

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**COMPOSTOS FOTOLUMINESCENTES BASEADOS EM
DIBENZOTIADIAZOLAS E BIPIRIDINAS IONOFILICAS: SINTESE E
APLICAÇÃO**

Doutoranda: Patrícia da Costa Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont.

Tese apresentada como requisito para a
obtenção do grau de Doutor em Química.

Porto Alegre, janeiro de 2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, Patrícia da costa Ferreira, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre novembro de 2009 e janeiro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eder João Lenardão

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky

Prof. Dr. José Eduardo Damas Martins

Prof. Dr. Gustavo Pozza Silveira

Prof. Dr. Jairton Dupont

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço meus pais Mirian de Fátima Rosa da Costa e Olino Ferreira por sempre me estimularem a estudar e progredir.

Ao meu marido Luis Fernando Espinosa de Farias e meus irmãos Greice Ferreira e Eduardo Ferreira por estarem sempre presentes na minha vida.

À minha amiga Graci pela amizade e carinho.

Aos meus colegas do k 102 Gabriela, Jones, Vivi, Melissa, Jackson, a Luciane, Luciana, Dago, Barbara, Janine, Nathalia, Marci, Cris e Alan que dividiram espaço do laboratório comigo durante os 4 anos de pesquisa.

Aos meus colegas Fabi e Pedro, que me ajudaram muito a sanar minhas dúvidas.

Aos Professores Angélica, Diogo e Gunter que colaboraram muito para o andamento deste trabalho e sempre me ajudaram a resolver muitas dúvidas relativas à química.

Ao Professor Jairton que me recebeu para trabalhar no seu laboratório e disponibilizou seu tempo para realizar este trabalho.

Ao Professor Fabiano que realizou todas as análises fotofísicas.

Ao Antonio que realizou as análises de espectrometria de massas.

Ao Professor Marcos e ao aluno de iniciação científica Rafael que realizaram os testes com os corantes de rutênio para células solares.

Aos amigos, colegas e funcionários do IQ que de alguma forma tiveram colaboração nesse trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

Agradecimentos.....	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Esquemas.....	vii
Índice de Tabelas.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	ix
Resumo.....	x
Abstract.....	xii
Capítulo 1.....	1
Introdução: Luminescência.....	2
As 2,1,3-benzotiadiazolas.....	5
Os carboidratos.....	7
Reação de Cicloadição 1,3-Dipolar na formação de 1,2,3-triazóis.....	8
Corantes metálicos.....	10
Células solares.....	12
Reações fotoquímicas.....	15
Objetivos.....	17
Capítulo 2.....	19
Resultados e Discussão: Novas BTDs.....	20
Capítulo 3.....	40
Resultados e Discussão: Novos Corantes de Ru.....	41
Capítulo 4.....	59
Considerações Finais e Perspectivas.....	60
Capítulo 5.....	61
Parte Experimental.....	62
Referências bibliográficas.....	77
Espectros selecionados.....	86
Anexos.....	93

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de Jablonski.....	2
Figura 2: Núcleo da 2,1,3-benzotiadiazola.....	5
Figura 3: Estrutura do complexo patenteado por Grätzel N3.....	11
Figura 4: Estrutura do sensibilizador de Ru de Grätzel.....	13
Figura 5: Uma célula fotovoltaica usando TiO ₂ como material semicondutor e um complexo polipiridínico de Ru(II).....	14
Figura 6: [Ru(bpy) ₃] ²⁺ usado em fotocatalise nos anos 70.....	15
Figura 7: Ciclo do quenching oxidativo e redutivo do Ru(bpy) ₃ ²⁺	16
Figura 8: Abordagem geral para a síntese das novas BTDs.....	17
Figura 9: Abordagem geral para a síntese dos novos corantes metálicos.....	18
Figuras 10: Espectro de H ¹ -RMN do corante 21	28
Figuras 11: Espectro de C ¹³ -RMN do corante 21	29
Figuras 12: Espectro de H ¹ -RMN do corante 23	31
Figuras 13: Espectro de C ¹³ -RMN do corante 23	32
Figura 14: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes 20 - 23 em etanol.....	33
Figura 15: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes 20 - 23 em acetonitrila.....	33
Figura 16: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes 20 - 23 em 1,4-dioxano.....	34
Figura 17: Espectro de fluorescência do corante 20 em adição de vários sais NO ₃ ⁻ (20 eqv.) em acetonitrila (λ _{ex} =405 nm).....	37
Figura 18: Espectros de fluorescência do corante 20 (8,14x10 ⁻⁶ M) em adição de vários ion NO ₃ ²⁺ em acetonitrila (acima) e etanol (abaixo) (λ _{ex} =405 nm).....	37
Figura 19: Espectro de H ¹ -RMN do corante 32	45
Figura 20: Espectro de C ¹³ -RMN do corante 32	46
Figura 21: Espectro de H ¹ -RMN do corante 34	47
Figuras 22: Espectro de C ¹³ -RMN do corante 34	48
Figura 23: Espectro de absorvância dos corantes 32 e 34 e do ligante 29 em metanol.....	49

Figura 24: Espectro de absorbância dos corantes 32 em metanol, dioxano, acetonitrila, e dimetilsufoxido.....	49
Figura 25: Espectro de absorbância dos corantes 34 em metanol, dioxano, acetonitrila, e dimetilsufoxido.....	50
Figura 26: Espectro de emissão de fluorescência do ligante 29 em metanol.....	51
Figuras 27: Espectro de emissão de fluorescência do corante de Ru 32	52
Figuras 28: Espectro de emissão de fluorescência do corante de Ru 34	52
Figura 29: Estrutura dos corantes testados para células solares.....	54
Figura 30: Espectro de FTIR dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ modificado.....	55
Figura 31: Espectro de FTIR do Ru 34 adsorvido na superfície do TiO ₂ modificado.....	56
Figura 32: Estrutura dos corantes Ru 535 e 34	56
Figura 33: Curvas de corrente <i>versus</i> potencial das células solares sensibilizadas com os corantes Ru 353 e 34	57

Índice de Esquemas

Esquema 1: Configuração do núcleo benzotiadiazola.....	6
Esquema 2: Mecanismo proposto por Sharpless da <i>click chemistry</i>	9
Esquema 3: Tentativa de sintetizar complexo de BTD-Ir 7	20
Esquema 4: Tentativa de sintetizar complexo de BTD-Ru 8	20
Esquema 5: Síntese do azido-açúcar 11	21
Esquema 6: Síntese da azido-açúcar 14	22
Esquema 7: Síntese da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola 16	22
Esquema 8: Reação de Acoplamento de Suzuki.....	23
Esquema 9: Reação de Acoplamento de Suzuki com NCP-Pd.....	23
Esquema 10: Reação de Acoplamento Sonogashira do composto 17	24
Esquema 11: Reação de Acoplamento Sonogashira do composto 16	24
Esquema 12: Mecanismo de formação do 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.....	25
Esquema 13: CuAAC com azida 11	26
Esquema 14: CuAAC com azida 14	27
Esquema 15: Desproteção do composto 23	39
Esquema 16: Síntese do ligante 29	42
Esquema 17: Síntese do complexo 32	43
Esquema 18: Síntese do complexo 34	44
Esquema 19: Síntese do fenol 36 na presença dos fotocatalisadores 32 e 34	58
Esquema 20: Ciclo catalítico proposto para fotocatalise de formação do fenol.....	58

Índice de tabelas

Tabela 1: Dados de espectroscopia no UV-Vis dos corantes 20 – 23	35
Tabela 2: Dados de fluorescência e excitação dos corantes 20 – 23	36
Tabela 3: Dados relevantes para espectroscopia no UV-Vis dos complexos de Ru	51
Tabela 4: Dados de fluorescência dos espectros de emissão dos complexos de Ru, onde os deslocamentos de Stokes é $\Delta\lambda_{ST}$ (nm).....	53

Lista de Abreviaturas

PF₆⁻ – Anion Hexafluorofosfato

BTD - 2,1,3-benzotiadiazola

d - Dubleto

dd - Duplo Dubleto

HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*)

J - Constante de Acoplamento

Ligante **29** - Brometo { 4,4'- bis (1,1' metil - imidazol) -2,2'- biperidina }

LUMO - orbital molecular desocupado de menor energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)

MC - Metal Centred (Centrado no Metal)

MLCT - Metal Ligand Centred Transição (Transições entre o metal e o ligante)

m – Multipleteo

Py - Piridina

Ru – **32** - Hexafluorofosfato { bis (2,2'- biperidina) - 4,4'- bis (1,1' metil - imidazol) - 2,2'- biperidina } Ru (II)

Ru – **34** - Hexafluorofosfato [tris { 4,4'- bis (1,1' metil - imidazol) -2,2'- biperidina }] Ru (II)

RMN - ressonância magnética nuclear

RMN ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S - Singleto

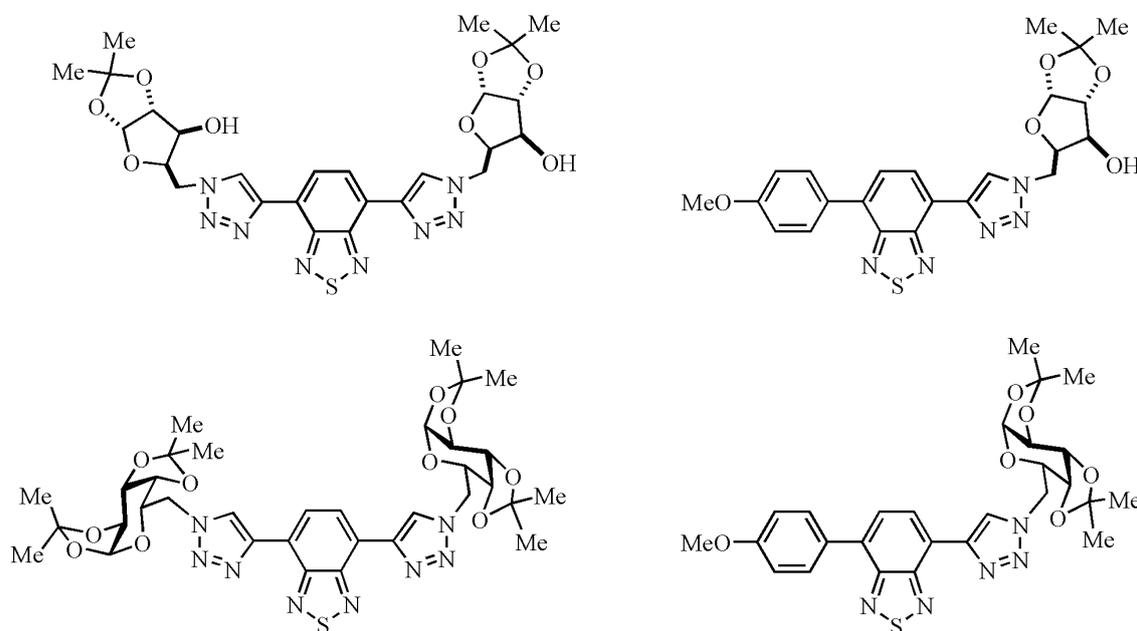
sl - Singleto Largo

t – Tripleto

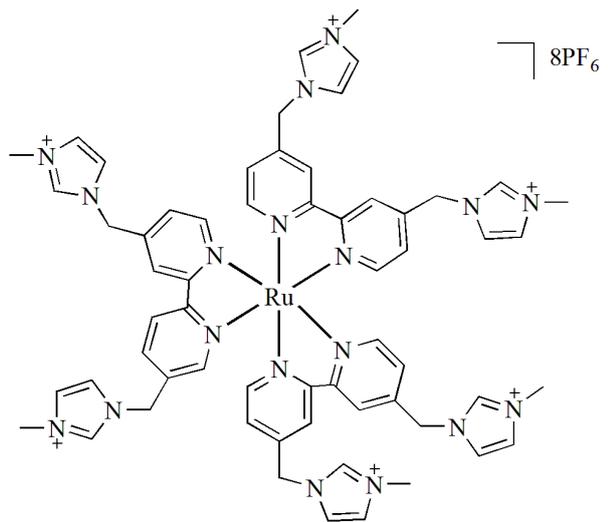
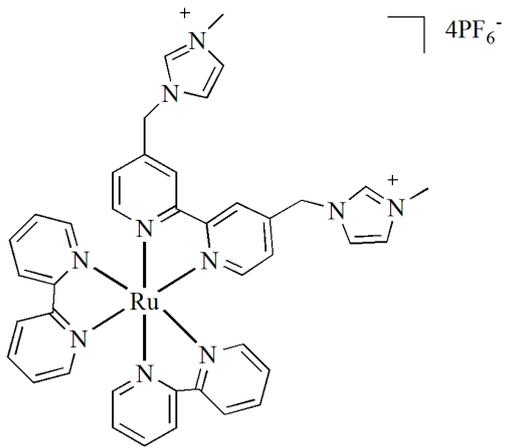
UV - ultravioleta

Resumo

A presente tese é dividida em duas partes distintas: a primeira delas descreve a síntese e caracterização de novos corantes fotoluminescentes baseados no núcleo benzotiadiazola (BTD). A síntese desses novos compostos fluorescentes foi realizada através de uma rota sintética simples, a cicloadição 1,3-dipolar alquinil – azida, que foi realizada utilizando-se um catalisador de cobre (I) (CuAAC). Para obtenção desses compostos a cicloadição foi realizada entre azidas derivadas de carboidratos (xilose e galactose) e compostos BTD alquinil-substituídos. Os derivados estudados exibem seletividade de ligação para Ni^{+2} entre uma série de cátions em solução de CH_3CN .

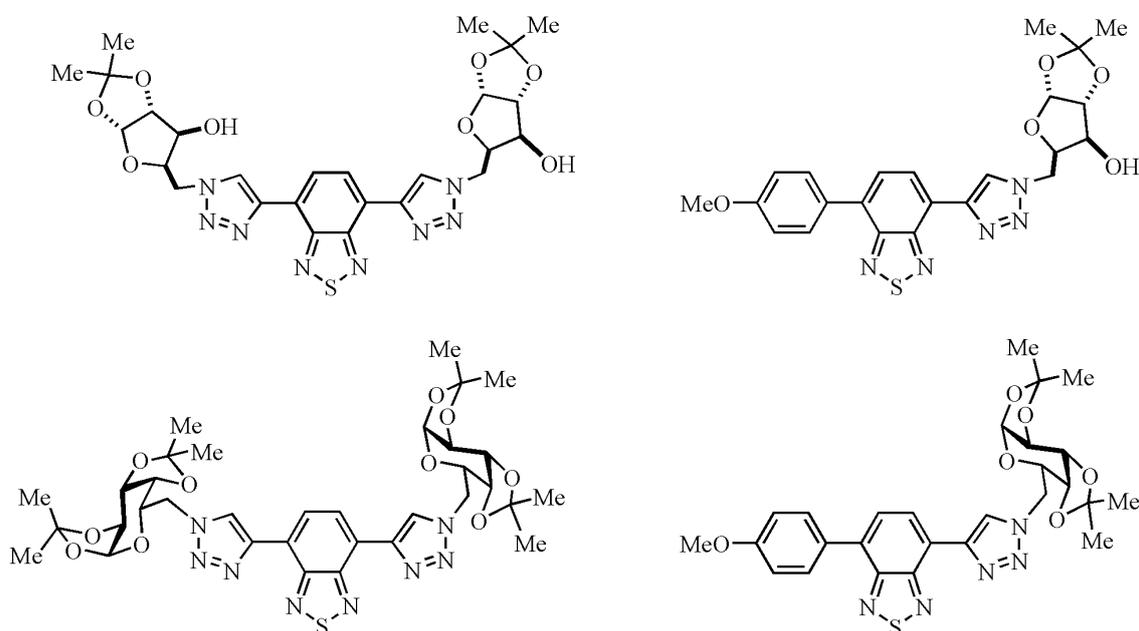


Na segunda parte da tese, a síntese de uma nova classe de corantes de rutênio foi realizada empregando um ligante bipyridina funcionalizado com cátions imidazólicos. A utilização desse ligante na síntese de complexos de rutênio levou à formação de dois corantes: um deles possuindo na estrutura apenas um ligante imidazóil-substituído e outro possuindo três desses ligantes. Os corantes foram empregados em células solares e como fotocatalisadores em reações orgânicas. Nas células solares o complexo trissubstituído apresentou eficiência de 0,2 % e nas reações de fotocatalise ambos corantes demonstraram bons resultados.

