do alcino 38.....	34
Esquema 19. Síntese do catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	35
Esquema 20. Ciclo catalítico do acoplamento de Sonogashira.....	36
Esquema 21. Reação simplificada para acoplamento de Glaser.	37
Esquema 22. Tentativa de acoplamento de Sonogashira com BSD.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempos característicos dos processos associados à absorção e a emissão de fótons.....	18
Tabela 2. Otimização do acoplamento de Sonogashira com o BTD-dibromada.	37
Tabela 3. Dados fotofísicos no estado fundamental para composto 40 em diversos solventes.	42
Tabela 4. Dados fotofísicos do estado excitado do composto 40.....	44
Tabela 5. Preços dos reagentes utilizados.....	45
Tabela 6. Custode síntese do composto 33.	46
Tabela 7. Custo de síntese do composto 4.	46
Tabela 8. Custo de síntese do composto 38.	47
Tabela 9. Custo de síntese do composto 40.	47

LISTA DE ABREVIÇÕES

APTES	(3-Aminopropil)trietóxisilano
BTD	Benzotiadiazola
DCM	Diclorometano
DMF	N,N-Dimetilformamida
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ITO	Óxido de índio-titânio
IV	Infravermelho
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLED	Organic Light-Emitting Diode
PMO	Organosílica periódica mesoporosa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SMLM	Microscopia de Localização de Molécula Única
TBAF	Fluoreto de tetrabutílamônio
TEOS	Ortossilicato de Tetraetila
THF	Tetraidrofurano
TMMPS	3-(trietóxisilil)propano-1-tiol
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
NIS	N-iodossuccinimida
IPTEOS	3-(isocianatopropil)trietóxisilano
PPTEOS	[(2-propinilcarbamato)propil] trietóxisilano
TEOS	Tetraetil ortosilicato
BSD	Benzoselenodiazola
LED	Light-Emitting Diode
λ_{abs}	Comprimento de onda de máxima absorção
λ_{em}	Comprimento de onda de máxima emissão
λ_{ex}	Comprimento de onda de máxima excitação
ϵ	Absortividade molar

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVO	13
2.1.	Objetivo Geral	13
2.2.	Objetivos Específicos	13
3.	PROPOSTA TECNOLÓGICA	14
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4.1.	Aspectos Gerais de Fotofísica	14
4.2.	Núcleo 2,1,3-benzocalcogenodiazola	19
4.3.	Benzocalcogenodiazolas Sililadas	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1.	Metodologia Sintética	33
5.1.1.	Síntese dos materiais de partida	33
5.1.2.	Estudo do Acoplamento de Sonogashira	35
6.	ESTUDOS FOTOFÍSICOS	41
7.	ANÁLISE DE CUSTOS	44
8.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	48
9.	PARTE EXPERIMENTAL	49
9.1.	Solventes e Reagentes	49
9.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	49
9.3.	Estudos Fotofísicos	50

9.4. Espectroscopia no Infravermelho.....	50
9.5. Síntese dos materiais de partida derivados da BTB	50
9.5.1. Preparação da 2,1,3-benzotiadiazola (33) ⁴⁴	50
9.5.2. Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (4) ⁴⁵	51
9.5.3. Preparação da 2,1,3-benzoselenodiazola (34) ⁴⁶	52
9.5.4. Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzoselenodiazola (35) ⁴⁷	52
9.5.5. Preparação do [(2-propinilcarbamato)propil] trietóxisilano (38) ⁴⁸	53
9.5.6. Preparação da benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(prop-2-ine-3,1-diil) bis((3-(trietoxisilil)propil)carbamato) (40)	53
A N E X O S	55

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos através do processo sol-gel tem mostrado grande potencial, já que a preparação de materiais inorgânicos organofuncionalizados proporciona a modificação da sílica fazendo assim com que suas características físicas e químicas sejam modificadas e com isso ampliando suas aplicações. Nesse sentido os compostos orgânicos sililados fotoluminescentes possuem um papel crucial na rota para preparação de novos materiais híbridos. A possibilidade da construção destes sistemas híbridos, que possuem características superiores às matrizes puras, surge a partir da inserção do silício em moléculas orgânicas.

Algumas benzotiadiazolas sililadas já foram sintetizadas e aplicadas na Química de Materiais, como em células solares e como corantes fluorescentes para a área forense, na detecção de impressões digitais latentes (Figura 1).

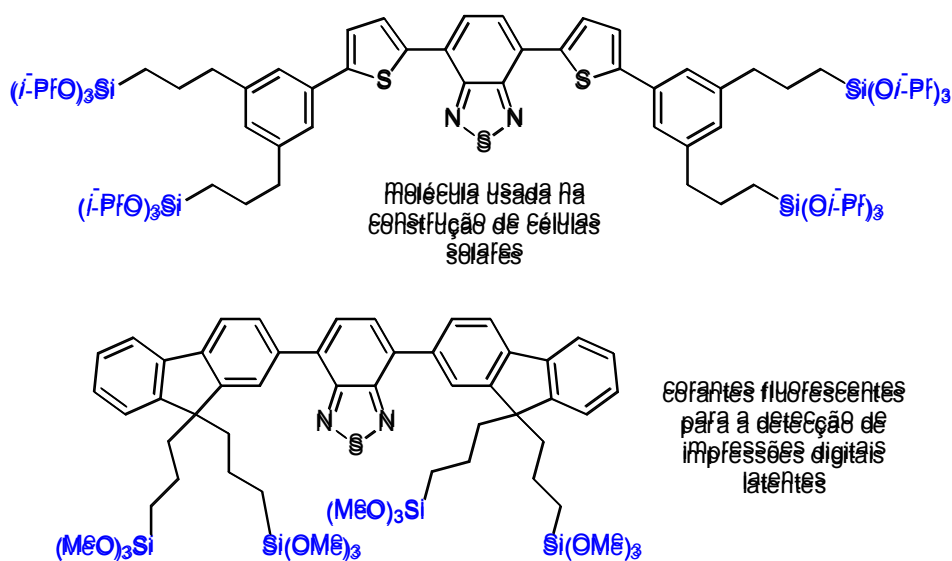


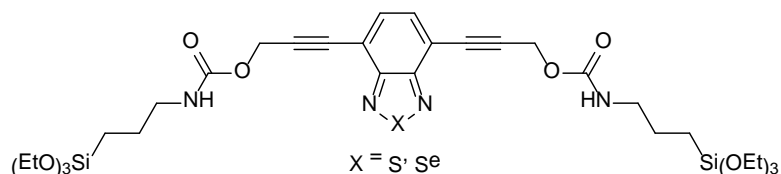
Figura 1. Benzotiadiazolas sililadas aplicadas na Química de Materiais.

Dentro deste contexto, é interessante a síntese e caracterização fotofísica de novas benzotiadiazolas sililadas através de rotas eficientes e de baixo custo, para posterior desenvolvimento de materiais híbridos

2. OBJETIVO

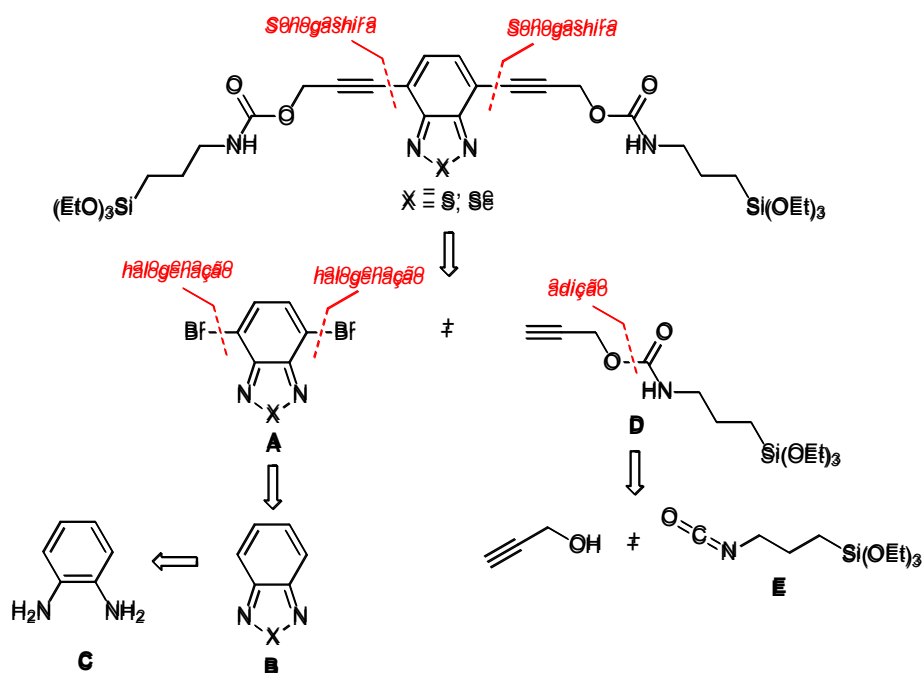
2.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização fotofísica de novos compostos fluorescentes contendo o núcleo benzotiadiazola e benzosselenodiazola funcionalizados com um grupo trietoxissilano.



2.2. Objetivos Específicos

Mais especificamente, o objetivo desse trabalho foi a obtenção da benzotiadiazola e benzosselenodiazola contendo os grupos trietoxissilano, pelo acoplamento de Sonogashira entre o heterociclo dibromado **A** e o alcino **D**. Para tanto, o heterociclo dibromado **A** seria obtido por reação de halogenação e o alcino **D** via reação de adição do álcool propargílico ao isocianato **E**, funcionalizado com o grupo trietoxissilano.



3. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica se caracteriza pela síntese e caracterização de moléculas para sistemas integrados moleculares híbridos obtidos via metodologia sol-gel como plataformas no desenvolvimento de novos materiais. A obtenção de materiais híbridos fotoativos preparados a partir dos derivados sintetizados neste projeto permitirá a obtenção de uma gama de materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes para aplicações como dosímetros químicos, como componentes na confecção de células solares orgânicas, revestimentos fotoativos em superfícies, sensores ópticos, agentes transportadores de elétrons ou utilizados como materiais fotossensíveis para revelação de impressão digital latente.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Aspectos Gerais de Fotofísica

Posterior ao desenvolvimento dos primeiros passos rumo a toda a teoria que envolve a luz, iniciado pelos gregos, até o século II d.C., teve-se um longo período de estagnação para a ciência, retomada apenas no século XVII. Até o início do século XVII a interação da luz com a matéria sempre foi objeto de fascínio da humanidade, mas de pouco entendimento. Acontecimentos ligados à luz sempre foram observados e, desde o mundo antigo, sabemos que a luz se propaga em linha reta, demonstrado por Euclides (325 a.C. a 265 a.C.) em sua obra *Optica*.¹ No final do século XVII, a teoria em volta da luz tinha se desenvolvido muito na ótica geométrica e na fabricação de lentes, torna-se nítido pelo fato que a invenção do telescópio é datada de 1608,² por um fabricante de óculos, e o aprimoramento deste foi feito em 1609 pelo do nobre cientista italiano Galileu Galilei (1564 – 1642). Mas o conhecimento sobre a natureza da luz permanecia um mistério. Finalmente no início do século XVIII, Isaac Newton (1642 – 1727) faz uma descoberta de grande importância para o entendimento da natureza da luz ao concluir que a luz solar era constituída por diversas cores, publicando, em 1704, em sua obra *Opticks* a ideia de que a luz era corpuscular, de modo que conseguiu explicar muitos fenômenos com essa teoria.³ Em 1802 uma série de experimentos conduziram a Thomas Young (1773 – 1829) concluir que a luz se comportava como uma onda, Thomas foi primeiro a introduzir o termo de onda transversal para definir a luz. No fim do século

XIX, Albert Eistein (1879 – 1955) apresentou a noção de dualidade onda-partícula para a luz introduzindo o conceito do fóton de modo que foi possível o entendimento do efeito fotoelétrico.⁴

Hoje em dia sabe-se que a luz é uma onda eletromagnética, ou seja, duas ondas de natureza diferente que oscilam perpendicularmente entre si, uma das ondas é um campo magnético oscilante e a outra um campo elétrico oscilante e que o espectro de radiação eletromagnética é superior as frequências do intervalo da luz visível (400 - 750 nm), caracterizadas por frequências de radiações menos energéticas que estas como, ondas de rádio, e até radiações com frequências muito maiores com é o caso do raio-X (Figura 2).

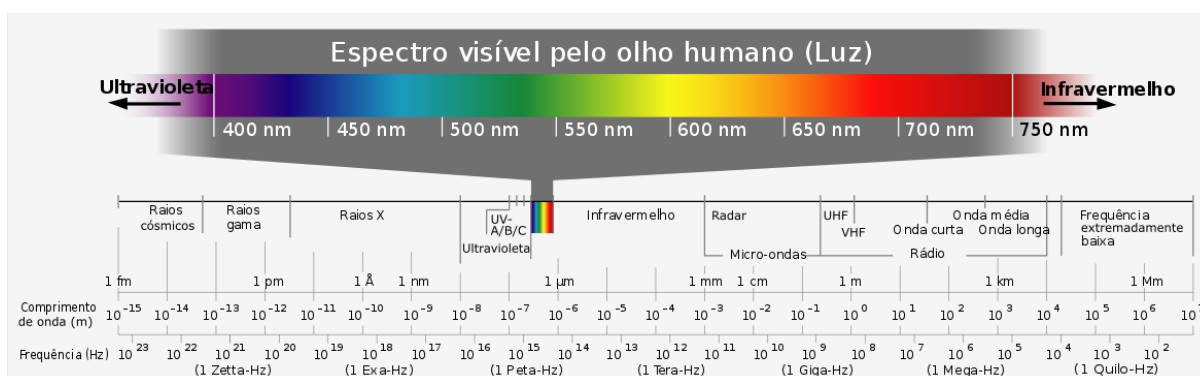


Figura 2. Espectro Eletromagnético.

A incidência de ondas eletromagnéticas sobre a matéria interage de diversas maneiras com a estrutura do material e um efeito muito importante é a emissão de luz por determinados compostos. Em 1888 o termo “*luminescenz*” foi usado pela primeira vez pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann, com intuito de descrever os fenômenos que geram luz não apenas condicionados pelo aumento da temperatura, ou seja, incandescência.⁵

Luminescência é uma emissão de fótons radiativa no retorno de uma espécie eletronicamente excitada ao seu estado fundamental. No estado fundamental, os elétrons ocupam o HOMO (*highest occupied molecular orbital*), quando a energia quantizada necessária é fornecida para a molécula, seus elétrons podem superar a barreira de energia necessária para popularem um nível de maior energia, isto é, o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). As moléculas excitadas podem perder a energia parcialmente de forma radiativa, quando os elétrons vão do estado

excitado de volta para o estado fundamental e esse fenômeno gera a emissão de luz que é chamado de luminescência. A luminescência pode ser classificado conforme a fonte de excitação que caracteriza o tipo de luminescência como: fótons (fotoluminescência), campo elétrico (eletroluminescência) e processo biológico (bioluminescência).⁶ As duas formas que a luminescência se manifesta de acordo com o tempo de duração da emissão de luz é a fluorescência e a fosforescência. Fotoluminescência é o fenômeno no qual uma espécie é excitada pela absorção de um fóton, e esta, perde parte da energia absorvida de forma radiativa resultando na luminescência.

Para descrição dos eventos envolvidos na absorção e na emissão de luz por uma molécula, o diagrama de Jablonski é uma ferramenta muito importante, nomeado desta forma em homenagem a Alexander Jablonski (1898 – 1980) considerado o pai da espectroscopia de fluorescência. Com esta forma de representação, pode-se visualizar melhor os diferentes estados eletrônicos, rotacionais e vibracionais além do estado fundamental e avaliar os possíveis processos quânticos como: absorção de fóton, conversão interna, cruzamento intersistemas, fosforescência e fluorescência. Pode-se avaliar, também, as interações de supressão, energia de transferência e interação com o solvente.¹⁰

A energia térmica proporcionada à temperatura ambiente não é suficiente para conferir uma quantidade significativa de estados vibracionais excitados, por isso a absorção de fótons ocorre por moléculas de energia vibracional mais baixa. De acordo com o princípio de Frank-Condon as transições entre diferentes estados eletrônicos são em uma ordem de tempo muito pequena (10^{-15} segundos) para que haja o deslocamento do núcleo, devido sua inércia; são transições instantâneas, por isso as transições são representadas na forma de linhas verticais nos diagramas, já as transições representadas de forma ondulada representam transições não radiativas entre estados eletrônicos ou vibracionais (Figura 3).