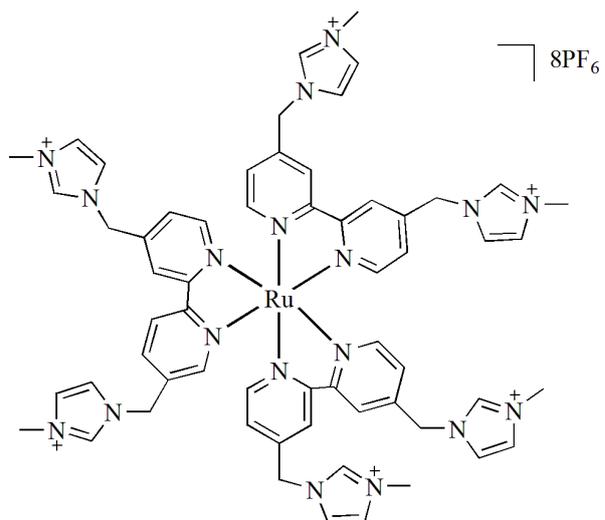
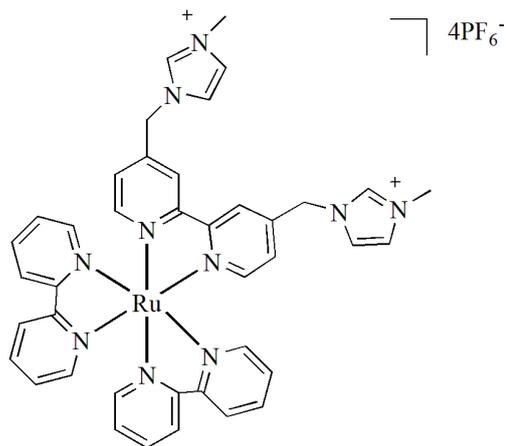


Abstract

This thesis is divided in two distinct parts: the first part describes the synthesis and characterization of novel photoluminescent compounds based on benzothiadiazole (BTD) moiety. The synthesis of these fluorescent compounds was achieved by using a simple reaction: copper catalyzed azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC). For the obtainment of these compounds the cycloaddition was performed between carbohydrates-derived azides and alkenyl-substituted BTDs. These compounds exhibit binding selectivity to Ni^{+2} among a series of cations in CH_3CN solution.



In the second part of the work, the synthesis of a novel sort of ruthenium-based dyes was performed employing an imidazolium functionalized bipyridine ligand. The employment of this ligand in the synthesis of ruthenium complexes led to two dyes: one of them possessing only one imidazolium functionalized ligand e another having three of these ligands. The dyes were employed in solar cells and as photocatalysts in organic reactions. In solar cells the complex trisubstituted exhibited efficiency of 0.2%, and the photocatalytic reactions using both dyes showed good results.



Capítulo 1

Introdução e objetivos

Introdução: Luminescência

Luminescência é o nome dado ao fenômeno realizado por algumas substâncias com a capacidade de emissão de luz, produzida através de uma excitação eletrônica. Para que esta ocorra é necessário o fornecimento de energia à molécula. Há várias formas de fornecer energia a uma molécula, como fonte térmica, fonte luminosa, entre outras.¹

O fenômeno da luminescência ocorre da seguinte maneira: os elétrons podem passar do estado de menor energia (normalmente o estado fundamental) para o estado de maior energia (estado excitado), através do fornecimento de energia à molécula. Esses elétrons excitados podem voltar para o estado fundamental ou para outro estado de menor energia (processo conhecido como relaxação molecular), perdendo parte ou toda a energia que foi absorvida em forma de fótons (luz).¹

Há dois tipos de mecanismos de dissipação energética: os mecanismos radioativos, em que a energia absorvida é dissipada como energia luminosa, e os mecanismos não radioativos, em que a energia de excitação é dissipada por meio ou de reações químicas ou de liberação de calor. Os mecanismos radioativos podem ser divididos em duas categorias: a fluorescência e a fosforescência, e os mecanismos não radioativos podem ser divididos em processos físicos e processos químicos.¹

Alexander Jablonski (1898-1980), considerado pai dos estudos da espectroscopia de fluorescência, desenvolveu um diagrama (Figura 1) que hoje leva seu nome, o qual facilita a compreensão dos processos de relaxação molecular.²

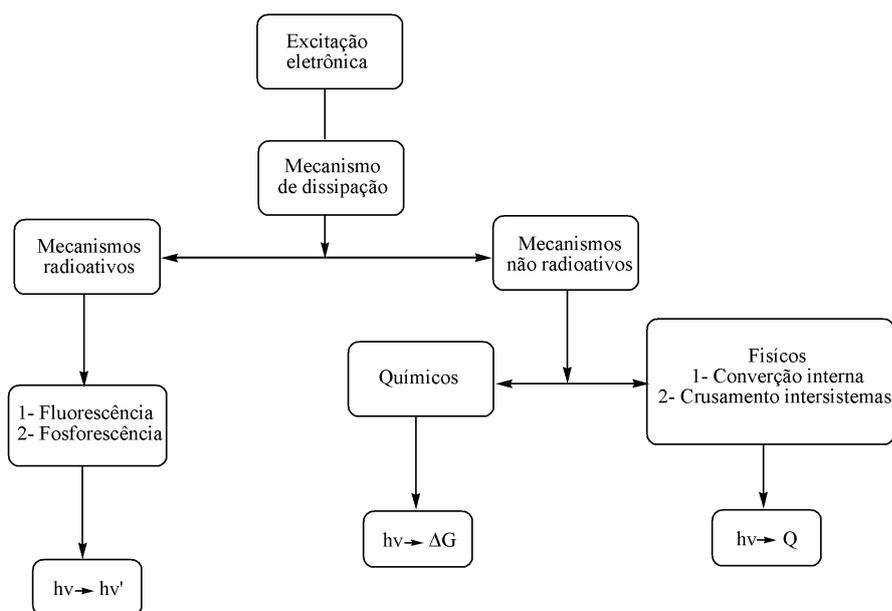


Figura 1: Diagrama de Jablonski.

O diagrama de Jablonski é uma ferramenta essencial para compreender de uma forma simples os processos de absorção de fóton, conversão interna, cruzamento intersistema, fosforescência e fluorescência. Os estados eletrônicos singletos, o fundamental, o primeiro e o segundo são descritos por S_0 , S_1 e S_2 , e os estados tripletos por T, respectivamente.

No processo de absorção de fóton, um fluoróforo é excitado para algum nível vibracional mais alto de seus estados de singlete S_1 e S_2 e, então, vários processos ocorrem:

a- Conversão interna: é uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, ou seja, a relaxação ocorre entre um estado singlete S_1 para outro estado singlete S_1 ;

b- Cruzamento intersistemas: é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades, ou seja, a relaxação ocorre a partir de um estado excitado singlete S_1 para outro estado excitado tripleto T de menor energia. Também se caracterizam por cruzamentos intersistemas as relaxações de um estado excitado tripleto T para outro estado excitado singlete S_1 , ou a relaxação de um estado excitado tripleto T para o estado fundamental S_0 ;

c- Na fluorescência, ocorre a emissão de luz durante relaxação de um estado excitado singlete S_1 para um estado fundamental também singlete S_0 .³ O que diferencia a fluorescência da fosforescência é a escala de tempo da emissão, ou seja, a fluorescência ocorre rapidamente, se completa em cerca de 10^{-5} s (ou menos) depois do momento da excitação, enquanto a emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da irradiação.

Para se obter informações sobre amostras fluorescentes e fosforescentes é empregada a espectroscopia de absorção na região UV/visível. Este é um dos métodos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas: mede-se a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, é valiosa para a identificação dos grupos funcionais em uma molécula e determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes. Os espectros de absorção na região UV/visível apresentam, geralmente, comprimentos de ondas na faixa entre 200 a 800 nm.⁴

Muitas moléculas orgânicas são capazes de absorver luz na região do ultravioleta e emitir na região do visível. Uma das transições mais importantes dos compostos orgânicos ocorre em grupo insaturado (sistema conjugado de ligações π). Quando a radiação ultravioleta incide na estrutura insaturada, ocorre uma excitação eletrônica e um elétron é

promovido do orbital molecular ocupado de maior energia (*highest energy occupied molecular orbital* - HOMO) para um orbital molecular desocupado de mais baixa energia (*lowest energy unoccupied molecular orbital* - LUMO). Esta transição eletrônica é denominada de $\pi \rightarrow \pi^*$ (pi para pi anti - ligante).⁵

Complexos metálicos também são capazes de absorver luz na região do ultravioleta e emitir na região do visível. Esses podem ter três tipos de transição, ou seja, estado excitado centrado no metal (*metal centre* - MC), devido à promoção do elétron do orbital t_{2g} ao e_g , estados excitados centrados no ligante com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (*ligand centered* - LC) e transições entre o metal e o ligante (*metal to ligand charge transfer* - MLCT).⁶

Os compostos fotoluminescentes de conjugação π -estendida⁷ têm uma grande utilização nas áreas científicas. Duas classes muito importantes de compostos com conjugação π -estendida são as 2,1,3-benzotiadiazola (BTDs) e complexos metálicos. Para o desenvolvimento deste trabalho foi levado em consideração esse tipo de estrutura. Os compostos contendo o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola têm recebido muita atenção nos últimos anos, particularmente na última década, em razão da sua aplicação como fungicida,⁸ regulador de genes,⁹ herbicida,¹⁰ antibactericida,¹¹ materiais fluorescentes, condutores orgânicos¹² e também recebido uma atenção considerável devido a sua potencial aplicação em optoeletrônica, nos chamados OLEDs (*organic light emitting diodes*).^{13,14} Outra estrutura levada em consideração neste trabalho são os complexos organometálicos que podem ser utilizados em sistemas fotovoltaicos.^{15,16} Assim como nas células solares, estes também são utilizados como sensibilizadores de semicondutores em sistemas para fotólise da água¹⁷ e também em reações de fotocatalise.¹⁸

As 2,1,3-benzotiadiazolas (BTDs)

As moléculas fotoluminescentes com conjugações π fortemente deslocalizadas têm recebido considerável atenção devido a sua potencial aplicação em optoeletrônica, nos chamados OLEDs.^{13,14} Dentre as moléculas orgânicas¹⁹ existentes e já exploradas, a 2,1,3-benzotiadiazola (BTD; Figura 2) encontra-se entre os compostos mais importantes utilizados na química de compostos fotoluminescentes e aplicável em tecnologia de luz. São exemplos os OLEDs, devido às suas propriedades, tais como seu potencial de redução relativamente alto e sua afinidade eletrônica.^{7,13}



Figura 2: Núcleo da 2,1,3-benzotiadiazola (BTD).

Os sistemas 2,1,3-benzotiadiazola, assim como seus derivados de conjugações π estendida, apresentam várias características interessantes para a construção de novas moléculas luminescentes:

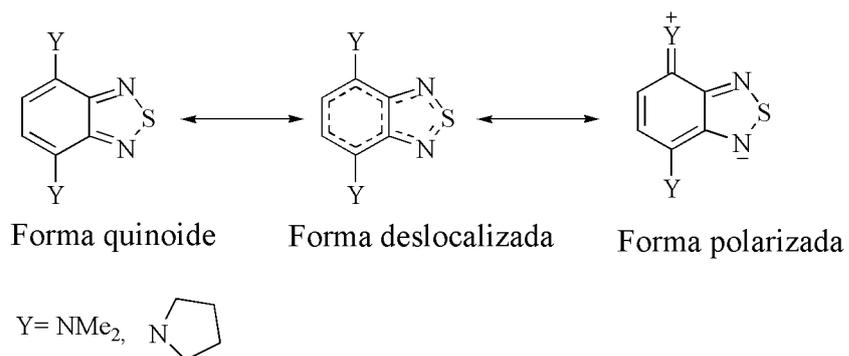
a- Este sistema heterocíclico tem uma forte capacidade retiradora e aceptora de elétron. Compostos contendo este anel são possíveis candidatos a transportar elétrons.²⁰

b- Normalmente são fluoróforos eficientes;²¹

c- Devido a sua grande polarização (no sentido do anel tiadiazola), o núcleo BTD usualmente auxilia na formação de estruturas cristalinas bem ordenadas, onde se destacam nas moléculas, principalmente, as interações intermoleculares do tipo π - π ;²²

d- A sua preferência por uma configuração quinooidal permite pensar em um quinoide como uma estrutura cíclica de ligações duplas conjugadas havendo deslocalização das ligações π . Essa deslocalização causa drásticos deslocamentos nos comprimentos de absorção desses compostos.²³

Suzuki e colaboradores relatam derivados do núcleo BTD, com grupos amínicos doadores de elétrons, que apresentaram as substituições nas posições 4 e 7 do anel BTD, indicando a preferência dessas moléculas à configuração quinooidal (Esquema 1).²⁴



Esquema 1: Configuração do núcleo benzotriazola.

Atualmente, moléculas derivadas das BTDs são amplamente investigadas, devido às suas propriedades fotofísicas, bem como coeficiente de extinção elevado, fluorescência intensa e grande deslocamento de Stokes.²⁵ O núcleo BTD é utilizado na síntese de novas moléculas, com a finalidade de aumentar o valor de potencial de redução e energia de ativação.²⁶ Estas características são úteis em uma variedade de aplicações, tais como materiais ópticos e quimiossensores.²⁷⁻³¹ Os fluorescentes derivados da BTD têm sido descritos como corantes com grande número de aplicações, tais como: detector de metais,³² de proteínas,³³ de DNA,³⁴ de imagens de células vivas,³⁵⁻³⁷ e corantes em tempo real PCR (*Polymerase Chain Reaction* - Reação em Cadeia da Polimerase).³⁸

Os carboidratos

O termo carboidratos foi originado no século XIX, na França. Os primeiros químicos observaram que os carboidratos possuem fórmulas moleculares que os fazem parecer hidratos de carbono, $C_n(H_2O)_n$. Com o passar do tempo, estudos estruturais revelaram que essas substâncias não eram hidratos, porque não continham moléculas de água intactas, mas o termo carboidratos persiste.³⁹ Essas moléculas geralmente são definidas como aldeídos e cetonas poli-hidroxílicos ou substâncias que se hidrolisam para produzir aldeídos e cetonas poli-hidroxílicos.⁴⁰ Os carboidratos são moléculas disponíveis naturalmente, constituem a maior parte das biomoléculas abundantes na terra; portanto, são abundantes e baratos.⁴¹ Eles apresentam baixa toxicidade e são moléculas polifuncionais com variação de estruturas. Além disso, devido à presença de grupos hidroxilas, os carboidratos apresentam boa solubilidade em água.⁴²

Além dos carboidratos estarem disponíveis abundantemente na natureza, eles também desempenham papéis muito importantes em um grande número de ciclos bioquímicos e esta classe também tem sido grande alvo de estudo de químicos orgânicos.⁴³

Na área dos carboidratos pode-se enfatizar a importância do químico alemão Emil Fischer (1852-1919), destacando os seus estudos sobre a composição, configuração, natureza e síntese dos açúcares que, em aproximadamente 1890, teve uma das suas primeiras descobertas: a síntese total da glicose, frutose e manose a partir do glicerol. Em 1902, ele recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo conjunto de seus trabalhos, sendo até hoje o químico mais importante nessa área.⁴⁴

Estudos relacionados à atividade dos carboidratos têm tido um crescimento surpreendente, sobretudo relacionados às suas atividades biológicas e atividades antibacterianas, antivirais,⁴⁵ antiprotozoárias,⁴⁶ antifúngicas,⁴⁷ componentes de antibióticos,⁴⁸ agentes antitumorais, entre outras.⁴⁹

Em função das diversas características dos carboidratos citadas anteriormente, eles podem ser atraentes para a utilização com sítios disponíveis para coordenação do metal. Em particular, seria a síntese de BTDS com carboidratos, uma abordagem promissora para a síntese de novas moléculas fluorescentes, com grandes potenciais de aplicações como quimiossensores.⁵⁰

Reação de Cicloadição 1,3-Dipolar na formação de 1,2,3-triazóis

Triazóis são anéis heterociclos de cinco membros substituídos contendo três átomos de nitrogênio. São dois seus isômeros: o [1,2,4]-triazol, onde os átomos de nitrogênio estão nas posições 1, 2 e 4 do anel; e o [1,2,3]-triazol, onde os átomos de nitrogênio estão nas posições 1, 2 e 3. Todos os triazóis são de origem sintética e não há indicações, até o momento, de que estes heterocíclicos possam ser encontrados na natureza.⁵¹

Estudos sobre os [1,2,3]-triazol vêm tendo um expressivo aumento, principalmente nos últimos anos. Isso se deve ao seu grande leque de aplicações, principalmente suas atividades biológicas, tais como anti-HIV,⁵² bactericida, antiviral.⁴⁵

Os [1,2,3]-triazóis podem ser sintetizados através de várias metodologias, mas a que vem ganhando grande destaque no meio científico é a cicloadição 1,3-dipolar, em que a síntese de [1,2,3]-triazóis é realizada a partir da cicloadição 1,3-dipolar entre azidas e substâncias contendo ligações triplas.⁵¹

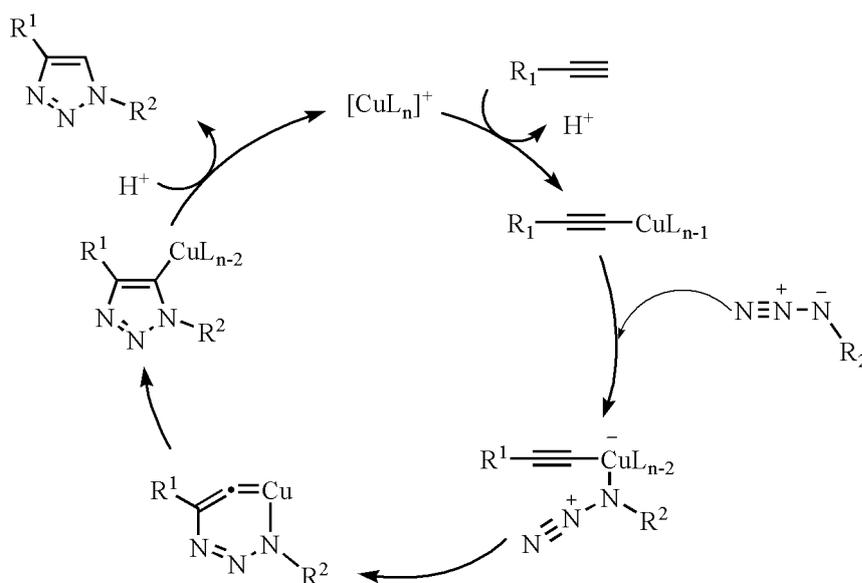
A reação de cicloadição 1,3-dipolar tem sido estudada desde 1893. A primeira reação deste tipo foi realizada por Arthur Michael, mas foi estudada mais detalhadamente por Huisgen (1967), durante o século XX.⁵³

A reação pericíclica clássica Huisgen, descrita ao longo de 40 anos, para preparação de 1,2,3-triazóis, apresenta baixos rendimentos em função da obtenção da mistura de regioisômeros 1,4 e 1,5 substituídos, além desta reação necessitar de longos tempos reacionais e de altas temperaturas.⁵⁴

Uma nova metodologia eficiente para reação cicloadição 1,3-dipolar entre azidas e acetilenos foi introduzida K. Barry Sharpless, em 2001, catalisada por cobre(I), com formação regioespecífica de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos, também conhecida como reação CuAAC (*Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*).⁵⁵⁻⁶⁸

Sharpless e colaboradores elucidaram várias reações que apresentam características que as definem como química “click”, conceituada como *click chemistry*.⁶⁹ Dentre estas reações, a que tem tido grande destaque no mundo científico é a cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I), o que fez com que esta reação passasse a ser reconhecida também como *click chemistry*.⁵³

O mecanismo da reação *click chemistry* catalisada do Cu(I), proposto por Sharpless, demonstra que a catálise se dá através da formação de acetilídios de cobre.



Esquema 2. Mecanismo proposto por Sharpless da *click chemistry*.

Açúcares derivados de triazóis têm sido motivo de um grande número de estudos nos últimos anos, principalmente devido à dificuldade do grupamento 1,2,3-triazol em sofrer hidrólise, oxidação e redução em meio biológico. Além disso, ele tem a capacidade para participar em ligação de hidrogênio e interações dipolo, o que tem atraído a atenção de diversas áreas da ciência, dentre as quais é possível destacar a ciência dos materiais, a química medicinal e a química de análogos de carboidratos.^{53,70-73} Ainda, a *click chemistry* é descrita na literatura como promissora para síntese de proteínas funcionalizadas com um grupo alquinila ou azida,⁷⁴⁻⁸⁰ bem como para os aminoácidos^{81,82} e carboidratos.⁸³⁻⁸⁹

Corantes metálicos

Assim como compostos contendo o núcleo BTD têm recebido muita atenção em aplicação de sistemas fotoluminescentes,²⁶ os compostos de rutênio polipiridínico vêm sendo estudados ao longo dos anos como outra classe interessante de complexos metálicos luminescentes.⁹⁰

O rutênio possui alguns aspectos peculiares entre os metais de transição, os complexos de rutênio aparecem como complexos Ru(II) e Ru(III) quase sempre com número de coordenação seis e geometria octaédrica.⁹¹ Comercialmente, ele é encontrado na forma de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. É muito solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de vários complexos. O rutênio tem a capacidade de formar complexo com diversos compostos, como carbonila, fosfinas terciárias, ciclopentadienilas, arenos, ligantes *N*-doadores, dienos e carbenos.⁹²

Dentre os ligantes *N*-doadores, podemos encontrar na literatura compostos orgânicos aromáticos contendo nitrogênio, dos quais se destaca bipyridina (bpy). A bpy é derivada do acoplamento de dois anéis piridínicos. Ela pode destacar-se por ser um ligante quelante e formar compostos de coordenação relativamente estáveis com a maioria dos íons de metais de transição.⁹³

Os complexos formados por estes ligantes com alguns metais são intensamente coloridos. Acredita-se que a origem da cor seja devido ao processo de transferência de carga, entre ambos: metal e ligante, sendo que este último serve como um receptor de elétrons.⁹⁴ Os ligantes exercem a função de receptores de elétrons pelo fato de possuírem orbitais π deslocalizados associados aos sistemas de anéis aromáticos e, também, são bons doadores σ devido à presença de um par de elétron sem um orbital sp^2 no átomo de nitrogênio.⁹⁵

Um exemplo de um composto de rutênio contendo o ligante bpy substituído é o corante N3 (2), patenteado por Grätzel e col., *cis*-(bis-2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato)Ru(NCS)₂, (Figura 3).⁹⁶

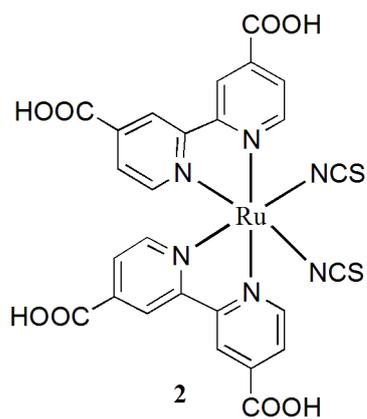


Figura 3: Estrutura do complexo patenteado por Grätzel N3.

Complexos contendo o ligante 2,2'-bipiridina complexado ao íon metálico Ru(II) têm sido investigados devido às possibilidades de aplicações, tais como: catalisadores em reações de hidrogenação,⁹⁷ células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized solar cells* - DSSC),⁹⁸ fotocatalisadores à base de Ru,¹⁸ reação de fotólise da água,⁹⁹ entre outras.

Células solares

Para manter a vida na terra são necessárias algumas formas de energia. Desde muitos anos, a vida se desenvolveu devido à sua capacidade de aproveitar a energia disponível e abundante, derivada das radiações eletromagnéticas do sol. Quase todas as formas de vida existentes na terra utilizam essa forma de energia de maneira direta ou indireta, para suprir suas necessidades primárias.¹⁰⁰

No século XXI, há cada vez mais preocupação com a qualidade de vida e a energia está diretamente relacionada a este ponto. Existem diversas maneiras de se obter energia. Dentre elas, destacam-se a energia fóssil, a energia nuclear e a energia solar, sendo esta última de grande importância, pois sua obtenção é considerada economicamente viável.¹⁰⁰

No final dos anos 80, a guerra que envolveu países produtores de petróleo provocou preocupações referentes a este, pois ele é a principal fonte de combustível em todo o mundo. Baseadas na preocupação com a escassez do petróleo nos Estados Unidos, as empresas de petróleo resolveram diversificar seus investimentos, englobando a produção de energia a partir da radiação solar.¹⁰¹

Atualmente, existem várias estratégias para obter energia utilizando o sol como fonte como por exemplo, a conversão da energia solar em eletricidade ou a decomposição da água para a produção de hidrogênio que poderia ser utilizado como combustível em células a combustível,¹⁰² e também a conversão de energia solar em energia elétrica e química,⁹⁸ sendo ambas formas promissoras para obtenção de energia para o futuro.

O efeito fotovoltaico, que foi descoberto por Becquerel, no século XIX, é a base do funcionamento das células solares e consiste na separação de cargas na interface entre dois materiais com diferentes mecanismos de condução.^{103,104}

Em uma célula solar típica, o semicondutor é um monocristal de silício onde ocorrem dois processos simultaneamente: absorção da luz e separação de cargas elétricas. O uso destas células é limitado devido ao alto preço envolvido na produção, pois requerem materiais de alta pureza e, também, por apresentarem problemas de decomposição por efeito de aquecimento solar.¹⁰⁵

Uma alternativa para diminuir os custos é desenvolver sistemas fotovoltaicos que utilizem materiais com baixa exigência de pureza, sendo uma possibilidade a utilização de DSSC.¹⁰⁶

DSSCs são capazes de absorver e converter a luz solar em energia elétrica, através da combinação de um semicondutor, um processo fotoquímico e uma reação redox. Esse processo é conhecido desde 1960,¹⁰⁷ mas ganhou um maior significado com as publicações de Regan e Grätzel, no início dos anos 90.¹⁰⁸

Como alternativa para esse tipo de célula, pode-se utilizar como semicondutor o dióxido de titânio. Entretanto, por ser branco, TiO₂ não absorve luz visível, sendo necessário empregar um corante adequado para promover a absorção de energia solar.¹⁰⁹ Estes sistemas mostraram boas eficiências, provando que podem ser produzidos em escala comercial.¹¹⁰

Uma alternativa de corantes para facilitar o processo do semicondutor pode-se encontrar, utilizando-se molécula cromófora, como um corante orgânico^{15,16} ou complexo metálico. Um dos primeiros exemplos de sistemas utilizando filmes de óxidos nanocristalinos e corantes com boa eficiência na conversão de luz em eletricidade foram apresentados por Nazeerudin e Grätzel na década de noventa.¹¹¹ O corante *tris*(2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato)rutênio(II) **3** apresentou eficiência na conversão sob iluminação solar de 0,2%.⁹⁸

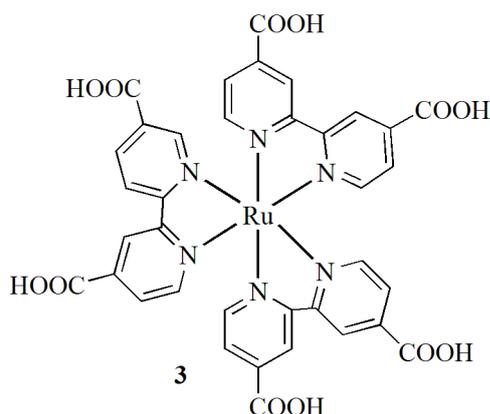


Figura 4: Estrutura do sensibilizador de Ru de Grätzel.

O funcionamento de uma célula fotovoltaica, contanto TiO₂ como semi-condutor e um corante como sensibilizador fotoquímico, ocorre da seguinte maneira: em geral, nestes dispositivos moleculares, o semi-condutor fotossensibilizado (TiO₂) apoia-se em um eletrodo transparente, um eletrólito ativo-redox (geralmente o par I₃⁻/I⁻) e um contra-eletrodo. O sensibilizador absorve luz (cianometalato, complexo de Ru/polipiridina, corantes orgânicos, etc) e injeta elétrons na banda de condução do semicondutor. A forma oxidada do sensibilizador é reduzida por um par redox presente na solução, geralmente um solvente orgânico contendo o par I⁻/I₃⁻. O ciclo é completo após a redução do mediador redox no

contraeletrodo. A voltagem gerada durante a iluminação corresponde à diferença entre o nível de Fermi do eletrólito no estado sólido e o potencial redox do eletrólito (Figura 5).¹⁰¹

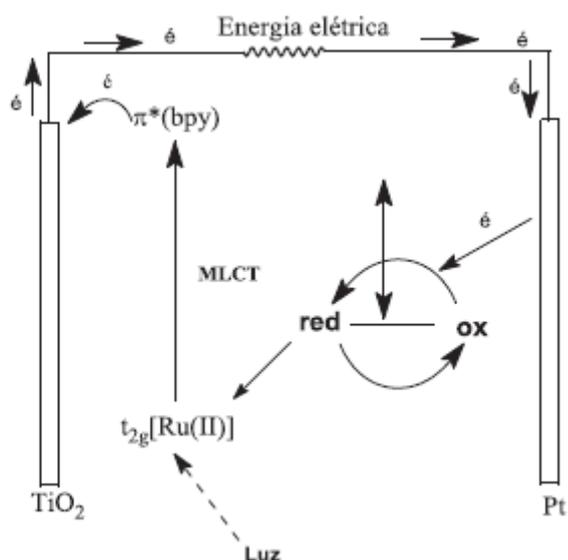


Figura 5: Uma célula fotovoltaica usando TiO₂ como material semiconductor e um complexo polipiridínico de Ru(II).¹⁰¹

Nos últimos anos, tem crescido a investigação de compostos de rutênio (II) como uma alternativa aos sensibilizadores, e outros complexos de metais de transição com derivados de polipiridinas.¹¹²

Reações fotoquímicas

Desde os anos 70, há exemplos de reações orgânicas induzidas por irradiação de luz visível combinada com $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figura 6), acelerando a reação conhecida como catálise foto redox.¹¹³ No entanto, no início do século XXI as reações de fotocatalise em síntese orgânica desencadeadas por corantes à base de metal tem ganhado destaque,¹¹⁴ com grande número de aplicações, tais como: alquilação assimétrica de aldeídos,¹¹⁵ ciclo adição de enonas,¹¹⁶ cicloadição de aril ciclopropil cetona,¹¹⁷ e adição de radical a ligações insaturadas.¹¹⁸

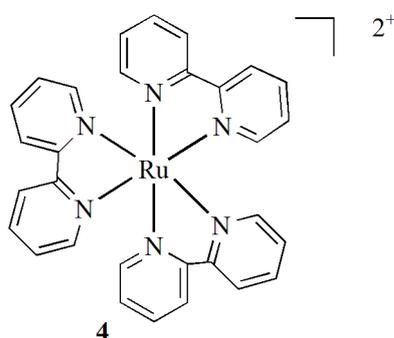


Figura 6: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ usado em fotocatalise nos anos 70.