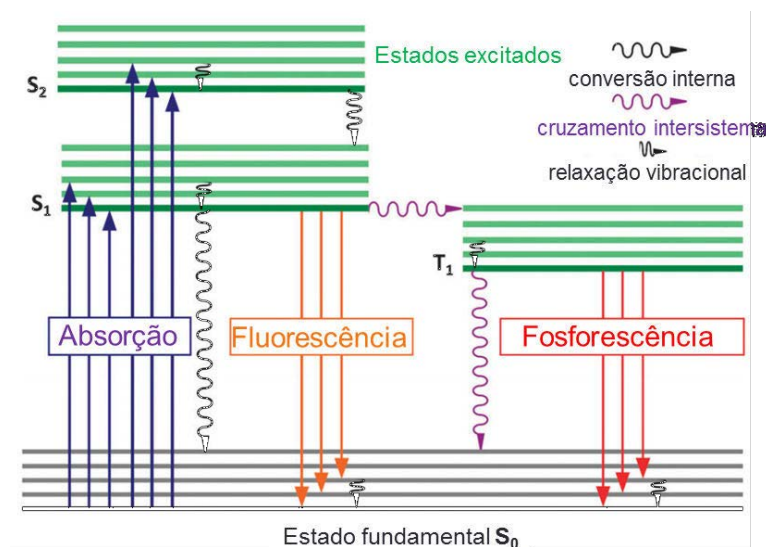


Figura 3. Diagrama de Jablonski simplificado.

O estado fundamental singleto é chamado de S_0 e os estados excitados são representados por S_n com $n= 1, 2, 3$ etc. Uma molécula apresenta um estado singleto quando não apresenta nenhum spin desemparelhado, mesmo em orbitais diferentes. Moléculas que apresentam spin desemparelhados possuem propriedades magnéticas, e sob um campo magnético, se dividem em três subestados, esses estados são chamados como tripletos e são representados como T_n em que “T” indica que existe três possibilidades de orientação de spin a partir de dois elétrons desemparelhados.⁷ A energia do fóton absorvido determina qual estado excitado os elétrons iram atingir.

A conversão interna é um fenômeno sem caráter luminescente, isto é, não radiativa, e tem seu decaimento de energia caracterizado por uma transição entre dois estados de mesma multiplicidade de spin, em direção ao estado de menor energia e ocorre em um tempo entre 10^{-10} segundos.²

O cruzamento intersistemas é uma transição não radiativa entra dois níveis vibracionais de mesma energia que pertencem a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades. Por exemplo, uma molécula no estado S_1 pode fazer uma mudança de estado para o primeiro estado tripleto, T_1 . Normalmente moléculas que possuem átomos metálicos em sua estrutura facilitam o cruzamento intersistemas, pois aumentam o acoplamento spin-orbita.^{2,3}

A fluorescência é a emissão de luz derivada de um estado excitado singleto em que o elétron excitado não muda a orientação do seu spin, continuando desemparelhado, com isso o retorno deste ao estado fundamental é permitido e

acontece de forma muito rápida via emissão de um fóton; a taxa de emissão é típica da ordem de nanossegundos.^{2,3}

A fosforescência é a emissão de luz derivada de um estado excitado tripleto em que o elétron no nível excitado muda o seu spin conferindo um emparelhamento com o elétron que era seu par e permaneceu no estado fundamental, caracterizando uma transição para o estado fundamental proibida, segundo a regra de Hund, e as taxas de emissão de luz são muito mais lentas, pertencendo ao intervalo de tempo milissegundos a segundos.^{2,8}

Tabela 1. Tempos característicos dos processos associados à absorção e a emissão de fótons.

<i>Processo</i>	<i>Tempo característico (segundos)</i>
Absorção	10^{-15}
Relaxação vibracional	10^{-12} - 10^{-10}
Tempo de vida do estado excitado S1	10^{-10} - 10^{-7}
Cruzamento intersistema	10^{-10} - 10^{-8}
Conversão interna	10^{-11} - 10^{-9}
Tempo de vida do estado excitado T1	10^{-6} - 10^0

Como a luminescência ocorre, de forma geral, a partir dos estados excitados (S_1 e T_1) e as moléculas excitadas perdem energia parcialmente de forma não radiativa por relaxação vibracional, conversões internas e conversões intersistemas, a emissão de luz tem uma energia menor que a energia do fóton absorvido, assim, a emissão sempre apresentará um comprimento de onda maior do que o absorvido, essa diferença de comprimentos de onda é chamada de Deslocamento de Stokes. Como o estado T_1 , em geral, tem menor energia que o S_1 , a fosforescência geralmente ocorre com menores frequências comparado a fluorescência, que possui deslocamentos de Stokes maiores.⁹

Um efeito relevante na emissão de luz por fluoróforos é a natureza do solvente, a polaridade deste e o meio gerado por ele podem resultar em efeitos importantes, inclusive o efeito da polaridade do solvente foi a origem do deslocamento de Stokes. O solvatocromismo é observado quando os espectros, de absorção e emissão, de um composto são alterados conforme a polaridade do

solvente. Um desvio para o vermelho, também chamado de desvio batocrômico, refere-se a um solvatocromismo positivo e um desvio para o azul, também chamado de desvio hipsocrômico, refere-se a um solvatocromismo negativo.

A estabilização do estado excitado pelos sítios polares dos solventes resulta em emissões com energias mais baixas, por consequência com maiores comprimentos de onda, este efeito de estabilização pode ser observado no diagrama de Jablonski, e a medida que a polaridade do solvente aumenta este efeito torna-se maior.

Pode-se considerar que a absorção de luz ocorre instantaneamente, impossibilitando a movimentação do fluoróforo ou do solvente, por isso, os espectros de absorção são menos sensíveis a polaridade do solvente porque a molécula está exposta ao mesmo ambiente nos estados fundamental e excitado. Já o espectro de emissão do fluoróforo é mais sensível devido a molécula excitada estar exposta ao ambiente relaxado, que contém as moléculas do solvente orientadas em torno do momento de dipolo do estado excitado.

Somente algumas substâncias das classes de compostos inorgânicos, orgânicos e híbridos orgânico-inorgânico demonstram características luminescentes. Para que o fenômeno de fotoluminescência, ou seja, emissão de fótons por um composto ao ser exposto a uma radiação seja observado em moléculas orgânicas, algumas características na estrutura molecular são necessárias, como: rigidez estrutural e estruturas planas para que não possuam muitos níveis vibracionais; ligações π conjugadas e heteroátomos, as quais, o aparecimento normalmente está associado a presença de estruturas aromáticas e também a anéis condensados.¹⁰

4.2. Núcleo 2,1,3-benzocalcogenodiazola

Dentre os inúmeros grupos de compostos orgânicos com características luminescentes, um heterocíclo que vem recentemente sendo aplicado com bastante sucesso e se mostrando bastante versátil em diversas áreas de aplicação de luz é o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (Figura 4). A BTB têm sido amplamente utilizada na síntese de materiais fluorescentes,¹¹ bactericidas,¹² herbicidas,¹³ fungicidas,¹⁴ havendo também relatos de derivados sendo utilizados como agentes anti-HIV.¹⁵ Por outro lado, o núcleo 2,1,3-benzoselenodiazola (BSD) tem sido menos estudado e possui aplicações mais restritas.

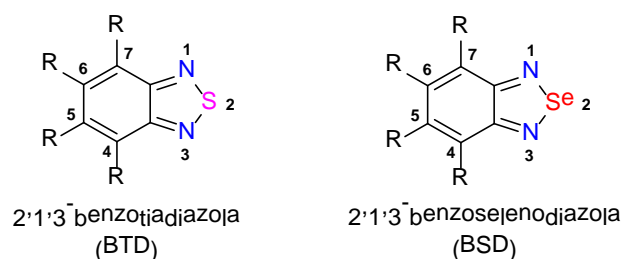


Figura 4. Núcleo 2,1,3-benzocalcogenodiazola.

No campo da fotoluminescência a BTD possui características que são muito importantes para a interação orgânica molecular com a luz: possui alto potencial de redução e afinidade eletrônica em que moléculas derivadas geralmente são fluoróforos eficientes,¹⁶ já que são facilmente excitados através da interação com a luz visível; possui grandes deslocamentos de Stokes;¹⁷ apresenta forte caráter retirador de elétrons, possibilitando estruturas que são boas candidatas para transportar elétrons em diodos orgânicos (LED),¹⁸ e também unidadesceptoras de elétrons em materiais condutores;¹⁹ possui forte deslocamento de carga eletrônica, uma polarização, no sentido do anel tiadiazola que faz com que os materiais com BTD tenham estruturas cristalinas organizadas.²⁰

Por permitir a possibilidade de formação de inúmeros derivados, já que este heterocíclico pode sofrer substituições em qualquer uma das posições do anel aromático, os derivados do heterocíclico BTD também se tornam um importante alvo de estudo, já que para cada diferente substituição ou inserção de um novo grupo a este heterocíclico, todas suas propriedades de luminescência podem ser alteradas.²¹ Características importantes de uma estrutura molecular (fluoróforo) como os derivados de BTD mencionadas acima são: o tempo de vida de fluorescência, ou seja, o tempo disponível para a molécula difundir-se no meio ou interagir com este e apresentar a sua emissão e o rendimento quântico, isto é, a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Em outras palavras, podemos definir como a eficiência de emissão de um dado fluoróforo. Moléculas com grande rendimento quântico, máximo de 1, mostram uma emissão visivelmente forte. Os valores de rendimento quântico podem assumir valores de modo que $0 \leq \Phi \leq 1$, pois sabe-se que a energia de emissão é menor que a energia de absorção, fenômeno observado pela primeira vez por Sir George G. Stokes (1819 – 1903).^{22,23}

Em outras palavras, o rendimento quântico mostra a probabilidade de um estado excitado ser desativado por fluorescência do que por mecanismos não radioativos. Tipicamente, fenômenos não radioativos dependem de diversos fatores como a natureza da estrutura da molécula, especificamente, da flexibilidade e da rigidez, e do *gap* (ΔE) entre os estados excitados (S_1 e T_1) e o estado fundamental.

No geral, moléculas com grandes graus de liberdade de flexibilidade tendem ter uma diminuição de fluorescência devido a um aumento da probabilidade de colisão conformacional, logo, quanto mais rígido a estrutura de uma molécula, maior será seu rendimento quântico.

Dentro desse contexto, o núcleo benzocalcogenodiazola pode ser empregado na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, já que fluoróforos podem ser incorporados em diversas matrizes inorgânicas.²⁴ Através da metodologia sol-gel, materiais organofuncionalizados são sintetizados através de reações de policondensação de alcóxidos de silício, de forma mais específica, ocorre a transformação do grupo alcóxido de silício ($Si-OR$) em espécies silanóis ($Si-OH$) e posteriormente em grupos siloxanos ($Si-O-Si$) por reações de condensação. Estas reações, por serem lentas, possibilitam diversas modificações no processo com interesse de modular as características finas dos materiais, a partir de diferentes interações entre a porção orgânica e inorgânica (Figura 5).²⁵ Essas interações podem ser constituídas das mais diversas magnitudes, por exemplo, interações fracas como interações de Van der Waals, interações intermediárias como ligações de hidrogênio, ou fortes como ligações covalentes e interações iônicas.

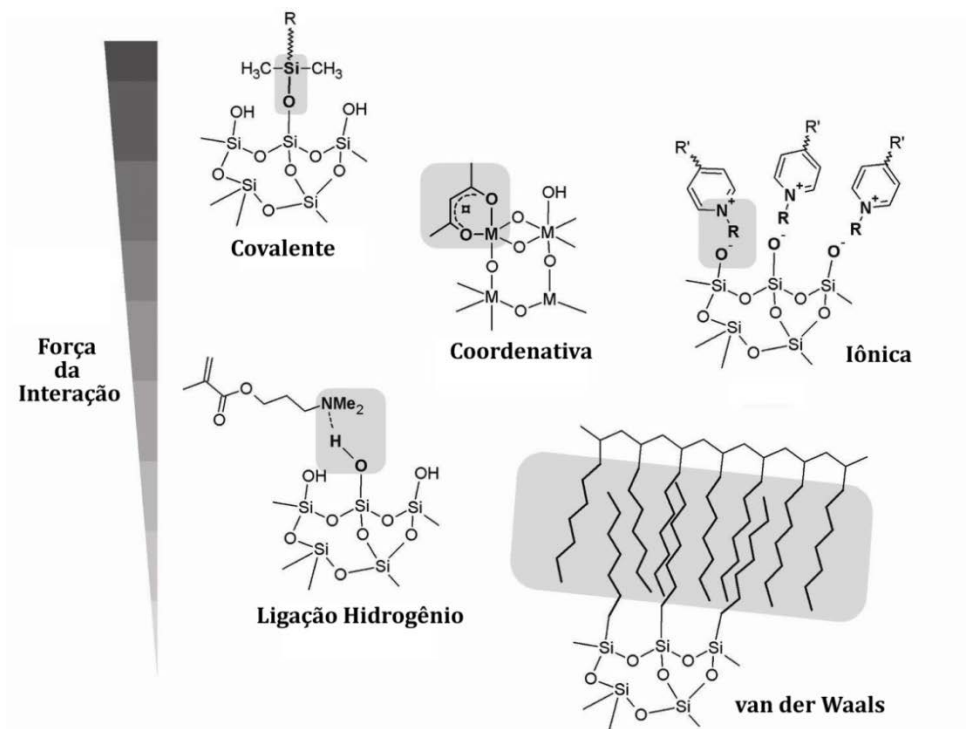
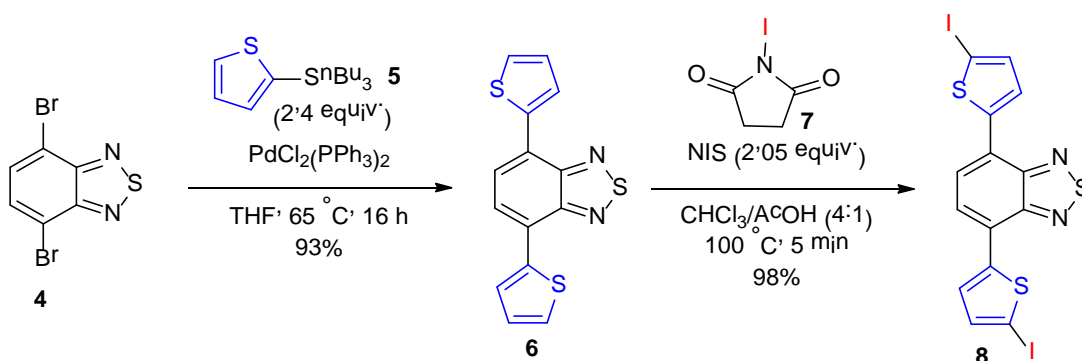


Figura 5. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos.²⁶

4.3. Benzocalcogenodiazolas Sililadas

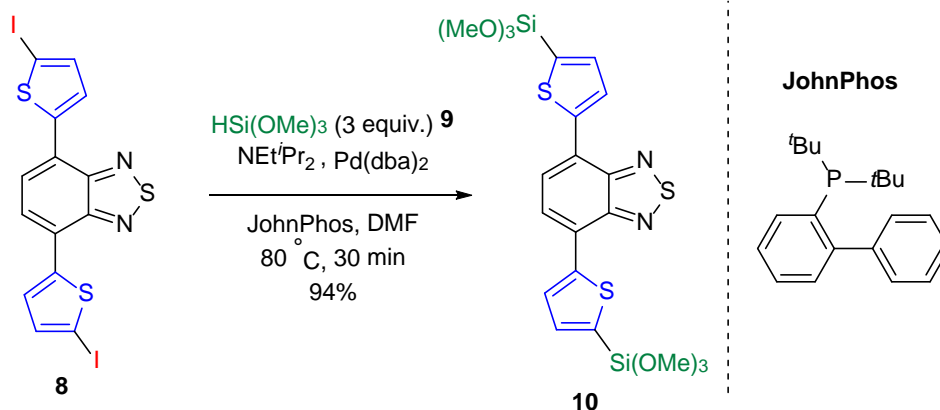
Benzocalcogenodiazolas sililadas já foram sintetizadas e utilizadas na Química de materiais para a produção de células solares,²⁷ OLEDs (*organic light emitting diodes*)²⁸ e detectores de mercúrio. Um exemplo disso é a publicação de Inagaki e colaboradores, na construção de células solares orgânicas em que benzotiadiazolas, contendo tiofenos funcionalizados com grupos triisopropoxisilano, foram sintetizadas.²⁹ Usa-se na rota sintética para essas moléculas a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura para unir o derivado borônico da BTD **1** com os brometos de tiofeno funcionalizados com dois grupos aromáticos diferentes contendo silício (**2a** e **2b**) (Esquema 1). As moléculas foram obtidas com rendimentos de 76 e 40%, apenas variando o grupo R.

Recentemente, Thiel e colaboradores, com foco na aplicação no campo da ótica, sensores e até catálise heterogênea, sintetizaram sistemas policíclicos aromáticos fluorescentes contendo benzotiadiazolas, tiofenos e trialcoxissilano, como possíveis moléculas aplicáveis para a construção de híbridos orgânico-inorgânico via método de sol-gel.³⁰ A rota de síntese explora o acoplamento de Stille para a síntese do produto **6**, unindo as porções da BTD-dibromada **4** e o tienil tri-*n*butilestanano **5**, que resultou em 93% de rendimento (Esquema 3). Uma vez obtido o composto **6**, a obtenção do composto iodado **8** revelou que este apresenta um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção e emissão de fluorescência quando comparado ao composto de partida **6**; obteve-se 98% de rendimento em sua síntese. Realizou-se essa etapa de iodação do composto **6** através da reação com *N*-iodossuccinimida (NIS) **7** (Esquema 3). Além do deslocamento para o vermelho, uma banda de emissão de fluorescência adicional foi observada em um comprimento de onda menor.



Esquema 3. Síntese do composto **8**.

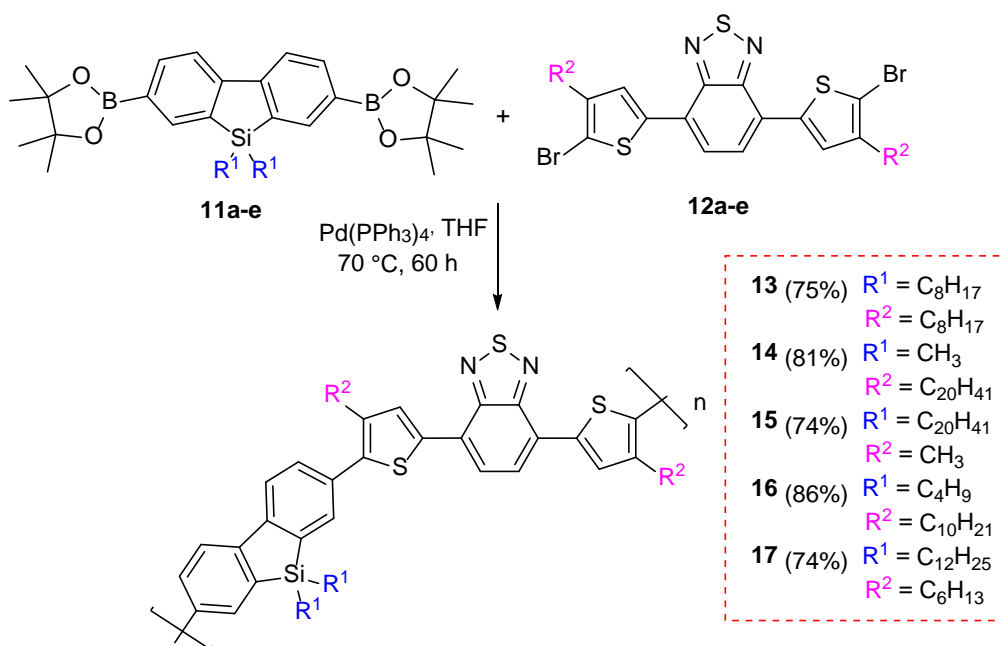
A silição do composto **8** para obtenção do composto **10** foi realizada através de uma reação de acoplamento catalisada por paládio na presença de trimetoxissilano **9**. Esta metodologia (Esquema 4)³¹ para a formação de ligações C-Si foi publicada em 2001 por Manoso e DeShong. Foi possível obter o composto desejado em alto rendimento, mas foi verificado que sua estabilidade é baixa, a polimerização deste foi observada com o aumento da temperatura ou por sua estocagem por longos períodos de tempo, não sendo possível realizar a sua caracterização fotofísica.



Esquema 4. Formação da ligação C-Si catalisada por paládio.

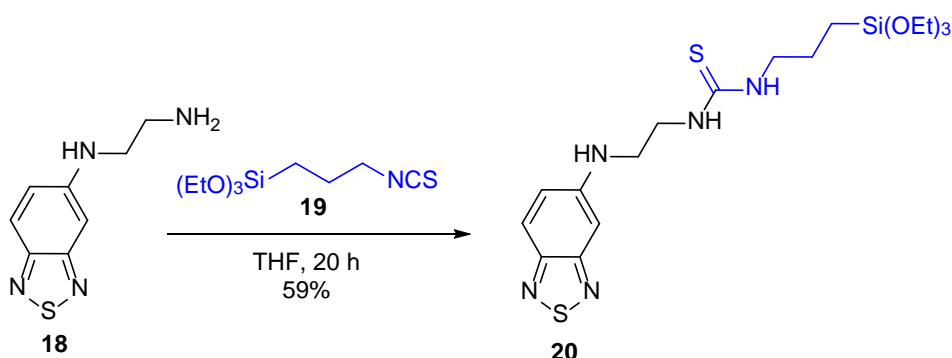
A aplicação de benzotriazolinas no desenvolvimento de novas células solares também foi reportada por Chen e colaboradores³² em polímeros contendo o núcleo BTB e tiofenos com uma boa estabilidade térmica e ótima mobilidade de cargas. Foram sintetizados via acoplamento de Suzuki.

Partindo dos ácidos borônicos siliados **11a-e** e das BTBs contendo grupos tiofeno **12a-e**, os polímeros **13-17** foram obtidos com rendimentos de 74 a 86%, variando os tamanhos das cadeias alquílicas R^1 e R^2 (Esquema 5).



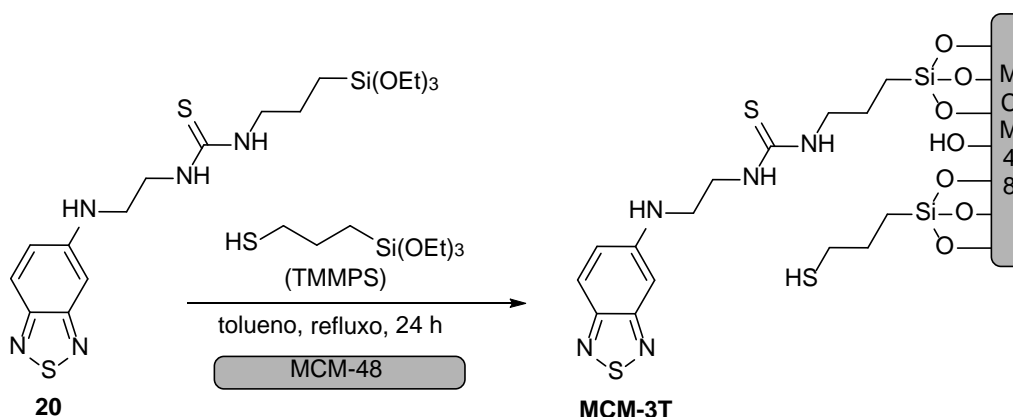
Esquema 5. Síntese dos polímeros **13-17**.

A detecção de metais pesados tem sido um problema de grande relevância,^{33,34} devido ao alto emprego destes e sua grande toxicidade.³⁵ Nesse sentido, Tian e colaboradores desenvolveram a síntese de benzotiadiazolas sililadas para a detecção e adsorção de íon Hg^{2+} .³⁶ A primeira etapa consistiu na síntese da BTD contendo o grupo trietoxissilano **20**, pela adição do composto amino-BTD **18** no propilisotiocianato **19** em THF. A BTD sililada **20** foi obtida em 59% de rendimento (Esquema 6).



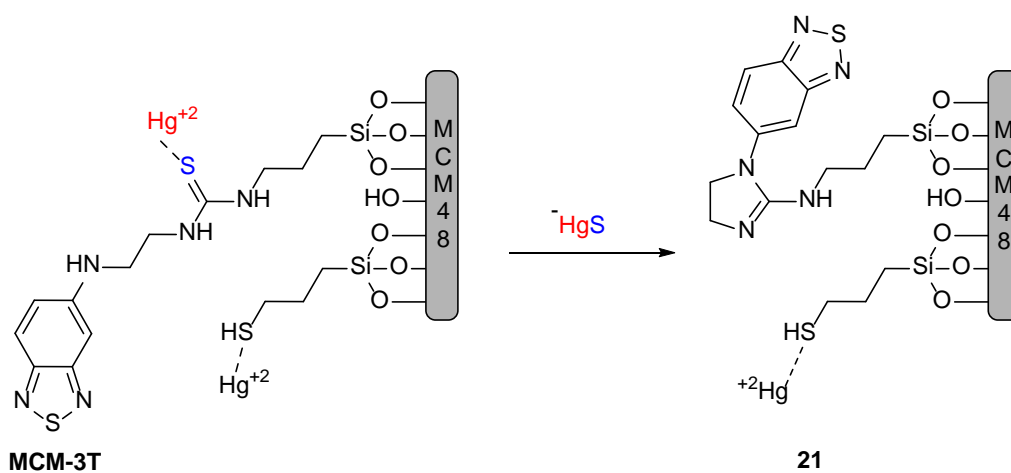
Esquema 6. Síntese da benzotiadiazola sililada **20**.

De posse do composto **20** ocorreu a síntese do material híbrido contendo a BTD sintetizada na etapa anterior. O método envolveu o refluxo do composto **20** em tolueno, na presença do reagente de silício TMMPS (3-(trietóxisilil)propano-1-tiol) e a matriz inorgânica MCM-48, para a formação da matriz híbrida de sílica mesoporosa funcionalizada **MCM-3T** (Esquema 7).



Esquema 7. Síntese dos materiais híbridos de BTD (**MCM-3T**).

O íon mercúrio promove uma dessulfurização do grupo tiocianato, da porção orgânica, ancorada ao material híbrido MCM-3T, gerando a espécie **21** (Esquema 8). A mensuração e detecção desse efeito pode ser observado na Figura 6, pois como pode-se observar a MCM-3T não tem efeito nenhum na solução na presença de diversos íons metálicos, tanto na luz natural quanto na luz UV. Já na presença de íons Hg^{+2} devido a mudança estrutural após a dessulfurização, ocorre uma mudança na cor de emissão de fluorescência, do amarelo para o azul, enquanto na luz natural é possível observar que a solução perde sua cor amarela.



Esquema 8. Dessulfurização do composto **MCM-3T**.

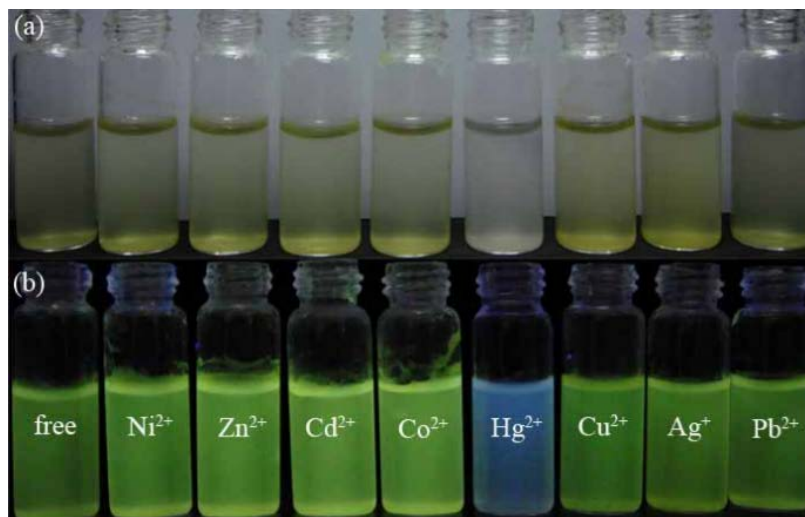
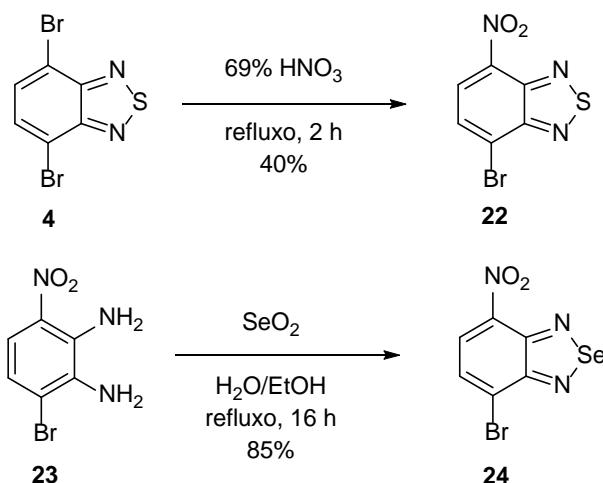


Figura 6. Composto **MCM-3T** em MeCN/água na presença de diversos íons metálicos. (a) luz natural. (b) luz UV.³⁴

Com foco na aplicação na técnica de SMLM (*single-molecule localisation microscopy*), microscopia de localização de molécula única, Jones e colaboradores mapearam a síntese algumas 4-nitrobenzocalcogenodiazolas para a microscopia de super resolução por fluorescência.³⁷ A SMLM permite a análise de processos e estruturas biológicas com resoluções laterais na escala nanométrica, sendo de grande importância para o estudo de várias doenças.³⁸

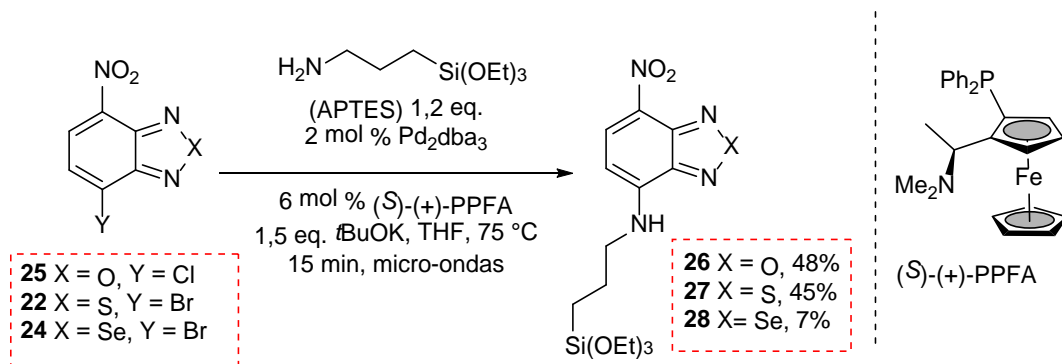
A adição do grupo nitro ao núcleo de BTB, foi realizada uma reação da BTB-dibromada **4** com ácido nítrico, em refluxo, onde o produto **22** foi obtido em 40% de rendimento. A benzoselenodiazola foi sintetizada a partir da diamina, composto de partida para síntese de benzotiadiazola e benzoselenodiazola. Já bromada e nitrada **23**, na presença de óxido de selênio, gerando o produto **24** com rendimento superior a 80% (Esquema 9).



Esquema 9. Síntese dos compostos nitrados de BTS e BSD.

A síntese dos compostos **26**, **27** e **28**, com X = O, S e Se, respectivamente, ocorreu por meio de uma reação de aminação aromática catalisada por paládio com os haletos **25**, **22** e **24** e 3-(aminopropil) trietóxisilano (APTES), juntamente com um ligante de ferro (PPFA). O composto **25**, benzoxadiazol com o grupo nitro, é disponível comercialmente. Os compostos de interesse com heteroátomo de oxigênio e enxofre (**26** e **27**) foram sintetizados com rendimentos superiores a 40%, já, o composto de interesse com heteroátomo de selênio **28** apresentou rendimento menor que 10% (Esquema 10).

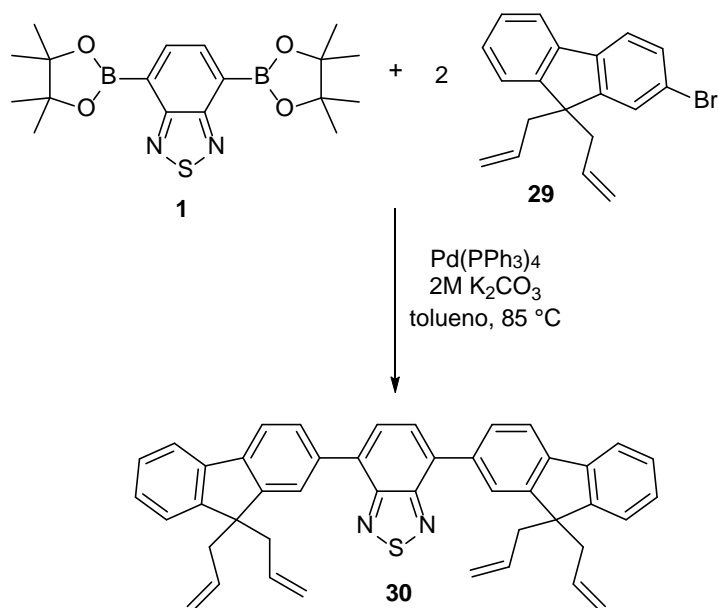
Os produtos foram analisados para avaliar seus comportamentos fotofísicos, ambos possuem grandes deslocamentos de Stokes, e o único rendimento quântico de valor expressivo foi do composto **26**, cerca de 80%. Enquanto os compostos com átomos mais pesados, **27** e **28**, tiveram rendimentos quânticos de apenas 20%.