Como descrito anteriormente, um catalisador propício para fotocatalise de compostos orgânicos encontrado na literatura é o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Este ao absorver fóton de luz visível, tem a capacidade de excitar um elétron, ocorrendo transições entre o metal e o ligante (MLCT). Esta propriedade do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pode proceder um *quenching* oxidativo ou um *quenching* redutivo (Figura 7).

No ciclo do *quenching* oxidativo, o $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ funciona como agente redutor, reduzindo a espécie aceptora de elétron **A**, obtendo o radical aniônico A^- e a forma oxidada do fotocatalisador de Ru $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, que é um forte agente oxidante. Este ultimo recebe um elétron da espécie doadora **B**, obtendo-se o radical do catiônico B^+ e fazendo o catalisador de Ru(II) retornar ao seu estado fundamental, completando o ciclo fotocatalítico. Para auxiliar no *quenching* oxidativo, normalmente, são utilizados como espécies aceptoras e doadoras de elétrons viologens, sais de arildiazônio, entre outros.

Já no ciclo do *quenching* redutivo, o $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ funciona como um agente redutor, recebendo um elétron da espécie doadora **D**, obtendo-se a espécie reduzida $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$. Assim,

o intermediário Ru(I) é um bom agente redutor e pode doar elétrons para a espécie receptora C, completando o ciclo e o fotocatalisador retorna ao seu estado fundamental $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Para o *quenching* redutivo, normalmente são utilizadas aminas terciárias como espécies receptoras e doadoras de elétrons.¹⁸

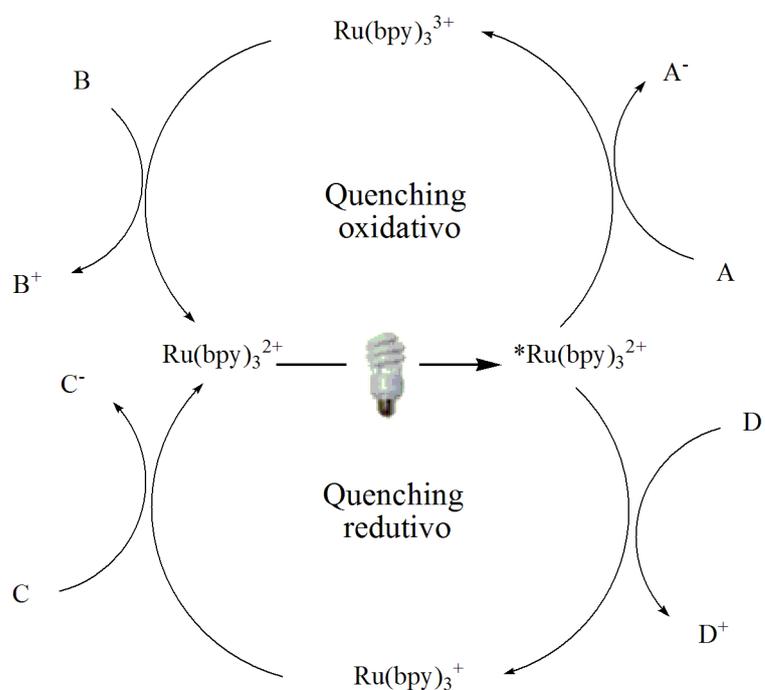


Figura 7: Ciclo do *quenching* oxidativo e redutivo do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.¹⁸

Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são a síntese e caracterização de novos derivados fotoluminescentes, mais especificamente de dibenzotiadiazolas substituídas por compostos derivados de carboidratos, assim como complexos de rutênio(II) polipiridínico, juntamente com metilimidazol.

Estratégia:

Este trabalho tem como um dos objetivos a preparação, caracterização e determinação das propriedades foto-eletroluminescentes de dibenzotiadiazolas substituídas por compostos derivados de carboidratos. Dentro desse contexto, a síntese de carboidratos funcionalizados com BTDs seria uma estratégia interessante para obtenção de moléculas fluorescentes com potencial para aplicação como quimiossensores. A abordagem proposta para a reação de obtenção das novas BTDs ligadas a carboidratos envolveria uma CuAAC entre uma BTD funcionalizada com um grupo alquinila e uma azida derivada de um carboidrato (figura 8).

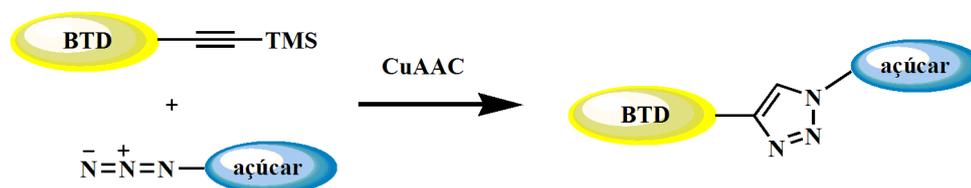


Figura 8: Abordagem geral para a síntese da novas BTDs.

Dentro deste trabalho, outro objetivo consiste na preparação, caracterização e determinação das propriedades foto-eletroluminescentes de complexos de rutênio(II) polipiridínico juntamente com metilimidazol. A síntese de novos complexo de Ru(II) é uma estratégia interessante para obter moléculas fluorescentes com potencial para aplicação em células solares e propício para fotocatalise de compostos orgânicos. A abordagem proposta para a reação de obtenção dos novos corantes metálicos envolveria a preparação do ligante bipyridina ligado ao metilimidazol e seguido de troca do ligante cloreto do rutênio por um novo ligante (Figura 9).

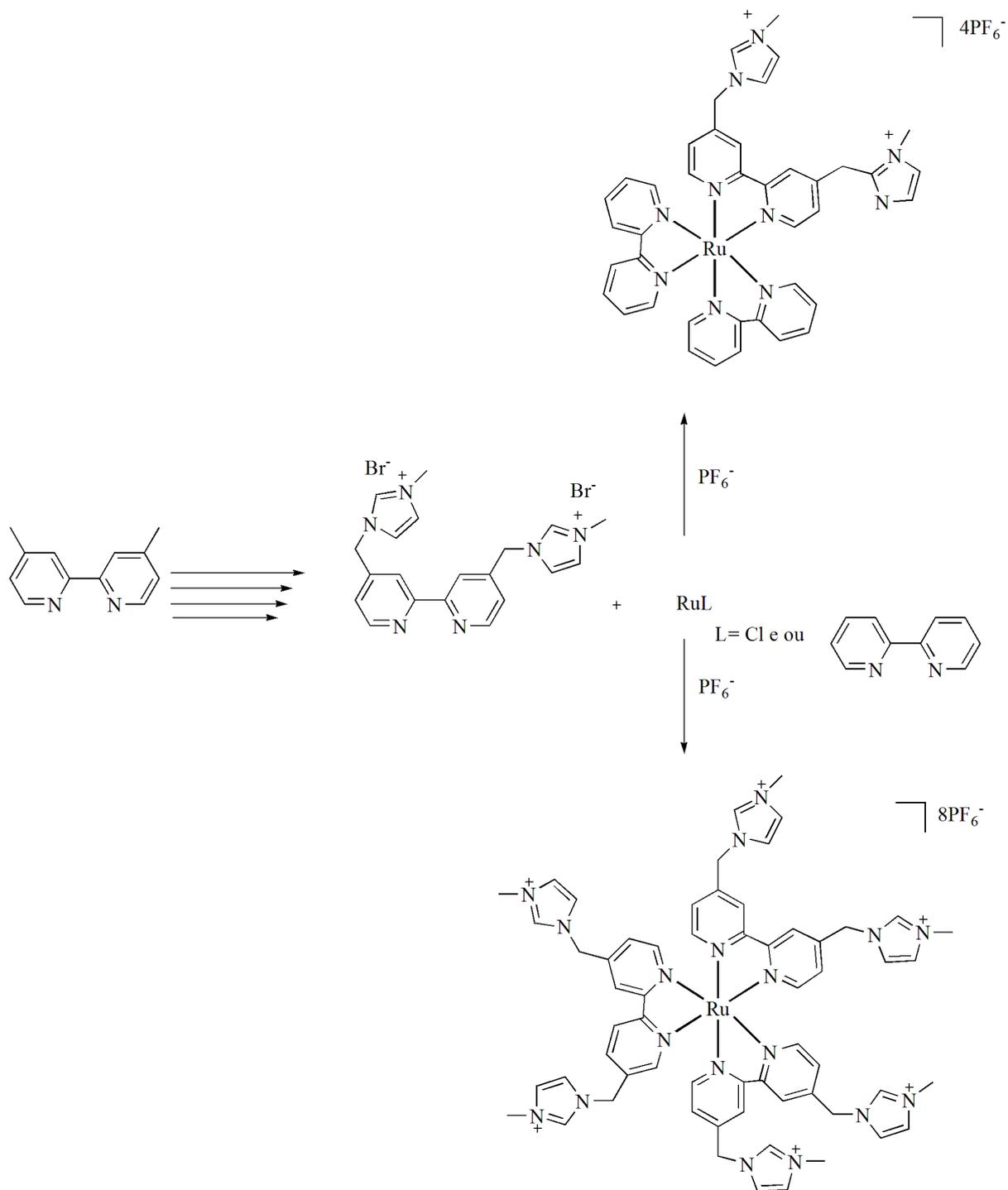


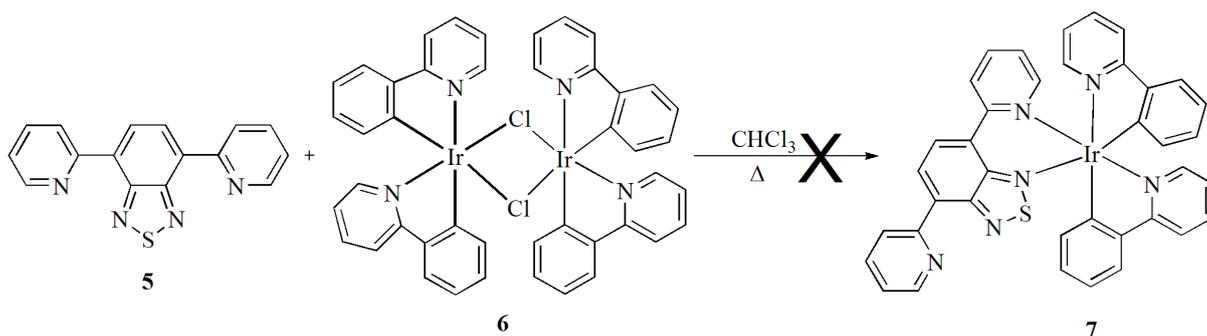
Figura 9: Abordagem geral para a síntese dos novos corantes metálicos.

Capítulo 2

Resultados e Discussão: Novas BTDs

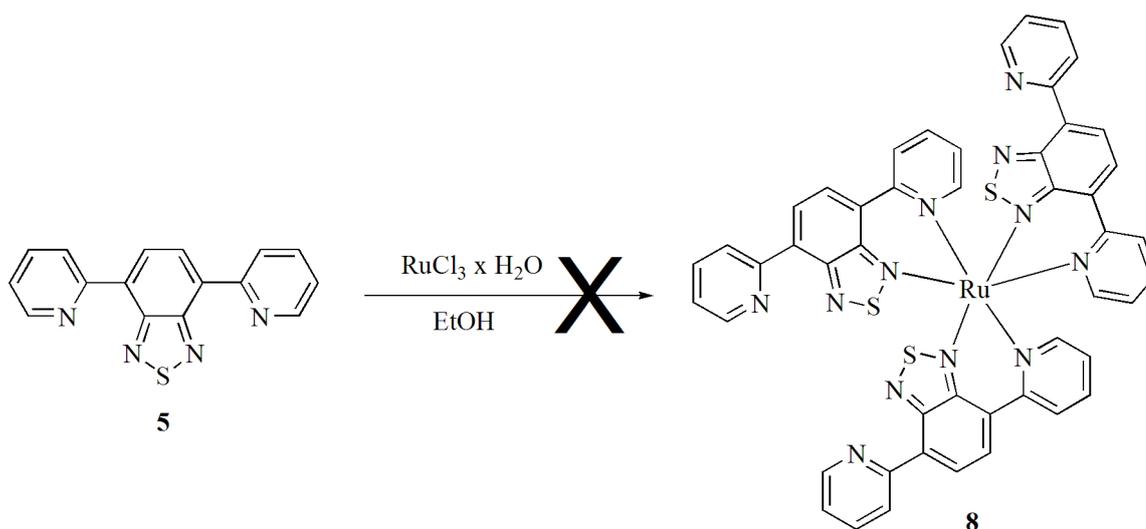
Resultados e Discussão: Novas BTDs

O projeto inicial para este trabalho envolvia a formação de complexos de BTDs com metais de rutênio e Irídio. Inicialmente, foram preparados os reagentes, conforme descrito na literatura: a BTD **5**¹¹⁹ e o complexo de irídio **6**,¹²⁰ foram misturados, deixou-se sob refluxo na presença do clorofórmio por um tempo de aproximadamente de 120h e não foi possível obter o produto esperado **7** (Esquema 3).



Esquema 3: Tentativa de sintetizar complexo de BTD-Ir **7**.

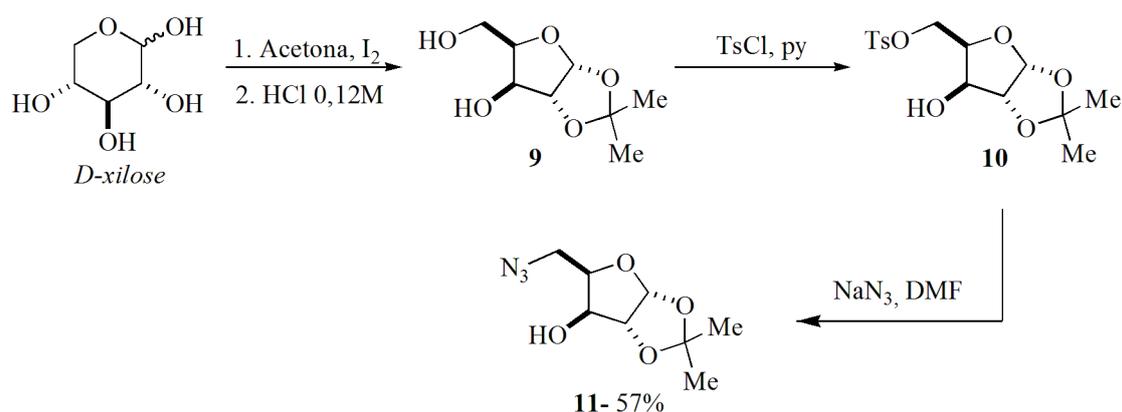
Na tentativa de preparar o complexo da BTD com Rutênio, utilizou-se novamente a BTD **5** previamente preparada¹¹⁹ na presença de cloreto de rutênio hidratado e etanol, deixou-se refluxando, mas também não foi possível a obtenção do produto esperado **8** (Esquema 4).