Esquema 10. Síntese dos compostos via reação de aminação aromática catalisada por paládio.

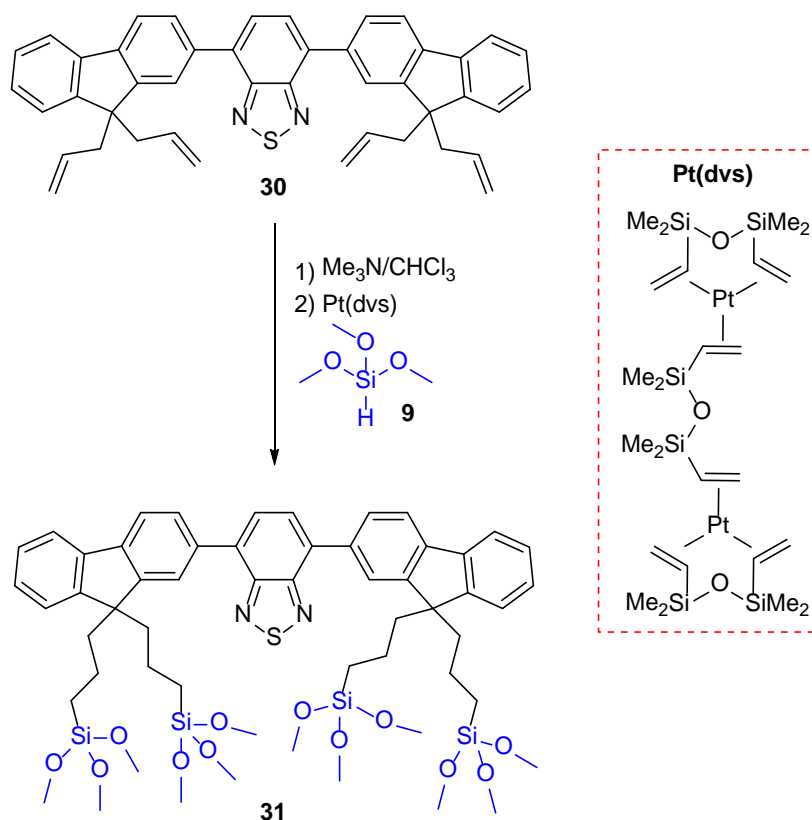
O método selecionado para a síntese de nanopartículas de sílica, na etapa seguinte, foi o método de Stöber, por ser característico do método a síntese de nanopartículas de tamanho controlado e uniforme.³⁹ As estruturas organofuncionalizados têm o papel de revestir as nanopartículas sintetizadas. Este estudo mostrou que a inserção de átomos mais pesados fez com que o rendimento quântico, tempo de vida do estado excitado e coeficiente de extinção molar fossem menores. Mas em contrapartida, só os materiais que contém os átomos mais pesados foram considerados adequados para o uso em microscopia de localização de molécula única.

Outra aplicação interessante, mostrada por Zhang e colaboradores, do núcleo benzotriazolinas é seu uso como corantes fluorescentes para a área forense, na detecção de impressões digitais latentes.⁴⁰ Para a obtenção do composto **30**, foi realizada uma reação de acoplamento de Suzuki entre o ácido borônico da BTD **1** e o brometo **29** (Esquema 11).

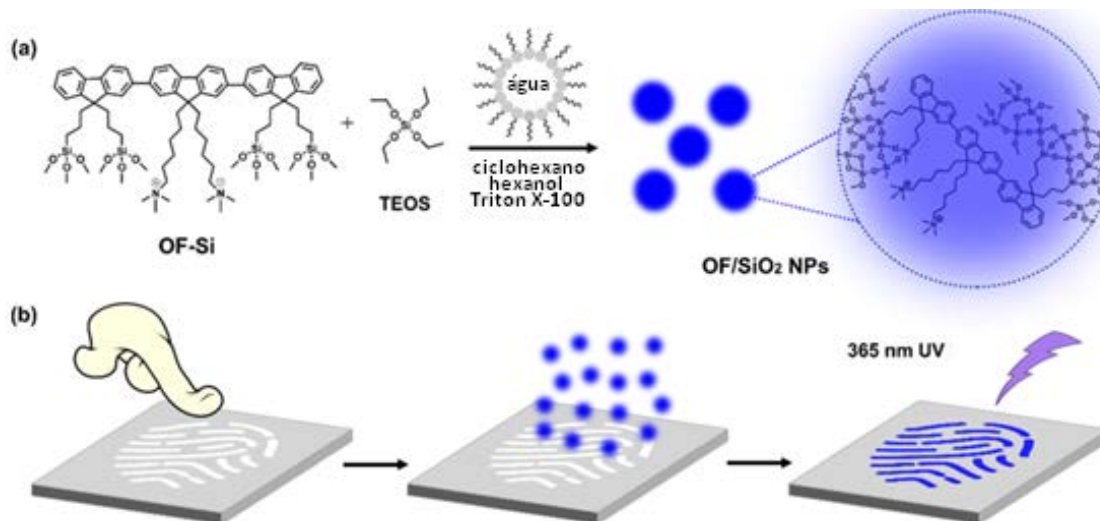


Esquema 11. Síntese do composto **30**.

Para a criação de ligações C-Si, o composto **30** foi tratado com trimetóxisilano **9** por meio do catalisador de Karstedt empregado na hidrosililação de alcenos (Esquema 12).⁴¹ Para a formação das nanopartículas, o método de micela reversa, ou seja, formação de micelas em sistemas contendo água surfactante e um solvente bastante apolar, foi o escolhido, em que as moléculas sililadas são colocadas na presença do reagente sililado TEOS em sistemas contendo ciclohexano, hexanol, água e o surfactante Triton X-100 (Esquema 13a). As micelas reversas formadas e presentes no meio se colidem, e este fenômeno proporciona que as micelas troquem seu conteúdo e as nanopartículas sejam formadas. Os compostos sintetizados foram capazes de detectar as impressões digitais latentes quando as mesmas foram expostas a luz UV de 365 nm (Esquema 13b).



Esquema 12. Formação da BTD sililada **31**.



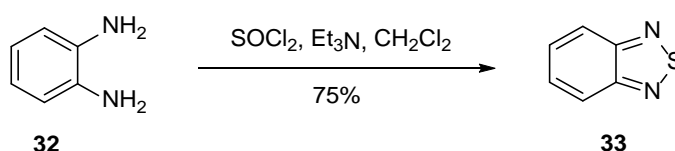
Esquema 13. a) Preparação das nanopartículas via micela reversa, e b) detecção de impressões digitais latentes.⁴²

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Metodologia Sintética

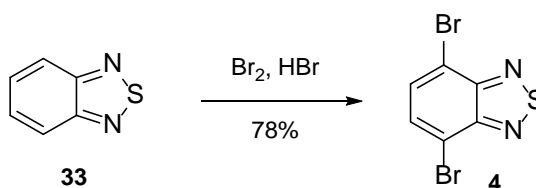
5.1.1. Síntese dos materiais de partida

O núcleo BTD (2,1,3-benzotiadiazola) foi obtida a partir do procedimento descrito na literatura (Esquema 14),⁴³ em que a diamina aromática comercial (*o*-fenilenodiamina) foi tratada com cloreto de tionila, trietilamina como base e diclorometano como solvente. A BTD **33** foi sintetizada com 75% rendimento após purificação através de destilação por arraste a vapor.



Esquema 14. Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola.

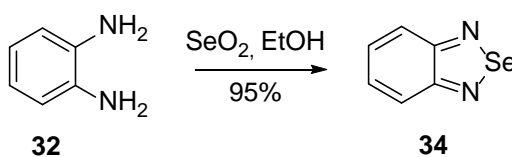
A incorporação de átomos de bromo ao núcleo BTD foi realizada com bromo molecular na presença de ácido bromídrico concentrado. A BTD-dibromada **4** foi obtida em 78% de rendimento, após ser filtrada e lavada com água (Esquema 15).⁴⁴ A adição não controlada do bromo pode levar ao núcleo de BTD tetrabromado, por isso adiciona-se o bromo de forma gradual e lenta.



Esquema 15. Bromação da 2,1,3-benzotiadiazola.

Assim como a BTD, o núcleo BSD (2,1,3-benzoselenodiazola) também foi sintetizado a partir do procedimento descrito na literatura (Esquema 16).⁴⁵ A *o*-fenilenodiamina foi tratada com óxido de selênio, sob refluxo, mediante o uso de

etanol como solvente. A BSD **34** foi obtida com 95% rendimento após extração líquido-líquido.



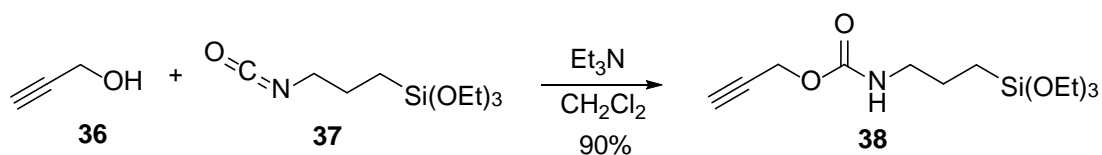
Esquema 16. Síntese da 2,1,3-benzoselenodiazola.

A incorporação de átomos de bromo ao núcleo BSD foi realizada com a adição de bromo molecular à uma solução da BSD e sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado (Esquema 17).⁴⁶ A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas. Ao final do tempo reacional, o produto foi precipitado em água gelada e purificado por extração líquido-líquido. A BSD-dibromada **35** foi obtida em 60% de rendimento.



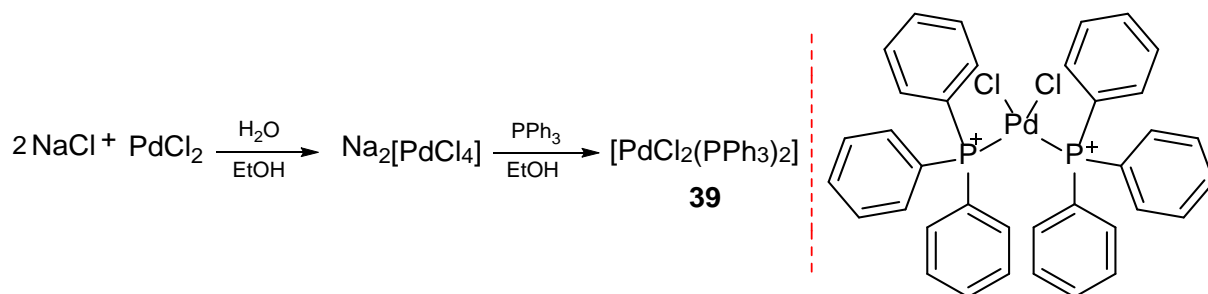
Esquema 17. Bromação da 2,1,3-benzoselenodiazola.

O alcino terminal de interesse **38** foi sintetizado a partir do procedimento descrito na literatura (Esquema 18),⁴⁷ que envolveu tratamento do álcool propargílico **36**, em trietilamina e diclorometano, com a isocianato (IPTEOS) **37**. Após 24 horas de reação o alcino terminal de interesse foi obtido com 90% de rendimento.



Esquema 18. Síntese do alcino **38**.

O catalisador de paládio **39** utilizado para as reações de acoplamento de Sonogashira foi sintetizado a partir do cloreto de paládio, pelo tratamento com cloreto de sódio e trifenilfosfina (Esquema 19).⁴⁸

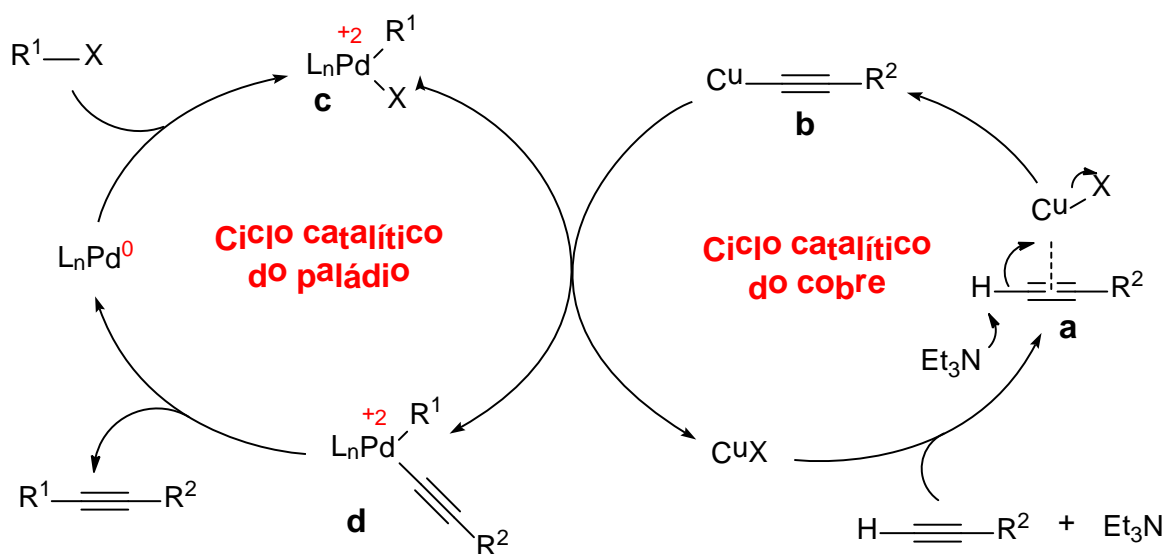


Esquema 19. Síntese do catalisador do $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

5.1.2. Estudo do Acoplamento de Sonogashira

De posse dos núcleos de dibromados de benzocalcogenodiazola, com enxofre e selênio, e também de posse do alcino terminal contendo o grupo trialcoxilano, a próxima etapa se caracteriza pela união desses dois fragmentos, através do acoplamento de Sonogashira, catalisado por paládio e cobre.

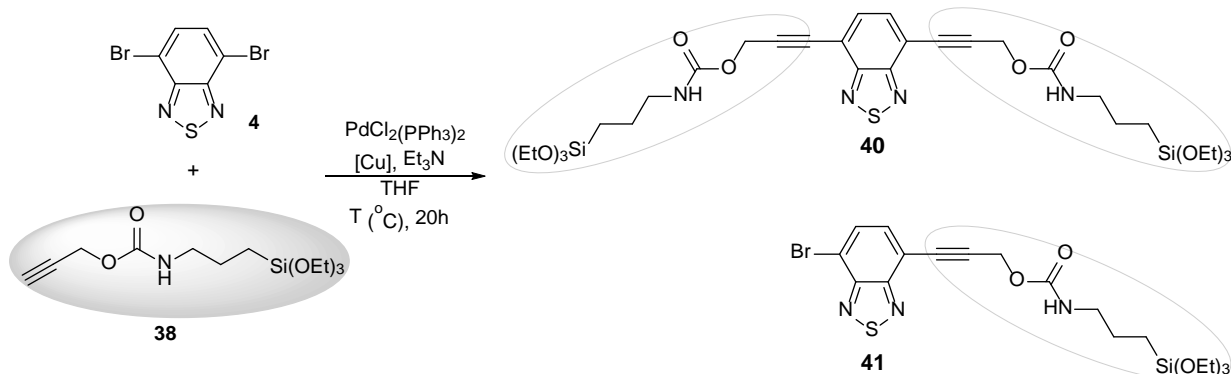
No acoplamento de Sonogashira dois ciclos catalíticos trabalham de forma sinérgica. O início do ciclo catalítico do cobre se dá pela coordenação do cobre na ligação tripla ligação do alcino, gerando a espécie **a**. Essa interação faz com que a acidez do hidrogênio do alcino terminal aumente, facilitando que a base trietilamina capture o hidrogênio e forme a espécie de cobre **b**. O ciclo catalítico do paládio se inicia pela adição oxidativa do paládio na ligação C-X, formando o intermediário **c** que sofre uma transmetalção com a espécie **b**, gerando a espécie **d**. Por fim, uma eliminação redutiva forma o produto de acoplamento e restitui a espécie de paládio ao meio (Esquema 20).



Esquema 20. Ciclo catalítico do acoplamento de Sonogashira.

O catalisador de paládio utilizado em todas as reações foi $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, que é amplamente empregado em acoplamentos de Sonogashira com diferentes alcinos terminais.⁴⁹ Empregando iodeto de cobre como co-catalisador, trietilamina como base e THF como solvente, o produto desejado **40** foi obtido em 45% de rendimento, juntamente com 38% de rendimento do produto de mono-acoplamento **41**, formado por uma única reação de acoplamento, totalizando 83% de rendimento (Tabela 2, entrada 1). Visando aumentar o rendimento do composto **40**, a quantidade de alcino **38** foi aumentada de 2 para 3 equivalentes, levando apenas a um rendimento total maior, sem melhorar a proporção entre os produtos de mono e di-acoplamento (entrada 2). Porém, o produto resultante do mono-acoplamento **41** é sinteticamente interessante, pois a permanência de um átomo de bromo na estrutura possibilita a realização de uma nova reação de acoplamento e incorporação de outro substituinte de interesse. Então, um teste foi realizado com apenas 1 equivalente de alcino **38** (entrada 3), no intuito de obter apenas o produto de mono-acoplamento, e o que foi observado é que houve uma diminuição significativa do rendimento global da reação, com a formação de ambos os produtos, sendo o de mono-acoplamento o de maior proporção (3:1). Mais estudos precisam ser realizados para a obtenção seletiva do produto de mono-acoplamento.

Tabela 2. Otimização do acoplamento de Sonogashira com o BTD-dibromada.

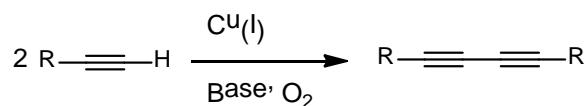


Entrada	Alcino 38 (equiv.)	[Cu]	T (°C)	40 : 41	Rendimento ^a (%)
1	2	CuI	25	45:38	83
2	3	CuI	25	49:47	95
3	1	CuI	25	12:40	62
4 ^b	2	CuI	25	38:58	95
5	2	---	80	---	---

a. Rendimento após purificação por cromatografia em coluna

b. Reação realizada sob atmosfera de H₂ e Argônio

Segundo o ciclo catalítico da reação de acoplamento de Sonogashira, o co-catalisador de cobre tem papel fundamental na geração de uma espécie organocobre, permitindo a etapa de transmetalização. Entretanto, a presença de cobre pode levar a formação de dímeros do alcino terminal, com diminuição do rendimento do produto desejado. A reação de homoacoplamento do alcino terminal é conhecida como acoplamento de Glaser, relatada pela primeira vez por Carl Andreas Glaser em 1869 (Esquema 21).⁵⁰ Por isso, ao executar uma reação Sonogashira com um co-catalisador de cobre é necessário: executar a reação em uma atmosfera completamente inerte para evitar a dimerização indesejada (que ocorre na presença de oxigênio), ou otimizar a reação para um condição que não haja a presença de cobre.



Esquema 21. Reação simplificada para acoplamento de Glaser.

Baseado em uma condição da literatura que emprega de hidrogênio para minimização do produto de mono-acoplamento, a reação foi conduzida sob atmosfera redutiva de hidrogênio (entrada 4).⁵¹ O rendimento global da reação foi de 95% e a seletividade para formação do produto desejado **40** diminuiu com formação majoritária do produto de mono-acoplamento **41**. Realizando a reação sem a presença de iodeto de cobre e com aquecimento de 80°C, não houve formação do produto desejado **40** (entrada 5). Estudos adicionais ainda serão realizados pelo nosso grupo de pesquisa visando melhor seletividade para o produto de di-acoplamento de Sonogashira.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H) obtido para o composto **40** está apresentado na Figura 7. O sinal com maior deslocamento químico é referente aos hidrogênios H1 do núcleo da BTB em 7,70 ppm, que são observados como um singleto. O pico de baixa intensidade e alargado em 5,17 ppm é característico de hidrogênios ligados a nitrogênio, representando os hidrogênios H3, se ampliado pode-se perceber que o mesmo é um tripleto, visto que, acoplam com uma constante de acoplamento de 5,5 Hz com os hidrogênios alquílicos H4. Em seguida, os hidrogênios vizinhos a tripla ligação, H2, que são observados em 5,06 ppm como um singleto. Os hidrogênios dos metilenos ligados ao oxigênio do grupo alcóxilano, H7, são observados em 3,82 ppm como um quarteto, pois acoplam com os hidrogênios H8 com uma constante de 7,0 Hz. Os hidrogênios alquílicos H4 são observados como um quarteto, devido ao acoplamento com os hidrogênios H5 e H3, em 3,22 ppm com uma constante de 7,0 Hz. Os hidrogênios alquílicos H5 são observados como um quinteto, devido ao acoplamento com os hidrogênios H4 e H6, em 1,65 ppm com uma constante de 7,0 Hz. O tripleto seguinte, corresponde aos hidrogênios H8, que acoplam com os hidrogênios H7, referentes a metila do grupo etila com deslocamento químico de 1,22 ppm. Por último, o pico mais próximo do TMS, ou seja, os hidrogênios mais blindados de todos, é observado com deslocamento químico de aproximadamente 0,65 ppm como um multipletto.

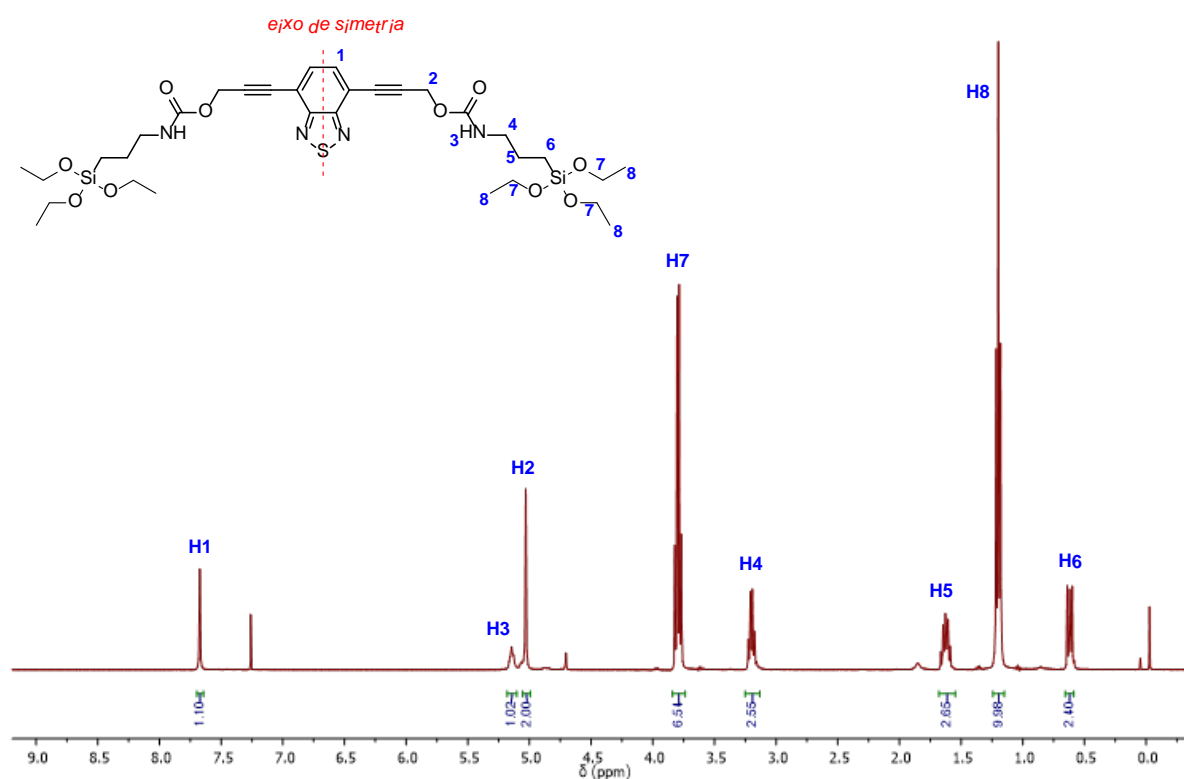


Figura 7. RMN de ^1H do composto **40** em CDCl_3 (400 MHz).

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN de ^{13}C) obtido para o composto **40** está apresentado na Figura 8. O sinal mais desblindado se encontra em 155,5 ppm e é referente ao carbono C3 do núcleo da BTD, o pico subsequente é referente ao carbono C7, em 154,1 ppm, este carbono é bem desblindado devido a ressonância por parte da carbonila com o oxigênio do grupo carbamato. Logo após estão identificados os outros carbonos do anel BTD, C1 em 132,9 e C2 em 116,6 ppm. Os carbonos que constituem a tripla ligação são identificados em seguida, sendo o mais desblindado o carbono C5, em 92,0 ppm, e depois o carbono C4, em 81,4 ppm. Os carbonos alquílicos visualizados em seguida são o carbono C11 ligado ao oxigênio do grupo de alcoxilano, em 58,4 ppm; seguido do carbono do metileno localizado entre a ligação tripla e o oxigênio, em 53,0 ppm, originalmente proveniente do álcool propargílico; o carbono C8, em 43,5 ppm, vizinho ao nitrogênio; o carbono C9 referente ao metileno situado entre os outros dois metilenos, em 23,1 ppm; o carbono C12 do grupo metila, em 18,2 e em

7,5 ppm, o carbono mais blindado eletronicamente, é identificado como o carbono C10 referente ao carbono da estrutura ligado diretamente ao átomo de silício.

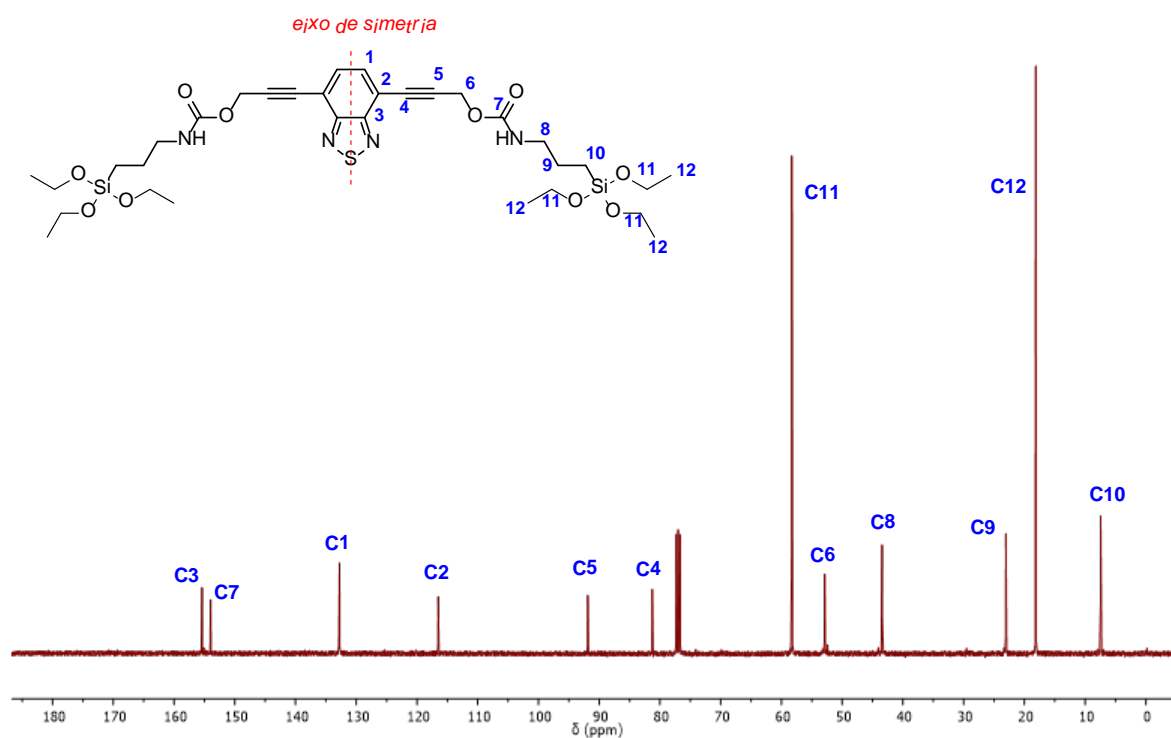
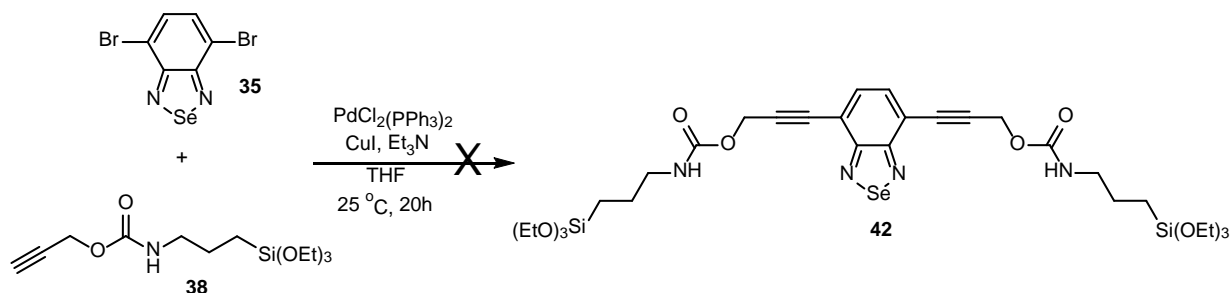


Figura 8. RMN de ^{13}C do composto **40** em CDCl_3 (100 MHz).

A metodologia de acoplamento de Sonogashira, usada para a BTD-dibromada **4** foi aplicada a BSD-dibromada **35**, entretanto, o produto **42** desejado não foi obtido nessas condições (Esquema 22). Maiores estudos ainda precisam ser realizados para a obtenção de uma condição que forneça o produto em bons rendimentos. Cabe salientar que enquanto o acoplamento de Sonogashira é descrito para a BTD-dibromada com diferentes alcinos terminais, não há nenhum relato na literatura de acoplamento de Sonogashira da BSD-dibromada.



Esquema 22. Tentativa de acoplamento de Sonogashira com BSD.

6. ESTUDOS FOTOFÍSICOS

A Figura 9 mostra o espectro de absorção do composto **40** nos solventes orgânicos indicados, e os dados estão dispostos na Tabela 3. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, na concentração de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

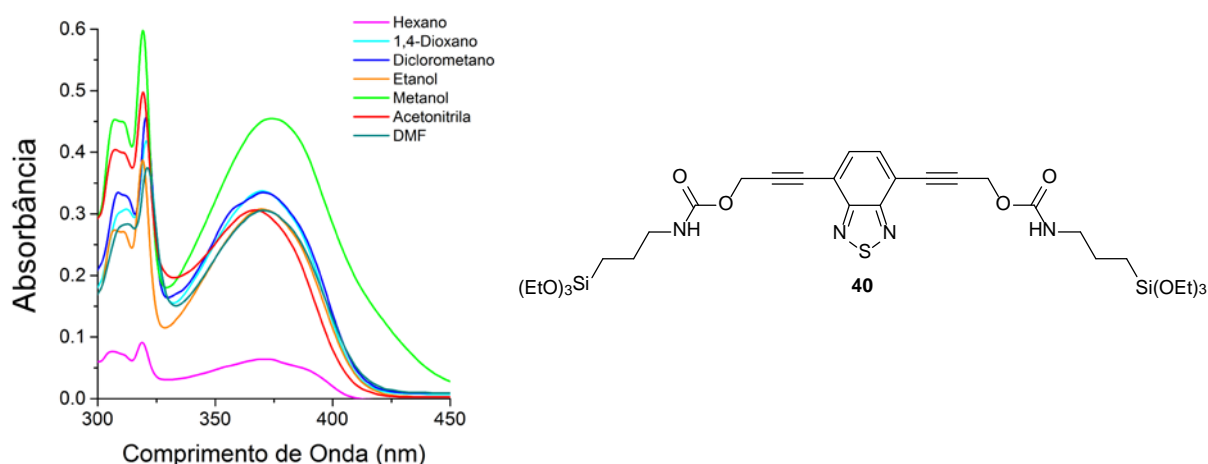


Figura 9. Espectro de UV-Vis do composto **40** em solução [$\sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$].

Através da análise e dos dados obtidos a partir do espectro de absorção observa-se que o composto **40** absorve na região do ultravioleta nos diversos solventes, isto é, os comprimentos de onda de máxima absorção (λ_{abs}) ocorrem abaixo dos 400 nm. Não é possível observar uma tendência clara na localização das bandas de absorção com a alteração de natureza e polaridade do solvente empregado, mesmo em solventes que são capazes de formar ligações de hidrogênio, como o etanol e o metanol. Ainda, os valores de coeficiente de absorvidade molar

(ϵ) são da ordem de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valores característicos que condizem com transições $^1\pi \rightarrow \pi^*$.

Tabela 3. Dados fotofísicos no estado fundamental para composto **40** em diversos solventes.

Solvente	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\epsilon (10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
Hexano	371	0,22
1,4-Dioxano	368	1,12
DCM	371	1,12
Etanol	369	1,03
Metanol	374	1,53
Acetonitrila	366	1,02
DMF	378	1,02

Onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é a absorvidade molar.