Esquema 4: Tentativa de sintetizar complexo de BTD-Ru **8**.

Como não foi possível desenvolver o objetivo inicial, foi necessário tomar outro caminho no qual a BDT foi funcionalizada com açúcares.

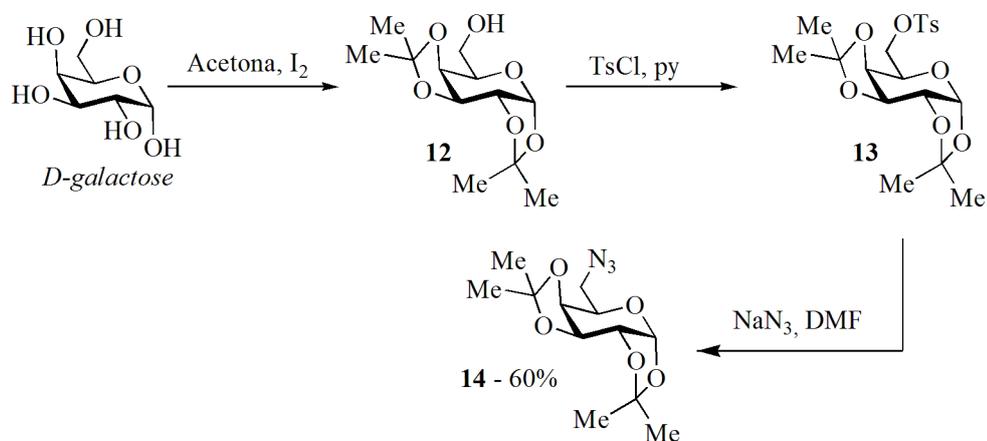
Inicialmente, foi preparado o azido-açúcar **11**, a partir da conversão da *D-xilose* na sua forma furanosídica, com duas hidroxilas protegidas, na forma de um acetonídeo (composto **9**). A reação ocorreu mediante tratamento com acetona, na presença de quantidades catalíticas de iodo, resultando na contração do anel de seis membros para o anel furanosídico, com concomitante proteção das hidroxilas na forma de um diacetonídeo.¹²¹ Em seguida, procedeu-se uma reação de desproteção parcial com a finalidade de obtenção do diol correspondente. Nessas condições, o acetonídeo **9** foi obtido em um grau de pureza elevado permitindo sua utilização na etapa seguinte sem purificação adicional. Dessa forma, a tosilção seletiva da hidroxila primária ocorreu pelo uso de cloreto de tosila, na presença de piridina, levando ao tosilato **10**, que foi submetido a uma reação de substituição nucleofílica com azida de sódio em dimetilformamida como solvente, resultando no azido-açúcar desejado **11**,¹²² em 57% de rendimento total em três etapas (Esquema 5).



Esquema 5: Síntese do azido-açúcar **11**.

Seguindo-se a mesma estratégia, o azido-açúcar **14**, derivado da *D-galactose*, foi preparado por uma sequência sintética similar. Inicialmente, as hidroxilas secundárias foram protegidas na forma de acetonídeos, composto **12**, o que posteriormente permitiu a funcionalização da hidroxila primária. Na formação do bis-acetonídeo **12** o produto foi isolado em alto grau de pureza, permitindo sua utilização diretamente na próxima etapa, sem purificação. Em seguida, foi realizado o tratamento do álcool primário livre resultante com cloreto de tosila na presença de base,¹²³ levando ao tosilato **13** correspondente, que foi então convertido no azido-açúcar **14** por reação de substituição com azida de sódio em condições

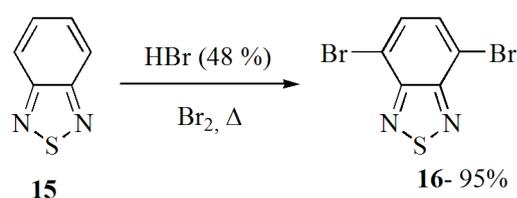
idênticas às utilizadas anteriormente, resultando no produto **14**¹²⁴ em 60% de rendimento ao decorrer de três etapas (Esquema 6).



Esquema 6: Síntese da azido-açúcar **14**.

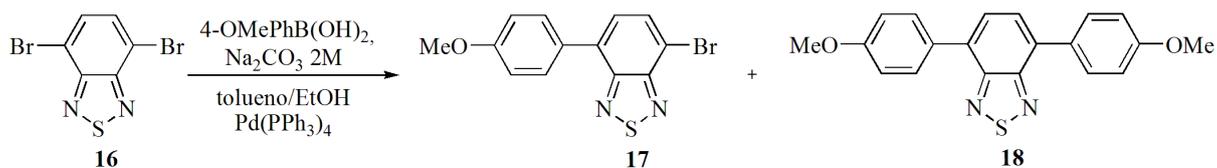
É interessante notar que as sequências descritas acima são muito eficientes e têm sido realizadas em pequena escala, permitindo uma síntese rápida de quantidades significativas (57% e 60% de rendimentos) do azido-açúcar **11** e **14**.

Para dar sequência à síntese dos novos foto-eletroluminescentes, foi necessária a síntese do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola **16**, a partir da BTB **15**, por uma reação de substituição eletrofílica com bromo molecular, resultando no produto **16** com 95% de rendimento (Esquema 7).²⁵



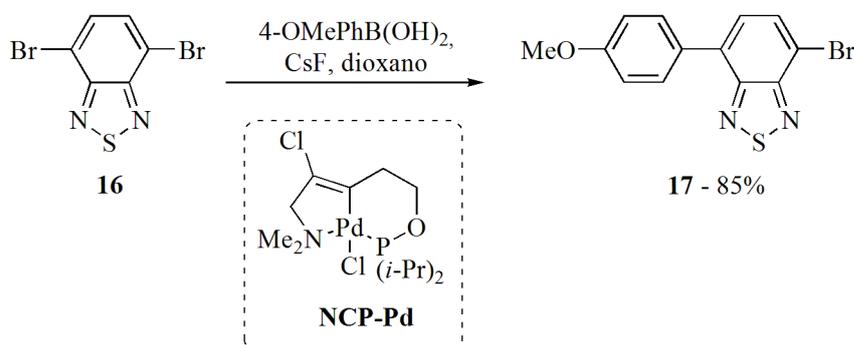
Esquema 7: Síntese da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola **16**.

Após a síntese da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola **16**, com a finalidade de obter o composto **17**, a primeira reação testada foi uma reação tradicional de acoplamento de Suzuki com o ácido 4- metoxi -fenilborônico, usando Pd(PPh₃)₄ como catalisador, carbonato de sódio como base e uma mistura de tolueno e etanol como solvente. Após 15 horas de aquecimento a 80°C, o produto mono-arilado **17** foi obtido. Entretanto, dificuldades na separação foram encontradas devido à formação do produto di-arilado **18** (Esquema 8).¹²⁵



Esquema 8: Reação de Acoplamento de Suzuki com $\text{Pd(PPh}_3)_4$.

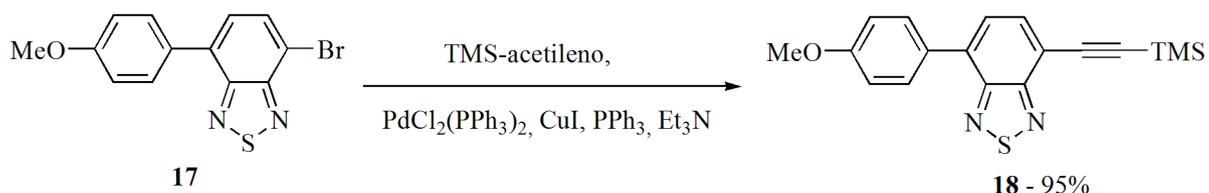
Em vista disso, outra condição reacional já descrita na literatura foi empregada, visando uma maior seletividade no acoplamento em favor do composto mono-arilado **17**. Nesse caso, o catalisador paladaciclo (NCP-Pd), em quantidades catalíticas, foi empregado na presença de fluoreto de céσιο como base em dioxano. A reação foi realizada em tubo selado, aquecido a $130\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas (Esquema 9).¹²⁶ Após esse período, novamente uma mistura de produtos mono e di-arilados foi obtida e a purificação novamente ficou comprometida. Nessa reação verificou-se a formação de uma grande quantidade de produto di-arilado **18**. Frente a esses resultados, um excesso da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazole **16** (2 equivalentes) foi utilizado, com o intuito de suprimir a formação do produto di-arilado. Satisfatoriamente, a quantidade formada do produto di-arilado diminuiu significativamente. A separação desses dois compostos arilados **17** e **18** não se mostrou trivial e vários métodos de separação cromatográfica com diferentes solventes e suportes foram realizados. Em nenhuma das purificações foi possível a separação completa dos dois compostos, mas uma boa quantidade do composto **17** foi obtida, aproximadamente 85%, permitindo a realização das etapas seguintes.



Esquema 9: Reação de Acoplamento de Suzuki com NCP-Pd.

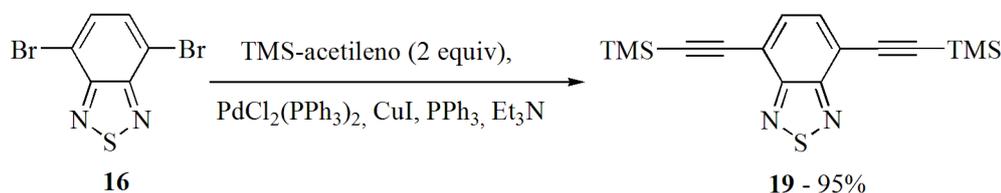
Em seguida, foram sintetizadas as duas diferentes BTDs funcionalizadas com uma porção acetileno na estrutura, sendo uma delas não simétrica e outra simétrica, apresentando uma ou duas triplas ligações na estrutura.

A porção acetilênica foi introduzida através de uma reação de acoplamento Sonogashira na presença de 1 equivalente de trimetilsilil acetileno, catalisada por cloreto de di-trifenilfosfina de paládio II, proporcionando o alcino não simétrico **18** com 95% de rendimento (Esquema 10).



Esquema 10: Reação de Acoplamento Sonogashira do composto **17**.

Seguindo-se o mesmo procedimento reacional, realizou-se a reação de acoplamento Sonogashira na presença de 2 equivalentes de trimetilsilil acetileno, obtendo-se um alcino simétrico **19** com 95% de rendimento (Esquema 11).

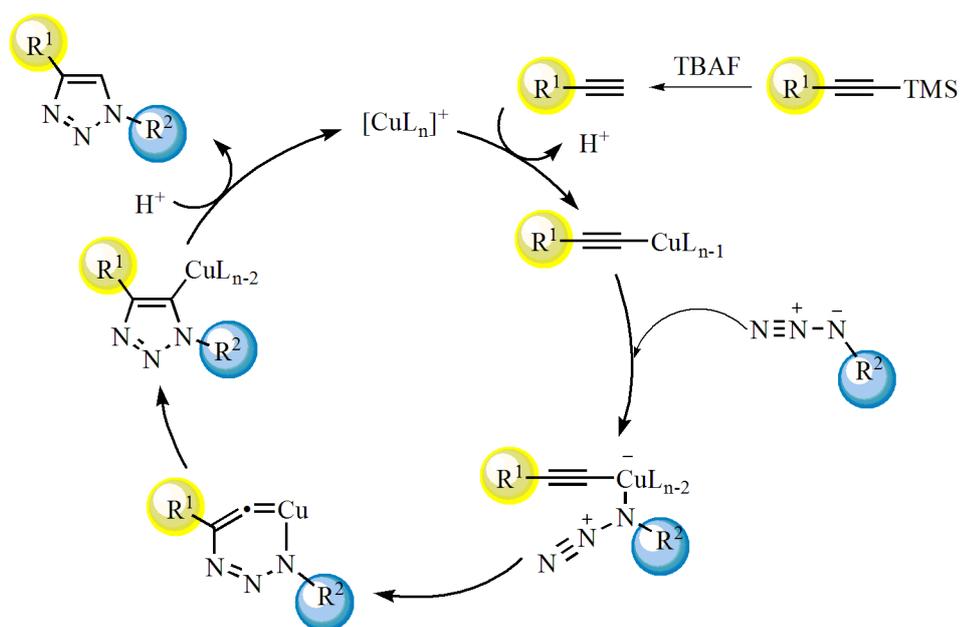


Esquema 11: Reação de Acoplamento Sonogashira do composto **16**.

Devido à baixa estabilidade dos compostos **18** e **19**, os mesmos foram usados na próxima etapa reacional, após simples filtração. É importante resaltar que as tentativas para se obter os alcinos **18** e **19** nas suas formas desprotegidas não foram bem sucedidas, devido à rápida decomposição dos alcinos terminais. Na verdade, mesmo os alcinos protegidos **18** e **19** têm uma estabilidade limitada e devem ser preparados e utilizados de imediato na etapa seguinte (reação CuAAC).

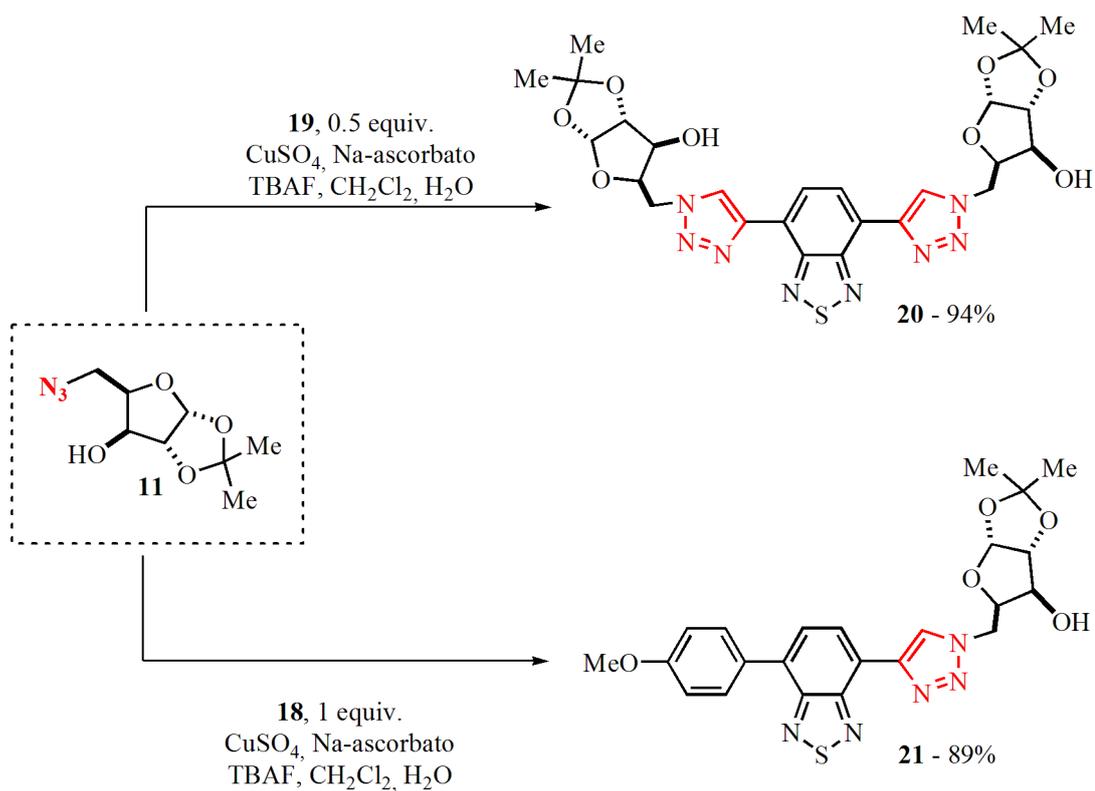
O mecanismo CuAAC introduzido por K. Barry Sharpless, que consiste na cicloadição 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por cobre (Cu(I)), com formação regioespecífica de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos,⁶⁹ é o propósito deste trabalho.