Não se observa um efeito de solvatocromismo significativo pronunciado no comportamento do composto **40**, o que se observa é que para o solvente mais apolar, ou seja, o hexano ocorre o menor valor de absorbância molar indicando que neste solvente a transição eletrônica é menos favorecida, já, o maior valor de absorbância molar é encontrado quando o solvente utilizado é o metanol. O processo de excitação é quantizado, para isso, a energia da radiação eletromagnética absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, portanto, se observa uma tendência para a estabilização do estado excitado por solventes mais polares, comportamento esperado pelo fato de que há poucos exemplos na literatura de compostos com BTB solúveis em solventes bastante apolares.⁵²

Os espectros de emissão e excitação de fluorescência para o composto **40** em diversos solventes orgânicos estão apresentados na Figura 10, e os dados estão dispostos na Tabela 4. O espectro de emissão de fluorescência foi obtido utilizando os λ_{abs} , enquanto o espectro de excitação foi obtido utilizando os valores de λ_{em} .

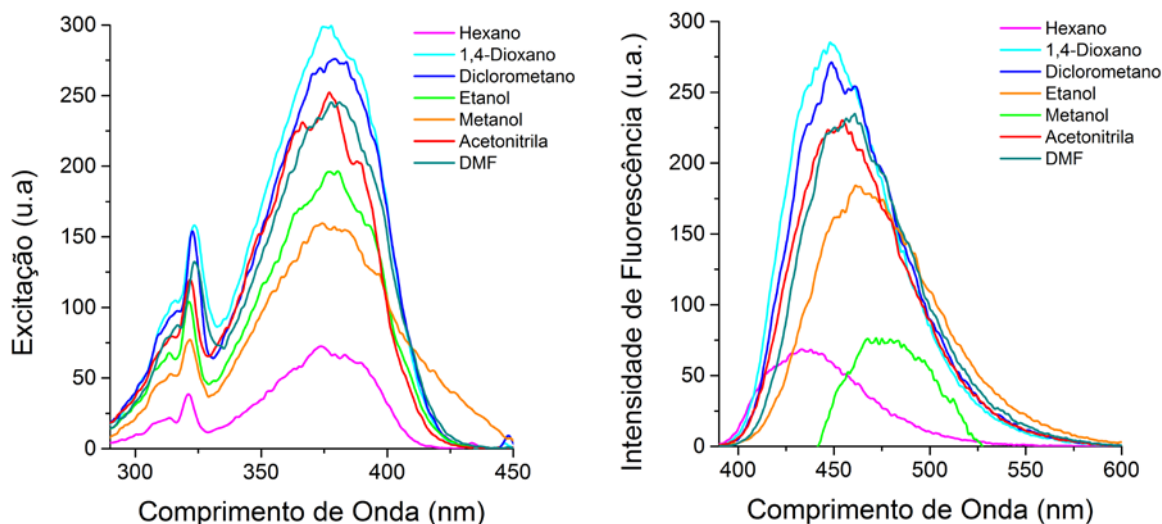


Figura 10. Espectros de excitação e emissão de fluorescência para o composto **40** em solução, com concentração de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).

O composto **40** apresentou bandas de emissão de fluorescência compreendidas na região do azul, de 434 até 476 nm. Podem-se observar deslocamentos de Stokes significativos para os solventes empregados, o que é normalmente encontrado para as moléculas que contém o núcleo BTB.⁵³ Grandes deslocamentos geralmente demonstram a presença de uma mudança da estrutura da molécula no estado excitado.¹⁰

Ainda, foi possível observar um efeito de solvatocromismo positivo conforme a polaridade do meio varia, isto é, solventes mais apolares não são tão capazes de solvatar o estado excitado, que geralmente é mais polar do que o estado fundamental. Isto faz com que a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado seja ainda maior para os solventes menos polares, justificando os menores comprimentos de onda para a emissão de fluorescência. Para os solventes capazes de realizar ligações de hidrogênio, etanol e metanol, há uma estabilização adicional do estado excitado, fazendo com que o mesmo esteja mais baixo em energia e a emissão ocorra em um comprimento de onda ainda mais alto.

Tabela 4. Dados fotofísicos do estado excitado do composto **40**.

Solvente	$\lambda_{em}(nm)$	$\lambda_{ex}(nm)$	$\Delta\lambda_{ST}(nm)$
Hexano	434	373	63
1,4-Dioxano	447	374	79
DCM	448	377	77
Etanol	464	378	95
Metanol	476	376	102
Acetonitrila	453	375	87
DMF	456	378	86

Onde λ_{em} é o máximo de emissão, λ_{ex} o máximo de excitação e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$).

7. ANÁLISE DE CUSTOS

A avaliação de custos é uma etapa importante para a síntese de novas moléculas, ainda mais quando se tem como objetivo alguma aplicação tecnológica. Os materiais híbridos, atualmente, alcançaram vários mercados e excelentes *reviews* foram publicados recentemente sobre este tópico,^{54,55,56} mas não se pode esquecer que estes estão sempre em concorrência com materiais já existentes ou soluções técnicas, por isso precisam ser competitivos tem que demonstrar um real valor agregado.

O desenvolvimento de novos materiais gera o compromisso de se ter um bom custo *versus* eficiência, um desafio a ser ultrapassado, visto que os primeiros materiais híbridos envolviam o uso de matérias-primas baratas ou facilmente disponíveis no ambiente como argilas e silicatos.⁵⁷ Materiais híbridos modernos podem usufruir de intermediários químicos mais caros ou complexos, por isso sua viabilidade não é determinado apenas pelo preço, mas está relacionada com um processo global e depende também de fatores externos como disponibilidade de precursores químicos, lei da oferta e da procura, concorrência com outras estratégias e materiais e restrições regulamentares.

Para estipular os custos inerentes à proposta de produção do composto sintetizado neste trabalho, foram avaliados somente o custo com reagentes. Não entraram neste cálculo os custos com energia, mão-de-obra, vidrarias, materiais de

laboratório e equipamentos. Foram considerados os rendimentos encontrados em cada etapa de síntese. Os cálculos foram baseados nos valores comerciais da empresa Sigma-Aldrich do mês de novembro de 2018, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Preços dos reagentes utilizados.

	Preço (R\$)	Quantidade (g)	Densidade (g/mL)	Massa Molar	R\$/grama	R\$/Mol
o-fenilenodiamina	809,00	500	-	108,14	1,62	174,97
Cloreto de tionila	686,00	1631	1,631	118,97	0,42	50,04
Trietilamina	3.617,00	13068	0,726	101,19	0,28	28,01
Bromo molecular	720,00	500	3,119	159,81	1,44	230,13
Ácido Bromídrico	1.047,00	1490	1,49	80,91	0,70	56,85
Alcool Propargílico	585,00	963	0,963	56,06	0,61	34,06
Diclorometano anidro	2.268,00	1590	1,325	84,93	1,43	121,15
IPTEOS	786,00	99,9	0,999	247,36	7,87	1.946,20
Iodeto de Cobre	18.194,00	25000	5,62	190,45	0,73	138,60
THF anidro	3.390,00	6000	0,889	72,11	0,57	40,74
Bis(trifenilfosfina) dicloro paládio(II)	9.313,00	250	-	701,9	37,25	26.147,18
Éter Etilico	11.770,00	141200	0,706	74,12	0,08	6,18

Para o núcleo de BTB (composto **33**) houve um custo de síntese de R\$ 602,75 para a produção de 9,40 gramas (0,069 mols) de produto de interesse, ou seja, tem-se um custo de R\$ 64,12/grama para síntese do núcleo de BTB através da rota sintética utilizada. Observa-se que mais de 90% do custo provém do uso do solvente anidro conforme Tabela 6.

Tabela 6. Custode síntese do composto **33**.

	R\$/Mol	Mmol usado	Mol usado	R\$ usado para reação
o-fenilenodiamina	174,97	92,47	0,09	16,18
Cloreto de tionila	50,04	184,90	0,18	9,25
Trietilamina	28,01	369,98	0,37	10,36
Diclorometano anidro	121,15	4680,00	4,68	566,96
			Total	R\$ 602,75

Para a dibromação do núcleo de BTB (composto **4**) houve um custo de síntese de R\$ 990,28 para a produção de 15,00 gramas (0,051 mols) de produto de interesse, ou seja, tem-se um custo de R\$ 66,02/grama para síntese do núcleo de BTB-dibromada através da rota sintética utilizada. A etapa anterior de síntese do núcleo de BTB contribui para quase 60% do custo da reação desta etapa, (Tabela 7).

Tabela 7. Custo de síntese do composto **4**.

	R\$/Mol	Mmol usado	Mol usado	R\$ usado para reação
Bromo	230,13	195,16	0,20	44,91
Ácido Bromídrico	56,85	6440,00	6,44	366,14
Éter Etílico	6,18	476,25	0,48	2,94
Composto 33	8.731,61	66,00	0,07	576,29
			Total	R\$990,28

Para o alcino terminal PPTEOS (composto **38**) houve um custo de síntese de R\$ 9,67 para a produção de 1,30 gramas (0,0043 mols) de produto de interesse, ou seja, tem-se um custo de R\$ 7,44/grama para síntese do alcino PPTEOS através da rota sintética utilizada. Praticamente todo o custo de síntese é proveniente do custo de um material de partida, o IPTEOS, conforme observa-se na Tabela 8.

Tabela 8. Custo de síntese do composto **38**.

	Preço (R\$)/Mol	Mmol usado	Mol usado	R\$ usado para reação
Alcool Propargílico	34,06	5,35	0,01	0,18
Diclorometano anidro	121,15	0,06	0,0001	0,01
IPTEOS	1.946,20	4,80	0,005	9,34
Trietilamina	28,01	4,95	0,005	0,14
			Total	R\$ 9,67

Para o produto de di-acoplamento de Sonogashira (composto **40**) houve um custo de síntese de R\$ 27,19 para a produção de 110 miligramas (0,15mmols) de produto de interesse, ou seja, tem-se um custo de R\$ 88,91/grama para síntese da BTD sililada de interesse, através da rota sintética utilizada, (Tabela 9).

Tabela 9. Custo de síntese do composto **40**.

	R\$/Mol	Mmol usado	Mol usado	R\$ usado para reação
Composto 4	77.445,07	0,3	0,0003	23,23
Composto 38	2.257,10	0,60	0,0006	1,35
Bis(trifenilfosfina)diclouro paládio(II)	26.147,18	0,015	0,000015	0,39
Iodeto de Cobre	138,60	0,015	0,000015	0,002
Trietilamina	28,01	7,170	0,007170	0,20
THF anidro	40,74	49,31	0,049	2,01
			Total	R\$ 27,19

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A benzotiadiazola sililada desejada foi obtida a partir da BTB-dibromada, via acoplamento de Sonogashira com o alcino PPTTEOS. O rendimento total para esta reação foi alto, 95 % de rendimento, compreendendo 49 % do produto desejado de di-acoplamento e 47 % de rendimento do produto de mono-acoplamento de Sonogashira. Mais estudos serão necessários para adequar as condições reacionais a fim de aumentar a seletividade dessa reação, mostrando grande margem para redução do custo de síntese que foi de R\$ 88,91/grama. Os estudos iniciais fotofísicos para essa molécula já foram realizados e estudos para sua utilização na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes necessitam ser avaliados, assim como futuras aplicações. O composto não apresentou solvatocromismo e mudanças estruturais podem ser realizadas visando diferentes comportamentos fotofísicos, como a sensibilidade a polaridade do meio, através da síntese de análogos não-simétricos. Por isso há interesse no produto de mono-acoplamento de Sonogashira, pois possibilita a incorporação de outras porções orgânicas ao núcleo BTB, via reações de acoplamento catalisadas por paládio.

A benzoselenodiazola sililada não pode ser obtida e estudos serão realizados pelo nosso grupo de pesquisa acerca desse acoplamento de Sonogashira, visto que atualmente há poucos estudos com o núcleo de BSD.

9. PARTE EXPERIMENTAL

9.1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes que foram utilizados na execução deste trabalho foram obtidos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio, salvo algumas exceções que puderam ser purificados de acordo com métodos clássicos. THF e tolueno secos utilizados foram obtidos por um sistema de purificação de solventes da MBraun (MB-SPS-800) de acordo com o método de Timmers.⁵⁸ Dimetilformamida (DMF) foi destilada sob hidreto de cálcio (CaH_2) e armazenada sob peneira molecular. Trietilamina foi destilada e armazenada sob KOH. Todos os solventes/reagentes foram destilados e armazenados sob atmosfera de argônio. As reações que necessitaram de atmosfera inerte foram realizadas através de purgas com alto vácuo seguidas de argônio. O acompanhamento das reações foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando-se cromatofolhas de alumínio recobertas com sílica gel, com métodos de revelação em solução alcoólica ácida de vanilina, iodo, ácido fosfomolibdico 7%, ou luz ultravioleta (UV). Os produtos reacionais foram purificados via cromatografia *flash* em coluna com sílica 60 (230-400 *mesh*) e como eluente uma mistura de solventes apropriada, de acordo com o método de Still.⁵⁹ O $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)$ foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura.⁴⁹

9.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram obtidos de espectrômetros Varian VNMRs (Instituto de Química – UFRGS) operando em frequências de 400 MHz e 100 MHz ou 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, em tubos de 5 mm de diâmetro interno e utilizando clorofórmio (CDCl_3) como solvente. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e são referenciados a partir de tetrametilsilano (TMS) como padrão interno para o RMN de ^1H ($\delta = 0,00$ ppm) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3) ($\delta = 7,27$ ppm) e o sinal central do tripleto do clorofórmio deuterado (CDCl_3) para o RMN de ^{13}C ($\delta = 77,0$ ppm). Os sinais foram descritos em ordem decrescente, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = simpleto largo, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto,

m = multiplete), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

9.3. Estudos Fotofísicos

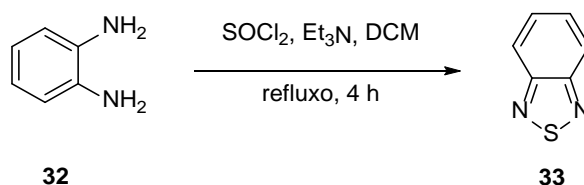
As medidas de UV-Vis foram realizadas em um aparelho Spectrophotometer UV-Vis Shimadzu modelo UV-2450, enquanto as medidas de fluorescência em um Spectrofluorophotometer Shimadzu modelo RF-5301pc. As análises foram feitas em solução, com concentrações na ordem de 10^{-5} - 10^{-6} M, e o comprimento de onda máximo de absorção foi utilizado como comprimento de onda de excitação para as medidas de fluorescência.

9.4. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (IV) foram obtidos em um espectrômetro Alpha P da Bruker em modo ATR utilizando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

9.5. Síntese dos materiais de partida derivados da BTD

9.5.1. Preparação da 2,1,3-benzotiadiazola (33)⁴⁴

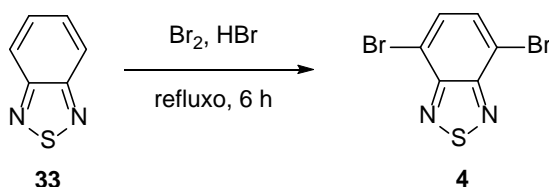


Em um balão de 1L adicionou-se a diamina (92,47 mmol, 10 g), diclorometano (300 mL), trietilamina (369,98 mmol, 52 mL) e agitou-se a temperatura ambiente até a dissolução completa da diamina. Um condensador de refluxo foi acoplado ao sistema e o cloreto de tionila (184,9 mmol, 13,2 mL) foi adicionado gota-a-gota com o auxílio de um funil de adição. Após a adição total do cloreto de tionila, a mistura reacional foi refluxada por um período de 4 horas. O solvente foi evaporado e o bruto reacional dissolvido em 700 mL de água. O meio foi acidificado com HCl até pH = 2.

O composto desejado foi purificado diretamente da mistura via destilação por arraste a vapor. Após, extraiu-se com diclorometano (3x de 200 mL), e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. A solução foi filtrada e o solvente evaporado, resultando no produto puro.

Sólido branco. Rendimento: 9,4 g, 75%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8,02 – 7,96 (m, 2H); 7,62 - 7,53 (m, 2H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 154,5; 129,1; 121,3.

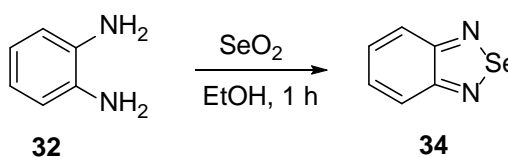
9.5.2. Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (**4**)⁴⁵



Em um balão bitubulado de 500 mL, adicionou-se a BTB (**33**)(66 mmol, 9,0 g) e 150 mL de HBr. Um condensador de refluxo foi acoplado em uma entrada e na outra um funil de adição, contendo uma solução de Br₂ (195,16 mmol, 10 mL) em HBr (100 mL). A temperatura foi elevada mantendo-se o funil de adição fechado. Quando o refluxo foi atingido, a solução foi gotejada num intervalo de 60 minutos. Outros 100 mL de HBr foram adicionados e o refluxo foi mantido por um período adicional de 6 horas. Após o aquecimento foi desligado, e foi possível observar a deposição de um sólido amarelo. Adicionou-se uma solução saturada de NaHSO₃ e a mistura foi agitada a temperatura ambiente até o consumo completo do Br₂ em excesso. A mistura reacional foi filtrada a vácuo e o sólido obtido lavado com éter etílico (50 mL). Por fim, o sólido obtido foi seco a vácuo por 20 horas.

Sólido amarelo claro. Rendimento: 15 g, 78%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,72 (s, 2H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 152,9; 132,3; 113,9.

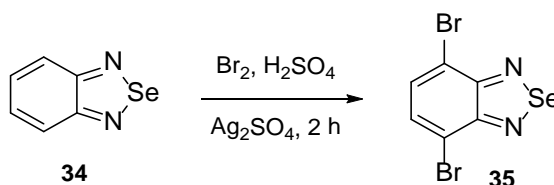
9.5.3. Preparação da 2,1,3-benzoselenodiazola (34)⁴⁶



o-fenilenodiamina (5 mmol, 540,7 mg) e dióxido de selênio (5,5 mmol, 610,28 mg) foram refluxados em etanol (5,15 mL) por 1 hora. A mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e então os voláteis retirados em rotaevaporador. O produto de interesse foi precipitado em água e então isolado após extração líquido-líquido com acetado de etila.

Sólido marrom claro. Rendimento: 173,91 mg, 95%. RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD, ppm): δ 7.46 –7.52 (m, 2H), 7.76 –7.83 (m, 2H).

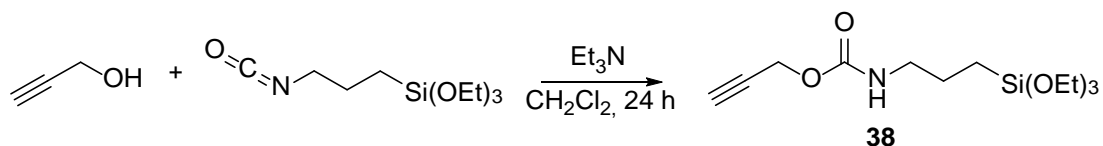
9.5.4. Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzoselenodiazola (35)⁴⁷



Bromo molecular (2 mmol, 102,70 μL) foi adicionado a uma solução de BSD (X) (1 mmol, 183,07 mg) e sulfato de prata (1mmol, 311,8 mg) em 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas e então, o precipitado em solução, brometo de prata, foi retido em uma filtração em vidro sinterizado e celite. O filtrado foi vertido em água gelada e o precipitado resultante é o produto de interesse, que é isolado após ser purificado por extração líquido-líquido com acetato de etila (50 mL) e evaporação dos voláteis em rotaevaporador.

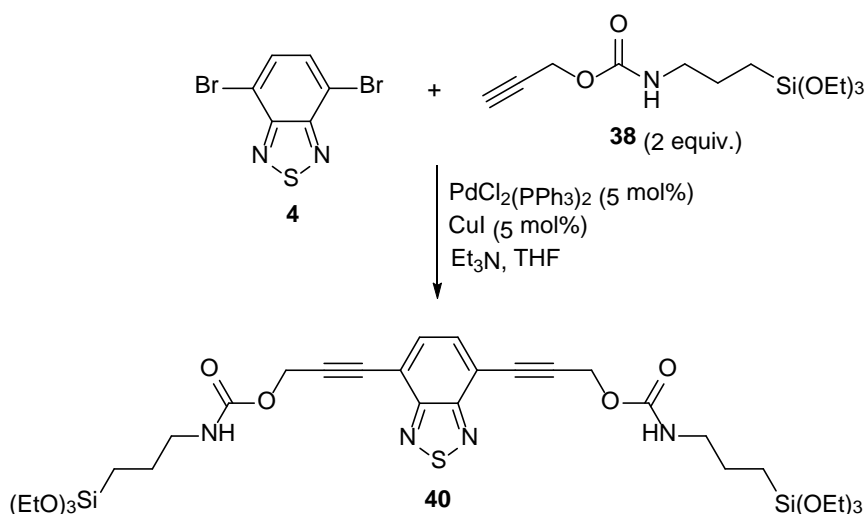
Sólido amarelo. Rendimento: 204,51 mg, 60%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.63 (s, 2H).

9.5.5. Preparação do [(2-propinilcarbamato)propil] trietóxisilano (**38**)⁴⁸



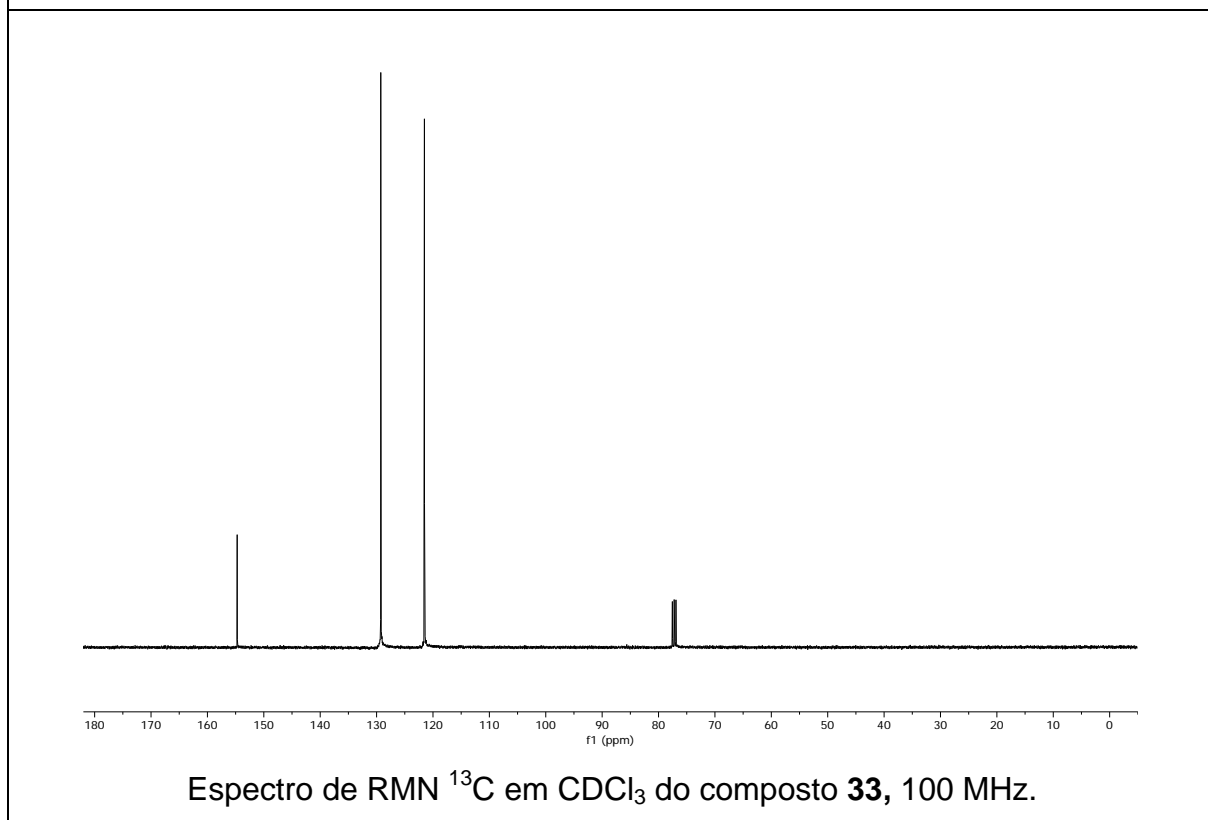
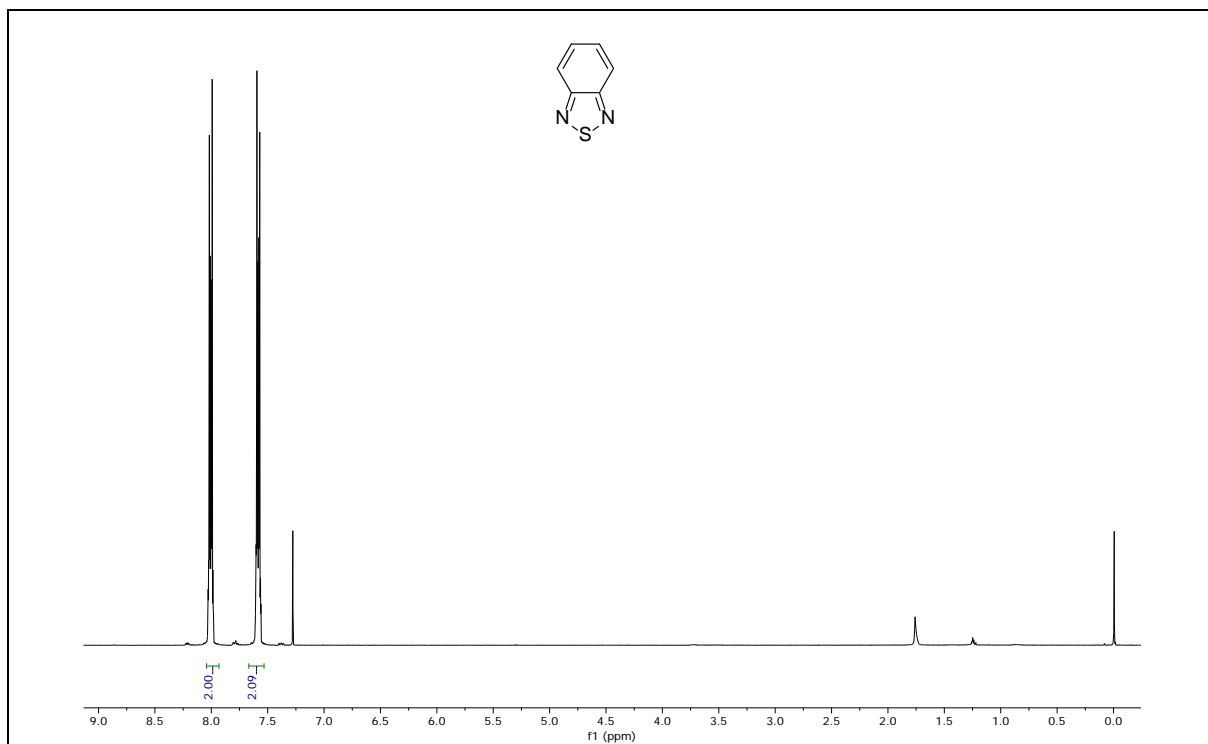
Em um balão de 50 mL, previamente seco, o álcool propargílico (5,35 mmol, 311,53 μ L) e trietilamina seca (4,95 mmol, 688,70 μ L) foram dissolvidos em diclorometano (2,5 mL), a solução formada foi resfriada em um banho de gelo. Prepara-se uma solução do 3-(isocianatopropil)trietóxisilano (4,8 mmol, 1,19 mL) em 1,5 mL de diclorometano que é adicionada de forma lenta durante 15 minutos à primeira solução feita à 0°C. Após completa adição, a mistura reacional é mantida sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. O produto é obtido após remoção dos voláteis (DCM e excesso de álcool propargílico) em rotaevaporador. Óleo amarelo claro. Rendimento: 1,30g, 90%. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.08 (s, 1H), 4.68 (d, J= 2.4 Hz, 2H), 3.82 (q, J= 7Hz, 6H), 3.20 (q, J= 6,4Hz, 2H), 2.46 (t, J= 2,4 Hz, 1H), 1.63 (qui, J= 6,4Hz, 2H), 1.24 (t, J= 7Hz, 9H), 0,67-0.60 (m, 2H).

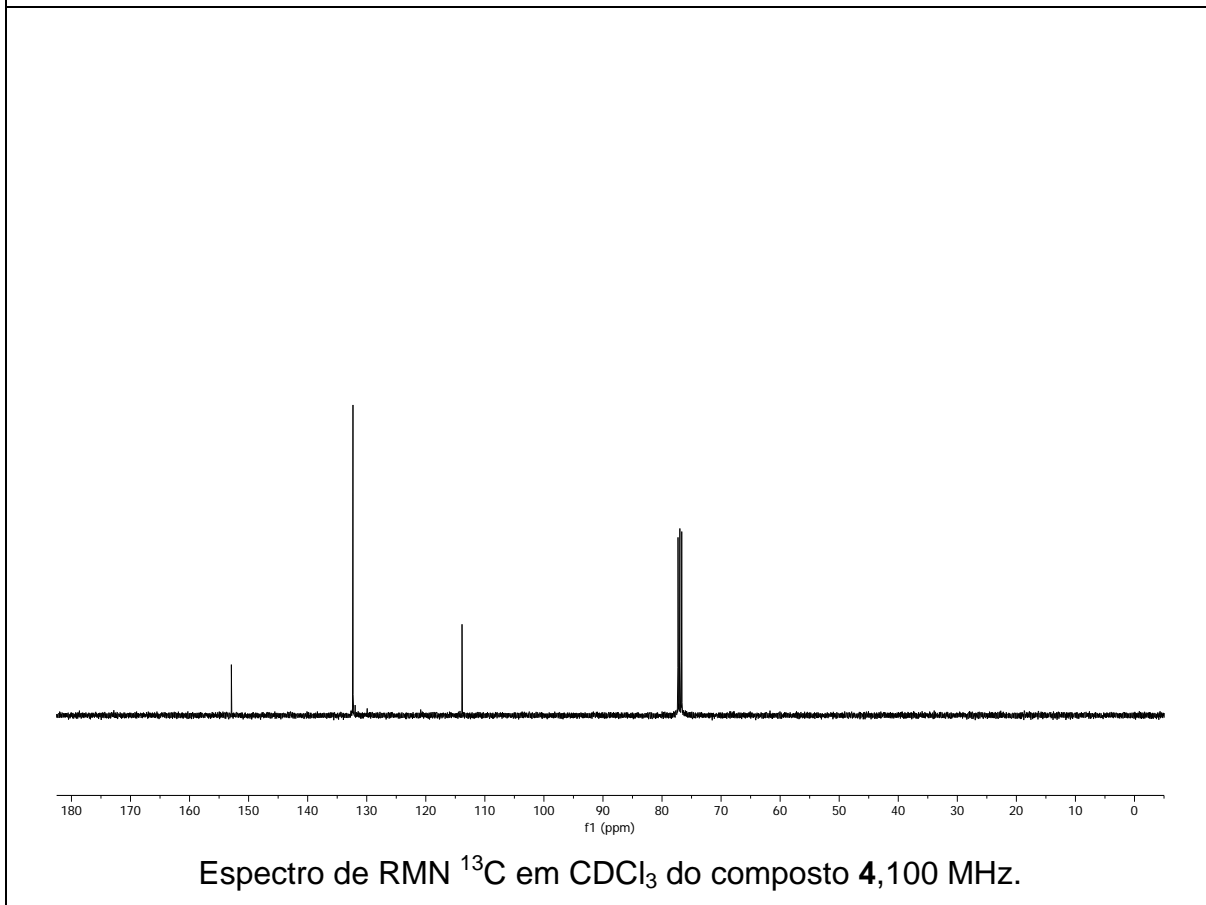
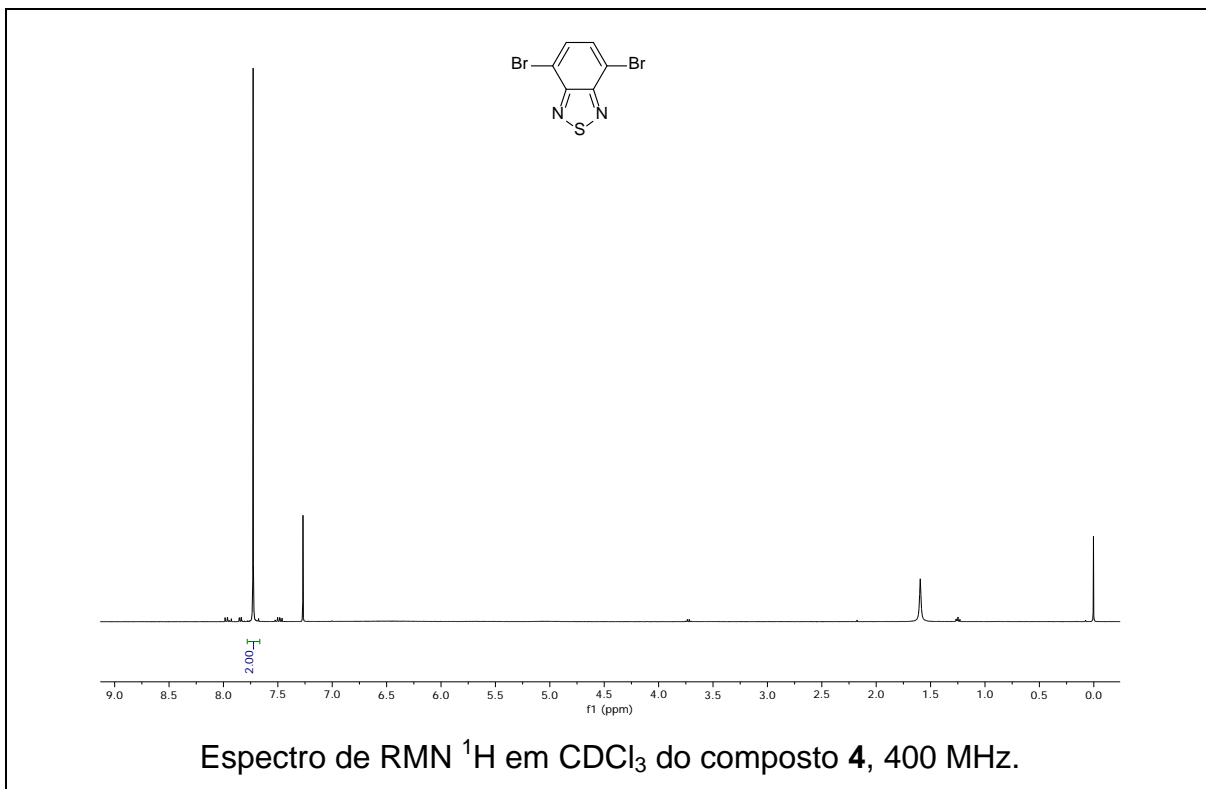
9.5.6. Preparação da benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(prop-2-ine-3,1-diil) bis((3-(trietoxisilil)propil)carbamato) (**40**)