Este mecanismo envolve a formação inicial de um acetileto de cobre, por reação entre o catalisador de Cu(I) com o alcino terminal formado *in situ*. Posteriormente, ocorre a coordenação do N ligado ao átomo de carbono da azida ao átomo de cobre e na sequência ocorre o ataque no nitrogênio livre da azida sobre o segundo carbono do acetileto, havendo a formação de um metalacido de Cu(III). Uma contração desse ciclo resulta em um derivado triazolil-cobre que é protonado, formando o produto e restituindo a espécie ativa do catalisador ao meio reacional (Esquema 12).^{55,58,59}



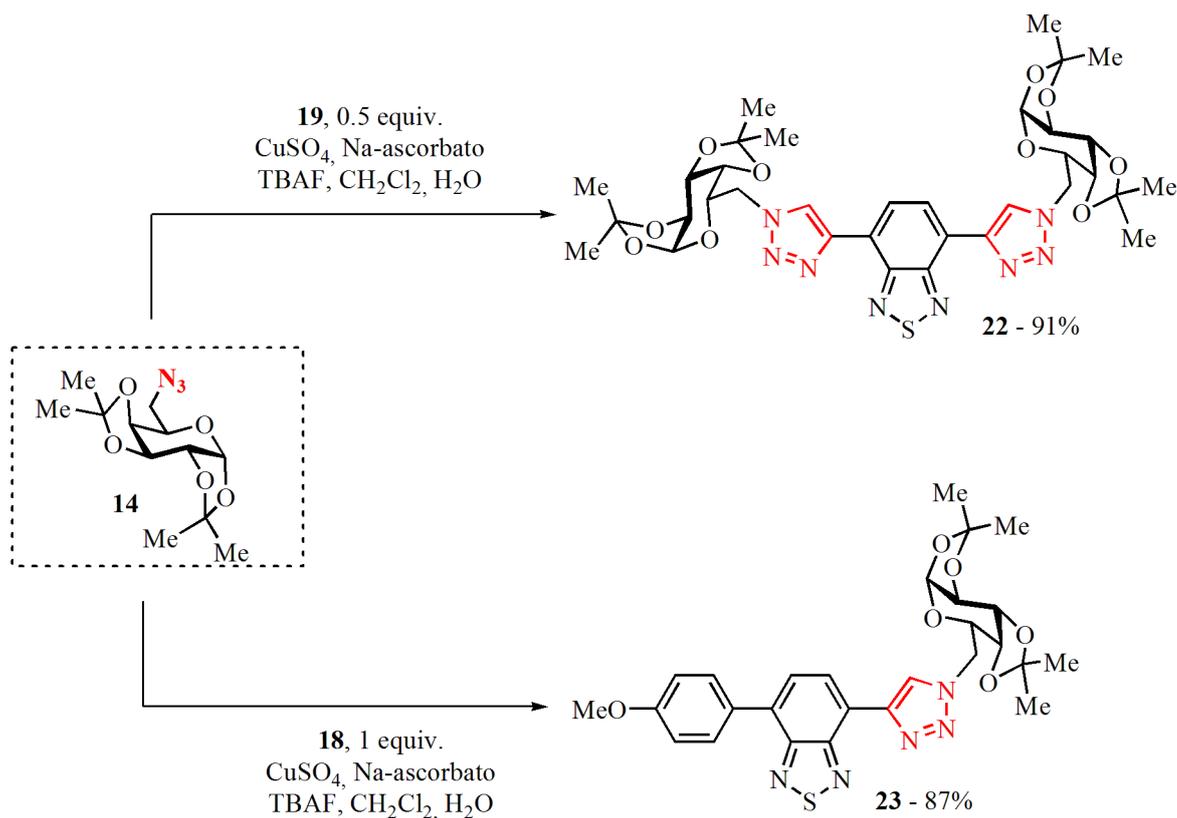
Esquema 12: Mecanismo de formação do 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.

Com os materiais de partida necessários em mãos, a reação CuAAC foi conduzida utilizando-se sulfato de cobre como fonte precursora para a geração da espécie de cobre(I) cataliticamente ativa. A ativação do catalisador ocorreu por redução do Cu(II) para Cu(I) por reação com ascorbato de sódio. Inicialmente, foi realizada a reação entre a BTD simétrica **19** com o azido-açúcar **11**. Cabe salientar que a BTD **19** siliada foi utilizada e desprotegida *in situ* pelo uso de fluoreto de tetrabutylamônio. A reação de cicloadição ocorreu eficientemente e o produto BTD **20** foi obtido em um excelente rendimento de 94%. Adicionalmente, a reação do azido-açúcar **11** com a BTD não simétrica **18** também ocorreu nas mesmas condições reacionais brandas e o produto desejado **21** foi obtido em 89% de rendimento, novamente em uma reação limpa e eficiente (Esquema 13).



Esquema 13: CuAAC com azida **11**.

Baseado no sucesso obtido na reação CuAAC entre as alquil BTDs e a azida furanosídica, o estudo foi estendido para a azida piranosídica **14**, derivada da *D-galactose*. Satisfatoriamente, a eficiência da reação foi mantida e a BTD simétrica **22** e não simétrica **23** foram obtidas em excelentes rendimentos (91% e 87%, respectivamente), mostrando que esse é um método para a conjugação entre as BTDs e os carboidratos (Esquema 14).



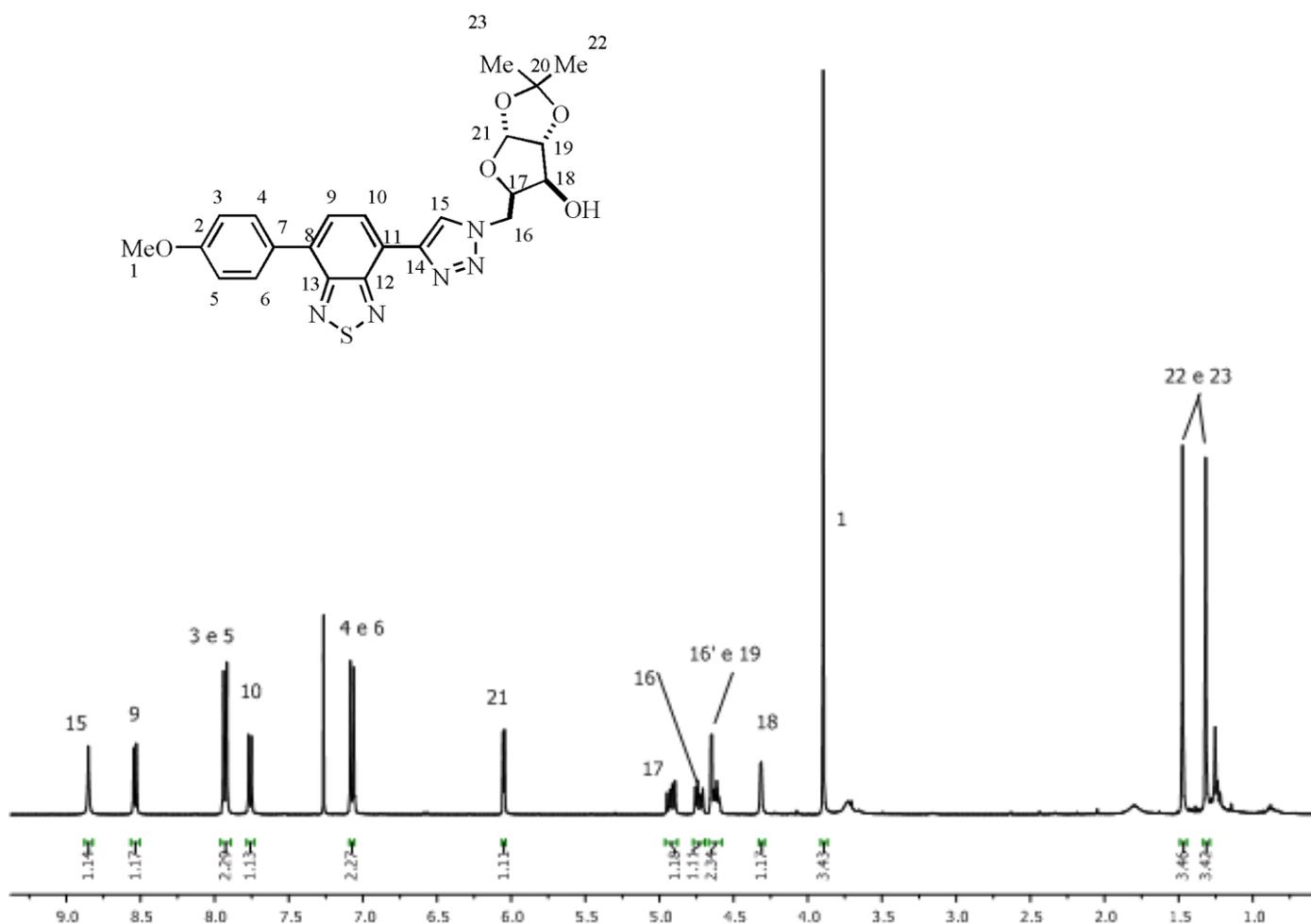
Esquema 14: CuAAC com azida **14**.

Caracterização dos compostos sintetizados por H¹-RMN e C¹³-RMN

Como exemplo, serão discutidas as atribuições dos sinais dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear (H¹-RMN e C¹³-RMN) dos corantes **21** e **23**.

No espectro de H¹-RMN (Figura 10) observa-se, respectivamente, em 8,85 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-15. Com deslocamentos químicos em 8,54 ppm e 7,76 ppm encontram-se dois dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 7,5$ Hz, referentes aos hidrogênio ligados aos carbonos C-9 e C-10. Com deslocamento químico em 7,93 ppm e 7,07 ppm, encontram-se dois dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 8,8$ Hz, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-3, C-4, C-5 e C-6. Com deslocamento químico em 6,05 ppm e 4,63 ppm encontram-se dois dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 3,6$ Hz, referentes aos hidrogênio ligados aos carbonos C-21 e C-19. Com deslocamento químico de 4,93 ppm, encontra-se um duplo dubleto com constantes de acoplamento, $J = 13,9$ Hz e 7,9 Hz, e, em 4,73 ppm, encontra-se um duplo dubleto com constantes de acoplamento, $J = 13,9$ Hz e 6,0 Hz, ambos referentes aos hidrogênios diasterotópicos ligados ao carbono C-16. Com deslocamento de 4,61 ppm,

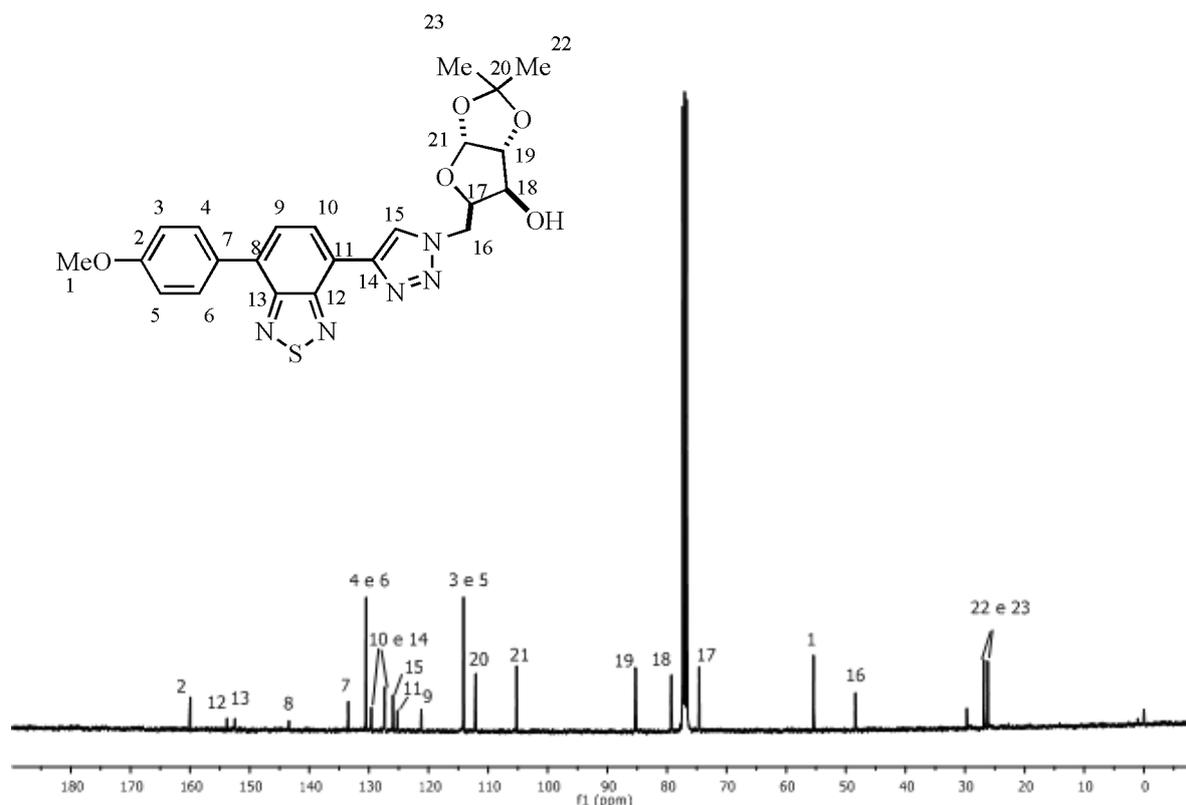
encontra-se um duplo dubleto de dubleto com constantes de acoplamento, $J = 7,9$ Hz, $6,0$ Hz e $2,7$ Hz, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-17. Com deslocamento em $4,32$ ppm, encontra-se um dubleto com constante de acoplamento, $J = 2,7$ Hz, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-18. Em $3,89$ ppm, encontra-se um singlete referente aos hidrogênio ligado ao carbono C-1 e, em $3,73$, um singlete largo referente ao hidrogênio do OH. Finalmente, em $1,47$ e $1,31$ ppm, observam-se dois singletos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-22 e C-23. O espectro de H^1 -RMN do composto **20** possui um padrão de sinais bem similares, para os deslocamentos químicos do hidrogênio ligado ao C-9 e para região referente aos deslocamentos do açúcar derivado da xilose, e o hidrogênio presente no triazol.



Figuras 10: Espectro de H^1 -RMN do corante **21**.

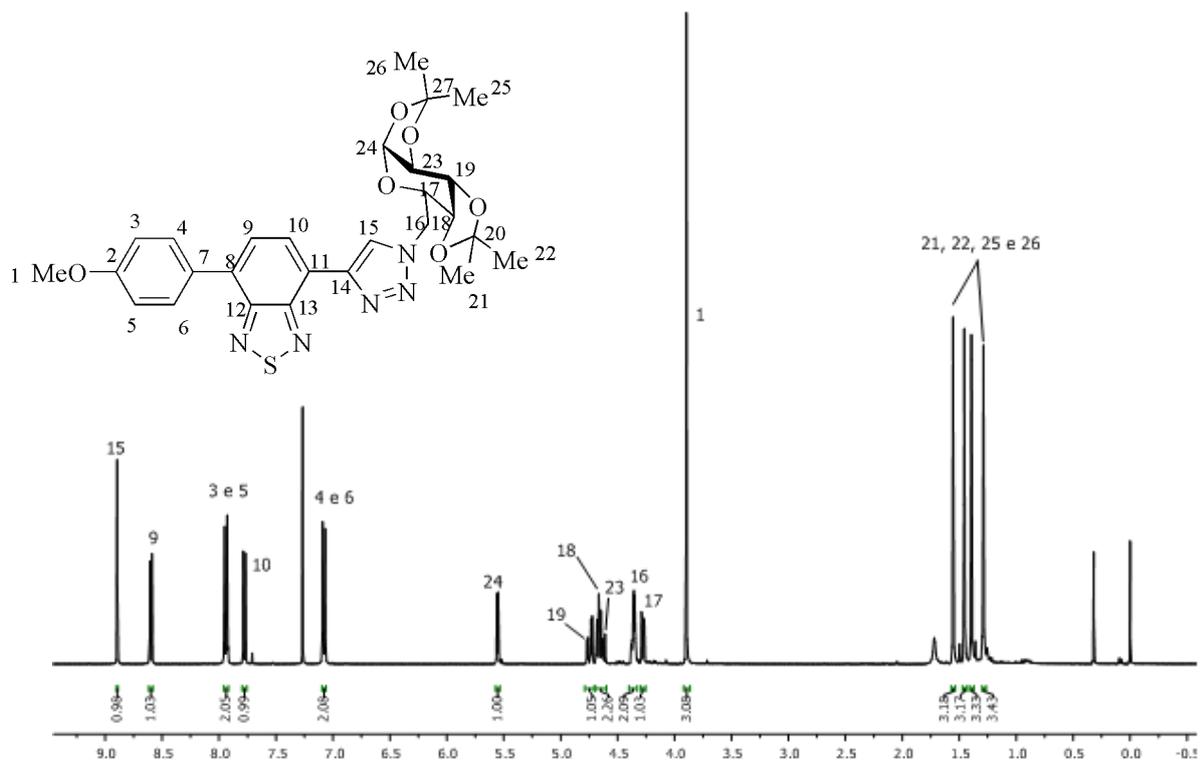
No espectro de C^{13} -RMN (Figura 11), por sua vez, foram observados os sinais referentes a todos os carbonos do corante **21**, totalizando 21 sinais, conforme o esperado.

Em um deslocamento químico de 159,9 ppm, encontra-se o carbono C-2, com deslocamentos químicos em 153,8 ppm, 152,4 ppm, 143,4 ppm, 127,3 ppm, 125,2 ppm e 121,9 ppm, encontram-se os carbonos C-12, C-13, C-8, C-10, C-11 e C-9, referentes aos carbonos da BTB. Com deslocamento químico de 133,4 ppm, 130,4 e 114,1 ppm, referentes aos carbonos do anel aromático C-7, C-4, C-6, C-3 e C-5. Com deslocamentos químicos de 129,6 ppm e 125,9 ppm, referentes aos carbonos do anel triazol C-14 e C-15. Com deslocamentos químicos em 112,1 ppm, 105,2 ppm, 85,2 ppm, 79,2 ppm, 74,6 ppm, referentes aos carbonos do derivado da xilose C-20, C-21, C-19, C-18 e C-17. Com deslocamento químico de 48,4 ppm, um sinal referente ao carbono C-16. O sinal referente ao carbono C-1 da metoxila encontra-se com deslocamento químico de 55,4 ppm. Por fim, esse espectro ainda apresenta dois sinais referentes às metilas (C-22 e C-23) em 26,8 ppm e 26,1 ppm. O espectro de C^{13} -RMN do composto **20** possui um padrão de sinais bem similares.



Figuras 11: Espectro de C^{13} -RMN do corante **21**.

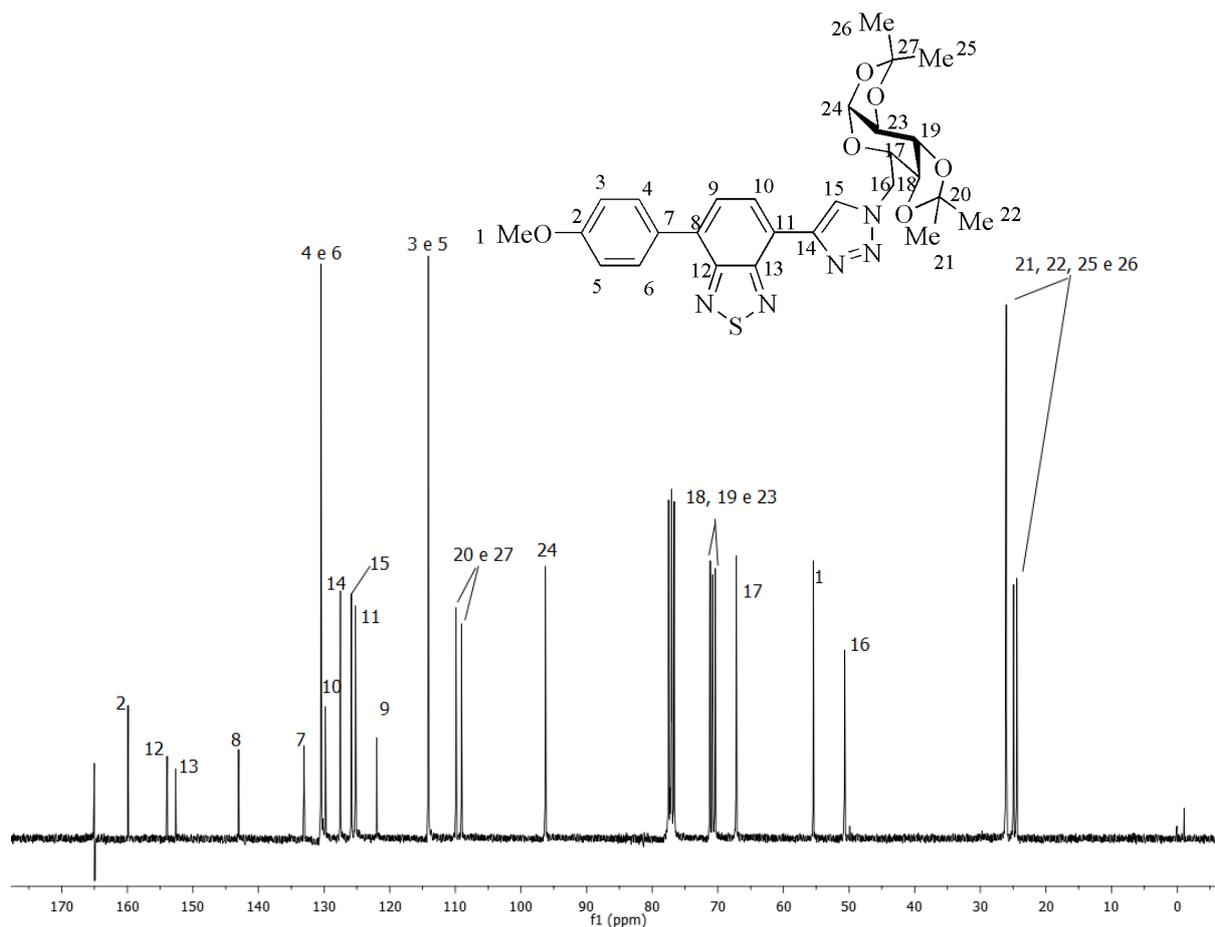
No espectro de H^1 -RMN do corante **23** (Figura 12) observa-se, respectivamente, em 8,89 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-15. Com deslocamentos químicos em 8,60 ppm e 7,78 ppm, encontram-se dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 7,4\text{Hz}$, referentes aos hidrogênio ligados aos carbonos C-9 e C-10. Com deslocamento químico em 7,94 ppm e 7,08 ppm, encontram-se dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 8,8\text{Hz}$, referentes aos hidrogênio ligados aos carbonos C-3, C-4, C-5 e C-6. Com deslocamento químico em 5,50 ppm, encontra-se um dubleto com constante de acoplamento, $J = 4,9\text{ Hz}$, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-24. Com deslocamentos químicos 4,74 ppm e 4,63 ppm, encontram-se dois duplos dubletos com constantes de acoplamento, $J = 14,2\text{ Hz}$ e $4,4\text{ Hz}$ e $J = 14,2\text{ Hz}$ e $8,2\text{ Hz}$, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-19 e C-23. Com deslocamentos químicos de 4,67 ppm e 4,27 ppm, encontram-se dois duplo dubleto com constantes de acoplamento, $J = 7,9\text{ Hz}$ e $2,5\text{ Hz}$ e $J = 7,9\text{ Hz}$ e $1,9\text{ Hz}$, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-18 e C-17. Na faixa compreendida entre 4,39 – 4,34 ppm, pode-se observar um multiplete que corresponde aos hidrogênios ligados ao carbono C-16. Em 3,90 ppm, encontra-se um singlete referente aos hidrogênios ligados ao carbono C-1. Finalmente, em 1,55 ppm, 1,46 ppm, 1,39 ppm e 1,29 ppm, observam-se quatro singletos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-21, C-22, C-25 e C-26. O espectro de H^1 -RMN do composto **22** possui um padrão de sinais bem similares.



Figuras 12: Espectro de H^1 -RMN do corante **23**.

No espectro de C^{13} -RMN (Figura 13), por sua vez, foram observados os sinais referentes aos carbonos do corante **23**, totalizando 24 sinais, conforme o esperado.

Em um deslocamento químico de 160,9 ppm, encontra-se o carbono C-2; com deslocamentos químicos em 155,0 ppm, 153,7 ppm, 144,1 ppm, 130,9 ppm, 126,2 ppm e 123,0 ppm, encontram-se os carbonos C-12, C-13, C-8, C-10, C-11 e C-9, referentes aos carbonos da BTB. Com deslocamentos químicos de 134,1 ppm, 131,5 e 115,1 ppm, referentes aos carbonos do anel aromático C-7, C-4, C-6, C-3 e C-5. Com deslocamentos químicos de 128,5 ppm e 126,9 ppm, referentes aos carbonos do anel triazol C-14 e C-15. Com deslocamentos químicos em 110,9 ppm, 110,1 ppm, 97,3 ppm, 72,2 ppm, 71,8 ppm, 71,4 ppm e 68,2 ppm, referentes aos carbonos do derivado da xilose C-20, C-27, C-24, C-18, C-19, C-23 e C-17. O sinal referente ao carbono C-1 da metoxila encontra-se com deslocamento químico de 56,4 ppm. Com deslocamento químico de 51,7 ppm, um sinal referente ao carbono C-16. Por fim, esse espectro ainda apresenta três sinais referentes às metilas (C-21, C-22, C-25 e C-26), em 27,1 ppm, 25,9 ppm e 25,5 ppm. O espectro de C^{13} -RMN do composto **22** possui um padrão de sinais bem similares.



Figuras 13: Espectro de C¹³-RMN do corante **23**.

Estudo fotofísico

Com uma síntese eficiente das BTDs substituídas por compostos derivados de carboidratos e mãos, foram realizadas análises das suas propriedades fotofísicas. Nas Figuras 14, 15 e 16 estão apresentados os espectros normalizados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência dos corantes **20** - **23** em solventes de diferentes polaridades. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), concentração molar de: Composto **20**- $3,256 \times 10^{-6}$ M, Composto **21**- $4,156 \times 10^{-6}$ M, Composto **22**- $2,652 \times 10^{-6}$ M, Composto **23**- $3,628 \times 10^{-6}$ M.

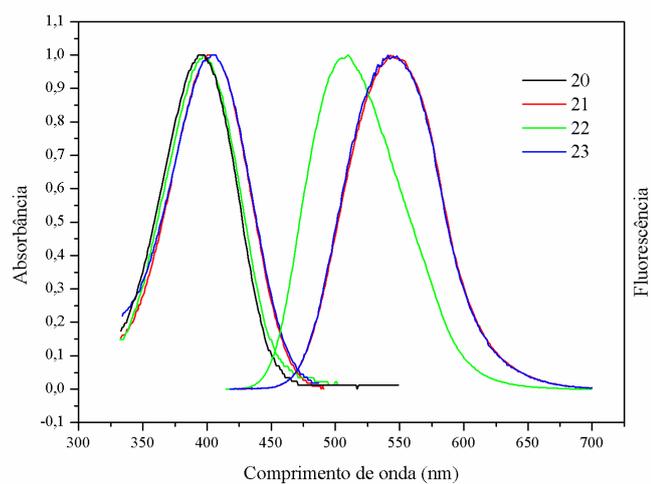


Figura 14: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes **20 - 23** em etanol.

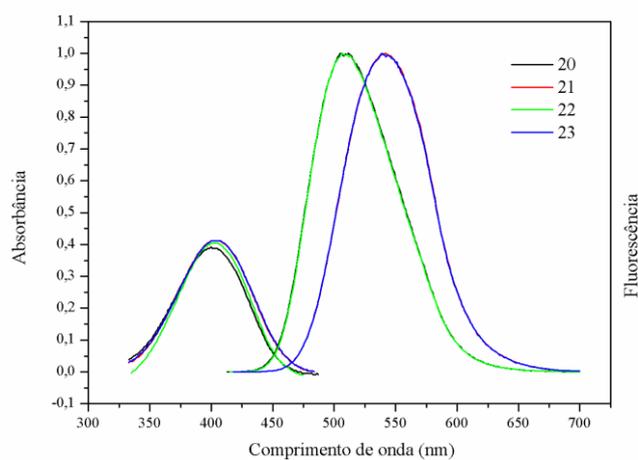


Figura 15: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes **20 - 23** em acetonitrila.

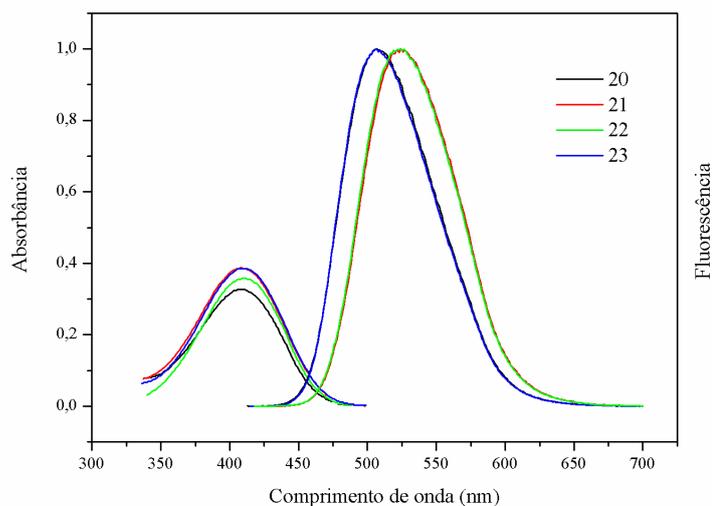


Figura 16: Espectro de absorvância e emissão de fluorescência dos corantes **20 - 23** em 1,4-dioxano.