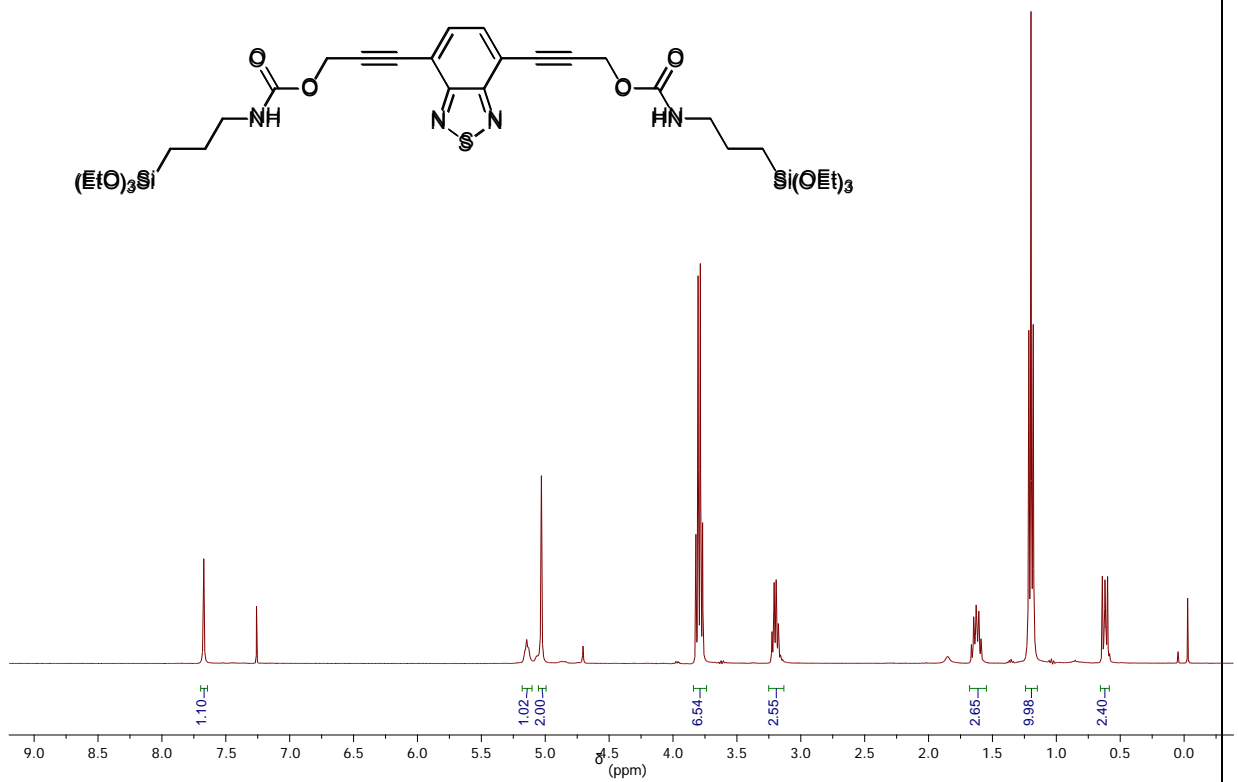
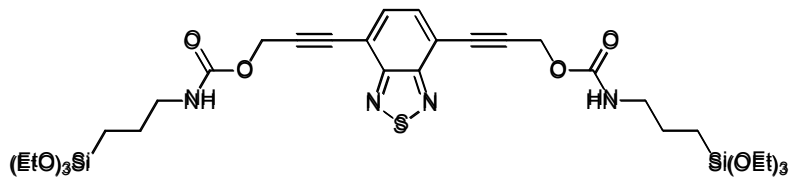


Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, uma solução de alcino **38** (182,1 mg, 0,6 mmol) em THF (4 mL) foi preparada. Em seguida, PdCl₂(PPh₃)₂ (10,5 mg, 0,015 mmol, 5 mol %), iodeto de cobre (3 mg, 0,015 mmol, 5 mol %), BTB dibromada **4** (88,2 mg, 0,3 mmol) e trietilamina (1 mL) foram adicionados. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 18 horas e então extraída com acetato de etila (3x5 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NH₄Cl, seca com MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash. O produto puro foi obtido como um sólido alaranjado. Rendimento: 110 mg, 50 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,70 (s, 2H); 5,17 (t, *J* = 5,5 Hz, 2H); 5,06 (s, 4H); 3,82 (q, *J* = 7,0 Hz, 12H); 3,22 (q, *J* = 7,0 Hz, 4H); 1,65 (qui, *J* = 7,0 Hz, 4H); 1,22 (t, *J* = 7,0 Hz, 18H); 0,67-0,62 (m, 4H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 155,5; 154,1; 132,9; 116,6; 92,0; 81,4; 58,4; 53,0; 43,5; 23,1; 18,2; 7,5.

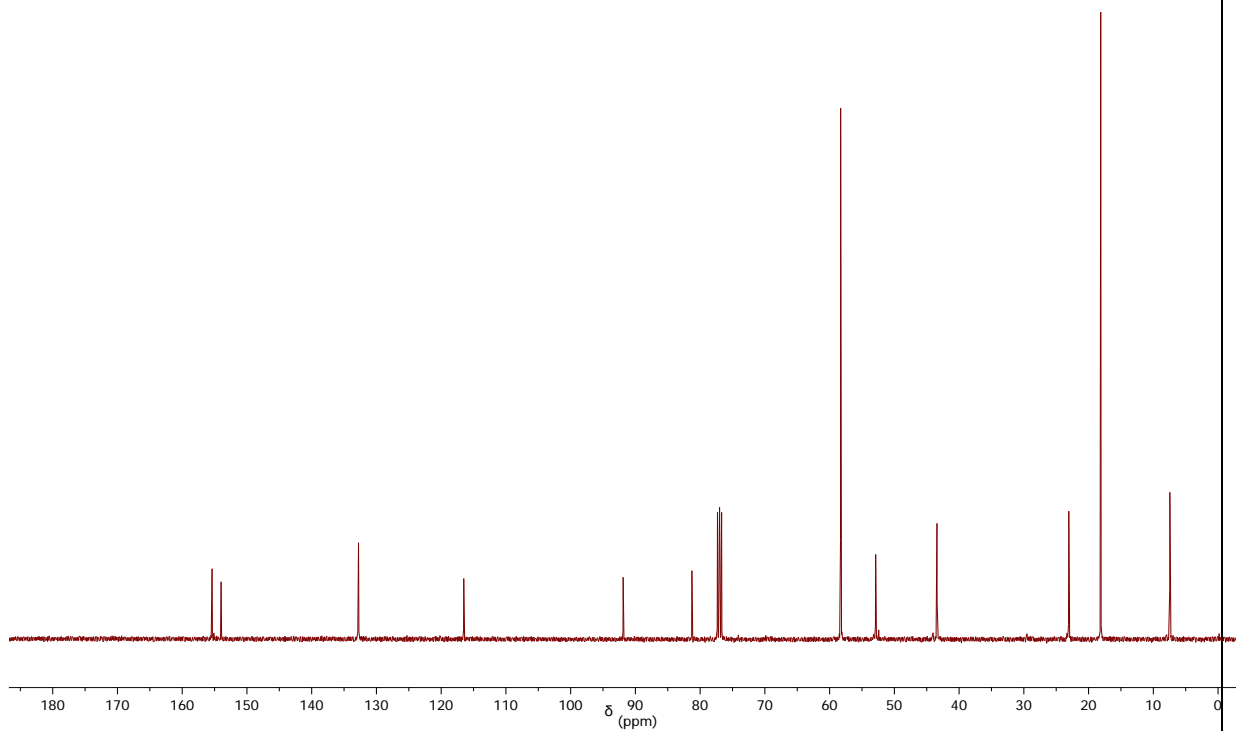
ANEXOS







Espectro de RMN ^1H do composto **40** em CDCl_3 , 400 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do composto **40** em CDCl_3 , 100 MHz.

REFERÊNCIAS

- ¹ EUCLIDES et alii. (1996). *Ottica*. Trad. de F. Incardona. Roma, Di Renzo Editore.
- ² HENRY C. KING. The History of the Telescope. 1955 edition. England. Reprint of the Charles Griffin & Co. 480 pages.
- ³ NEWTON, Isaac, *Opticks or a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light*. William and John Innys. London 1704. 281p. ill. 1st edition.
- ⁴ BEISER, A. Modern Physics: an introductory survey. London: Addison-Wesley (1968).
- ⁵ VALEUR, B.; Berberan-Santos, M. N. *Journal of Chemical Education* **2011**, 88 (6), 731-738.
- ⁶ VALEUR, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH: New Jersey, **2001**.
- ⁷ GILBERT, A.; Baggott, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, 1st ed., Blackwell Science, Oxford, **1991**.
- ⁸ ALBANI, J. R., *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy* 1^a ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, **2008**.
- ⁹ LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed., Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, **1999**.
- ¹⁰ BERLMAN, I., *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. Elsevier: **2012**.
- ¹¹ NETO, B. A.; Lapis, A. A. M.; Silva, E. N.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228.
- ¹² BALASANKAR, T.; Gopalakrishnan, M.; Nagarajan, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 728.
- ¹³ GOZZO, F. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 4487.
- ¹⁴ MATAKA, S.; Takahashi, K.; Imura, T.; Tashiro, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, 19, 1481.
- ¹⁵ a) CHIMIRRI, A.; Grasso, S.; Monforte, M.; Rao, A.; Zappala, M.; Monforte, A. M.; Pannecouque, C.; Witvrouw, M.; Balzarini, J.; De Clercq, E. *Antiviral Chem. Chemother.* **1999**, 10, 211;
b) CHIMIRRI, A.; Grasso, S.; Monforte, A. M.; Monforte, P.; Zappala, M. *Farmaco* **1991**, 46, 817.
- ¹⁶ THOMAS, K. R. J., J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 83.
- ¹⁷ NETO, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Correa, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1560.
- ¹⁸ CHEN, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1224.
- ¹⁹ a) KARIKOMI, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791;
b) YAMASHITA, Y.; Suzuki, K.; Tomura, M. *Synth. Met.* **2003**, 133, 341.
- ²⁰ YAMASHITA, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Imaeda, K. *Chem. Commun.* **1997**, 1851.
- ²¹ CARVALHO, P. H. P. R. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- ²² STOKES, G. G. *Philos. Trans.* 1852, 142, 463–562.
- ²³ STOKES, G. G. *Philos. Trans.* 1853, 143, 385–396.
- ²⁴ GOTO, Y.; Mizoshita, N.; Ohtani, O.; Okada, T.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4495.
- ²⁵ (a) SHEA, K. J.; Loy, D. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306. (b) Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 79, 111.
- ²⁶ SANCHEZ, C.; Boissiere, C.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Durupthy, M.; Faustini, M.; Grosso, M.; Laberty-Robert, C.; Nicole, L.; Portehault, D.; Ribot, F.; Rozes, L.; Sassoie, C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 221.
- ²⁷ PARK, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, 3, 297.
- ²⁸ NI, F.; Wu, Z.; Zhu, Z.; Chen, T.; Wu, K.; Zhong, C.; An, K.; Wei, D.; Ma, D.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 1363.
- ²⁹ IKAI, M.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 11857.
- ³⁰ HEMGESBERG, M.; Ohlmann, D.; Schmitt, Y.; Wolfe, M.; Muller, M.; Erb, B.; Sun, Y.; Gooben, L.; Gerhards, M.; Thiel, W. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2142.
- ³¹ MANOSO, A. S.; DeShong, P. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7449.
- ³² HOU, M.; Wang, P.; Zhang, Z.; Chen, J. "Polymer containing dithienyl benzothiadiazole unit, preparation method and application thereof in solar cell device." CN 103848976, 2014.
- ³³ JIA, Z.; Li, S.; Wang, L. *Scientific Reports* **2018**, 8, 3256.
- ³⁴ DA SILVA, Y.J.A.B., do Nascimento, C.W.A. & Biondi, C.M. *Environ Monit Assess* **2014**, 186, 47.
- ³⁵ FITZGERALD, W. F.; Lamgorg, C. H.; Hammerschmidt, C. R. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 641.

- ³⁶ ZOU, Q.; Zou, L.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14441.
- ³⁷ JENKINSON, D. R.; Cadby, A. J.; Jones, S. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12585.
- ³⁸ RUST, M.; Bates, M.; Zhuang, X. *Nat. Methods* **2006**, *3*, 793.
- ³⁹ STÖBER, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1968**, *26*, 62.
- ⁴⁰ LI, L.; Cui, Q.; Zhang, S. "Application method of fluorescent conjugated oligomer-silica composite nanoparticle to latent fingerprint development." CN 107163931, 2017.
- ⁴¹ DENMARK, S. E.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1073.
- ⁴² ZHANG, S.; Liu, R.; Cui, Q.; Yang, Y.; Cao, Q.; Xu, W.; Li, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44134.
- ⁴³ (a) HINSBERG, O. *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 2895. (b) Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handersman, B.; Tull, R. J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2823.
- ⁴⁴ CHO, B. T.; Kim, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1996**, 2901.
- ⁴⁵ GADAKH et al. / *Bioorg. Med. Chem.* *22* (2014) 2875–2886.
- ⁴⁶ YANG et al. *Macromolecules*, Vol. 36, No. 20, 2003.
- ⁴⁷ LEI Wu, Ulrich Glebe, Alexander Böker* *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600475
- ⁴⁸ (a) HARTELY, F. R.; *Organometal. Chem. Rev. A.*, 1970, *6*, 119. (b) Barbiéri, R. S.; Massbni, A. C.; Bellato, C. R. *Quim. Nova* **1991**, *14*, 212.
- ⁴⁹ SONOGASHIRA, K. (2002), "Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides", *J. Organomet. Chem.*, **653**: 46–49
- ⁵⁰ GLASER, Carl. "Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure". *Annalen der Chemie und Pharmacie.* **154** (2): 137–171
- ⁵¹ *Org. Lett.*, *5*, 11, 2003.
- ⁵² (a) ITO, S.; Yamada, T.; Taguchi, Yamaguchi, Y.; Asami, M. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1963. (b) Kato, S.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi, T.; Mataka, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2303.
- ⁵³ (a) FANG, Q.; Xu, B.; Jiang, B.; Fu, H.; Chen, X.; Cao, A. *Chem. Commun.* **2005**, 1468. (b) Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7813.
- ⁵⁴ SANCHEZ, C., B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- ⁵⁵ SANCHEZ, C., P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696.
- ⁵⁶ a) LEONARD, A., P. Dandoy, E. Danloy, G. Leroux, C. F. Meunier, J. C. Rooke, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 860; b) J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907; c) J.-M. Oh, D.-H. Park, J.-H. Choy, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 583; d) G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422.
- ⁵⁷ RYTWO, G., *Macla* **2008**, *9*, 15.
- ⁵⁸ PANGBORN, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- ⁵⁹ STILL, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.