Os corantes **20 - 23** apresentam bandas de absorção na mesma região, indicando que a presença do grupamento triazol adicional não desempenha um papel fundamental na conjugação eletrônica do estado fundamental dos corantes. As menores bandas de absorção de energia estão de acordo com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, devido ao seu grande valor de coeficiente de extinção molar (ϵ_{max}). Os dados relevantes são resumidos na Tabela 1. Vale ressaltar que o mesmo comportamento fotofísico foi observado nos solventes 1,4 dioxano, acetonitrila e etanol.

Tabela 1: Dados de espectroscopia do UV-vis dos corantes **20** – **23**.

Corantes	Solventes	$\lambda_{\text{Abs}}(\lambda)$
20	Etanol	396(0.87), 322(1.01), 308(0.78), 266(2.14)
	Acetonitrila	402(0.95), 322(1,01), 308(0,78), 267(2.45)
	1,4-Dioxano	411(1.02), 324(1.41), 310(1.08), 268(3.06)
21	Etanol	404(0.88), 320(0.84), 308(0.81), 273(2.20)
	Acetonitrila	404(0.93), 320(0.81), 308(0.77), 273(2.22)
	1,4-Dioxano	410(1.06), 321(1.08), 309(1.06), 273 (2.74)
22	Etanol	404(1.04), 320(1.02), 309(1.02), 275(2.63)
	Acetonitrila	404(1.01), 320(0.88), 309(0.83), 273(2.47)
	1,4-Dioxano	411(1.21), 322(1.23), 309(1.19), 275(3.14)
23	Etanol	398(1.09), 321(1.20), 308(0.88), 267(2.60)
	Acetonitrila	403(1.15), 321(1.21), 308(0.84), 267(2.88)
	1,4-Dioxano	412(1.29), 324(1.56), 315(1.15), 310(1.13)

Onde λ_{Abs} é a absorção em nanômetros e ϵ representa o coeficiente de extinção molar em $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros normalizados de emissão de fluorescência destes corantes foram obtidos usando-se os valores máximos de absorção como comprimento de onda. Os dados relevantes foram resumidos na Tabela 2. Os corantes **21** e **23** apresentam bandas de emissão com deslocamento para região do vermelho.

Estes resultados permitiram constatar que a conjugação- π tem um efeito significativo sobre as propriedades fotofísicas destes compostos, o que indica que esta mudança estrutural é fundamental para a fluorescência. Evidências de transferência de carga intramolecular (TCI) no estado excitado podem ser observadas nos corantes **21** e **23**, em que um desvio para a região do vermelho ocorre com o aumento da polaridade do solvente.¹²⁷ Além disso, o efeito solvatocrômico entre os corantes **21** e **23** pode ser justificado relativamente através das estruturas dos corantes, pois observou-se que, com o aumento da simetria dos compostos (compostos **20** e **22** são simétricos os compostos **21** e **23** são não simétricos), há diminuição do estado excitado e, conseqüentemente, há menos estabilização pelos solventes polares.²¹

Desta maneira, como já foi observado na literatura, é muito eficiente a transferência de carga intramolecular que ocorre no estado excitado entre o grupo terminal metóxi e o núcleo benzotiadiazola.²⁵

Tabela 2: Dados de fluorescência e excitação dos corantes **20 – 23**.

Corante	Solvente	λ_{exc}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}^a$	ϕ_{fl}
20	Etanol	409	508	112(5567.5)	0.436
	Acetonitrila	414	509	107(5229.3)	0.502
	1,4-Dioxano	421	508	97(4645.9)	0.406
21	Etanol	415	547	143(6470.9)	0.126
	Acetonitrila	415	541	137(6268.2)	0.286
	1,4-Dioxano	424	523	113(5269.8)	0.289
22	Etanol	411	508	104(5067.4)	0.137
	Acetonitrila	415	509	105(5106.1)	0.288
	1,4-Dioxano	423	508	97(4645.9)	0.342
23	Etanol	417	544	146(6743.3)	0.489
	Acetonitrila	416	542	139(6363.7)	0.561
	1,4-Dioxano	423	524	112(5187.9)	0.447

Onde λ_{exc} é a excitação máxima em nanômetros, λ_{em} é o máximo de emissão de fluorescência em nanômetros, ϕ_{fl} é o rendimento quântico de fluorescência, e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes em nanômetros (cm^{-1}).

^a O deslocamento de Stokes foi obtido a partir da diferença de emissão e absorção máxima ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$).

Grandes deslocamentos de Stokes puderam ser calculados para todos os corantes estudados.²⁵

Para obter as propriedades de ligação dos corantes **20-23** em relação a íons de metálicos (Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} e Ag^{+2}), foi investigado o perfil de fluorescência dos corantes com a adição de 20 equivalentes dos metais selecionados em solução de acetonitrila (Figura 17). Como pode ser observado, a emissão de fluorescência não foi afetada por Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+2} e Mg^{+2} e foi ligeiramente extinta por Co^{+2} e significativamente extinta por Ni^{+2} ,

como já foi observado em estruturas semelhantes.^{128,129} Vale ressaltar que o mesmo comportamento fotofísico pode ser observado para os corantes de **21**, **22** e **23**. Os corantes **20-23** apresentaram a maior redução da emissão de fluorescência após a adição do Ni^{+2} , o corante **20** apresentou o mais elevado.

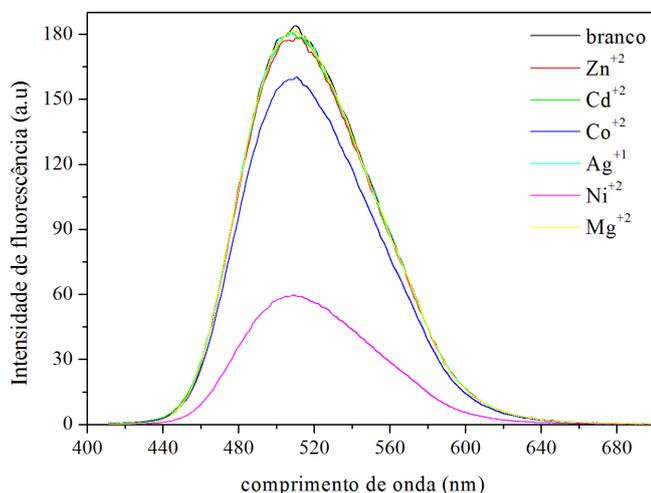


Figura 17: Espectro de fluorescência do corante **20** em adição de vários sais NO_3^- (20 eqv.) em acetonitrila ($\lambda_{\text{ex}}=405$ nm).

Devido a uma melhor resposta de fluorescência após a adição do metal, o corante **20** foi selecionado para as avaliações de fluorescência detalhadas. Em uma solução de acetonitrila, adicionou-se Ni^{+2} (de 0,06 para 5,75 equiv.), diminuindo-se gradualmente e, finalmente, chegou ao seu patamar de extinção em aproximadamente 6 equivalentes (Figura 18). Em relação aos resultados apresentados na literatura, embora o corante **20** não apresente resposta de fluorescência na maior faixa de concentração de metal, o corante parece ser claramente mais sensível.^{128,129} Por outro lado, os resultados em etanol indicam que o corante **20** é menos sensível, provavelmente devido à capacidade do solvente apresentar ligação de hidrogênio com os sítios de ligação da estrutura, embora possa ser obtida relação linear superior ($2,38 \times 10^{-6}$ a $5,48 \times 10^{-5}$ M). As curvas adicionais de emissão de fluorescência em etanol são apresentadas nos dados complementares.

Em ambos os solventes a intensidade de fluorescência extinguiu-se progressivamente com o aumento da concentração de Ni^{+2} (Figura 18). Foi claramente observado pelo decréscimo da intensidade de fluorescência como função do metal (de inserção), o que pode

provavelmente ser relacionado com transferência de elétrons fotoinduzida ou de mecanismo de transferência de carga.¹²⁸⁻¹³⁰

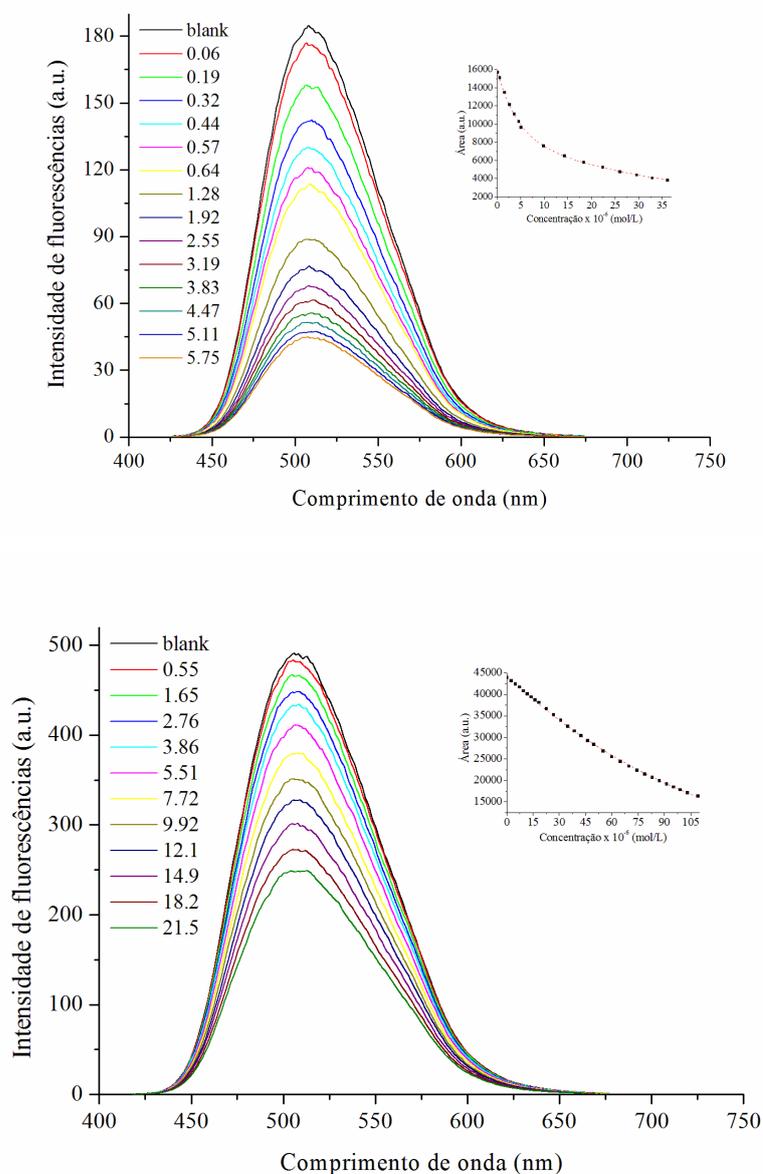
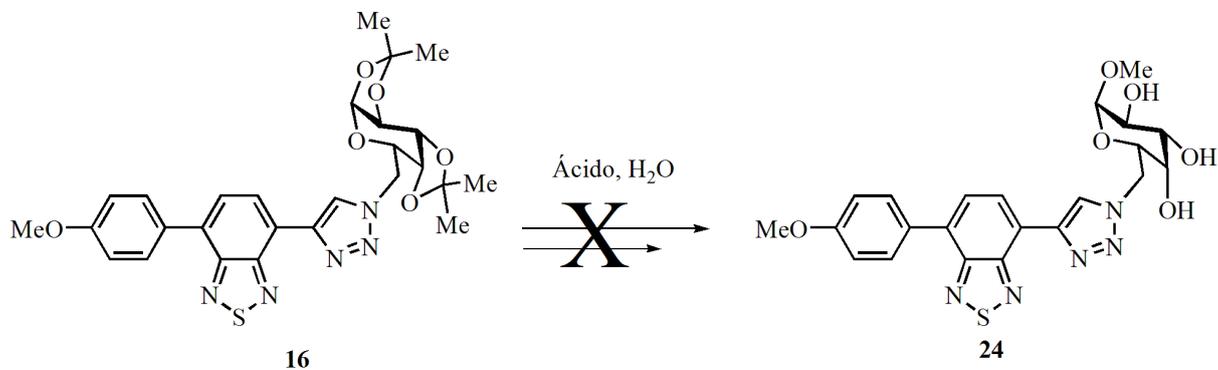


Figura 18: Espectros de fluorescência do corante **20** ($8,14 \times 10^{-6} \text{M}$) em adição de íon de Ni^{2+} em acetonitrila (acima) e etanol (abaixo) ($\lambda_{\text{ex}}=405 \text{ nm}$).

Após a síntese eficiente das dibenzotiadiazolas com compostos derivados de carboidratos, buscou-se novas aplicações para os compostos, através da realização das reações de desproteções dos grupos OH, protegidos nas etapas anteriores. Primeiramente foi utilizado ácido trifluoroacético e água na proporção de 50%. Houve decomposição da molécula, então aumentou-se a proporção da diluição de 75% de água em relação ao ácido e obteve-se um

resultado não satisfatório idêntico ao anterior. Na tentativa ainda de se obter sucesso na desproteção modificou-se o ácido para um mais fraco, usando-se ácido acético glacial juntamente com água na proporção de 60% e não se obteve êxito na obtenção do produto desejado (Esquema 15).



Esquema 15: Desproteção do composto **23**.

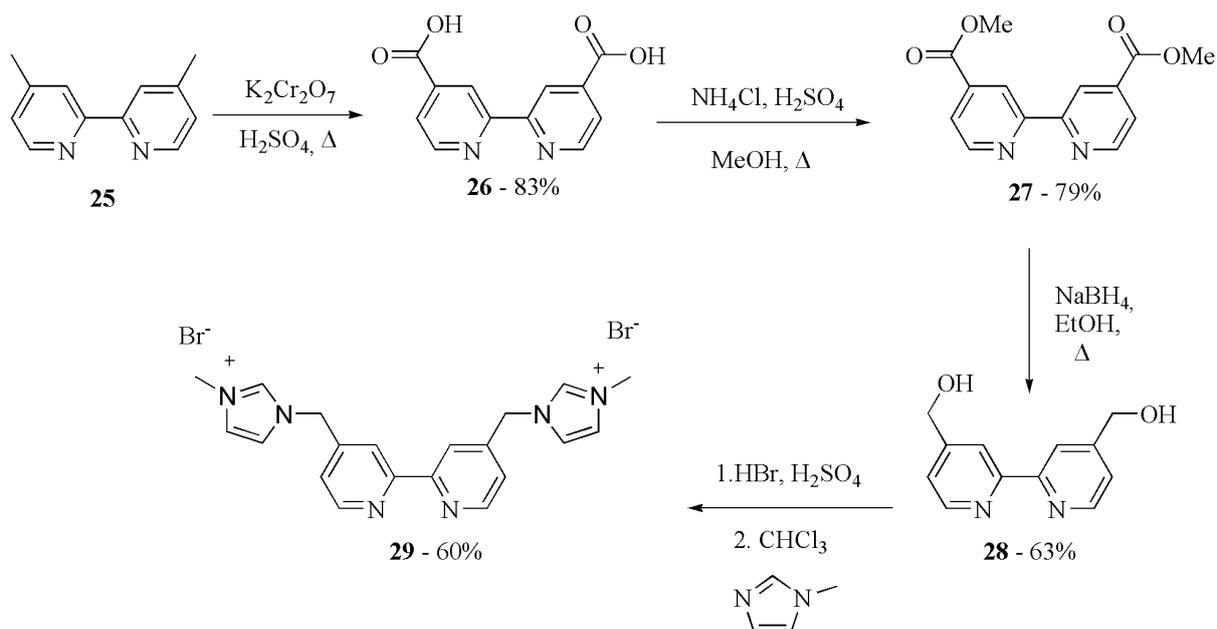
Capítulo 3

Resultados e Discussão: Novos Corantes de Ru

Resultados e Discussão: Novos Corantes de Ru

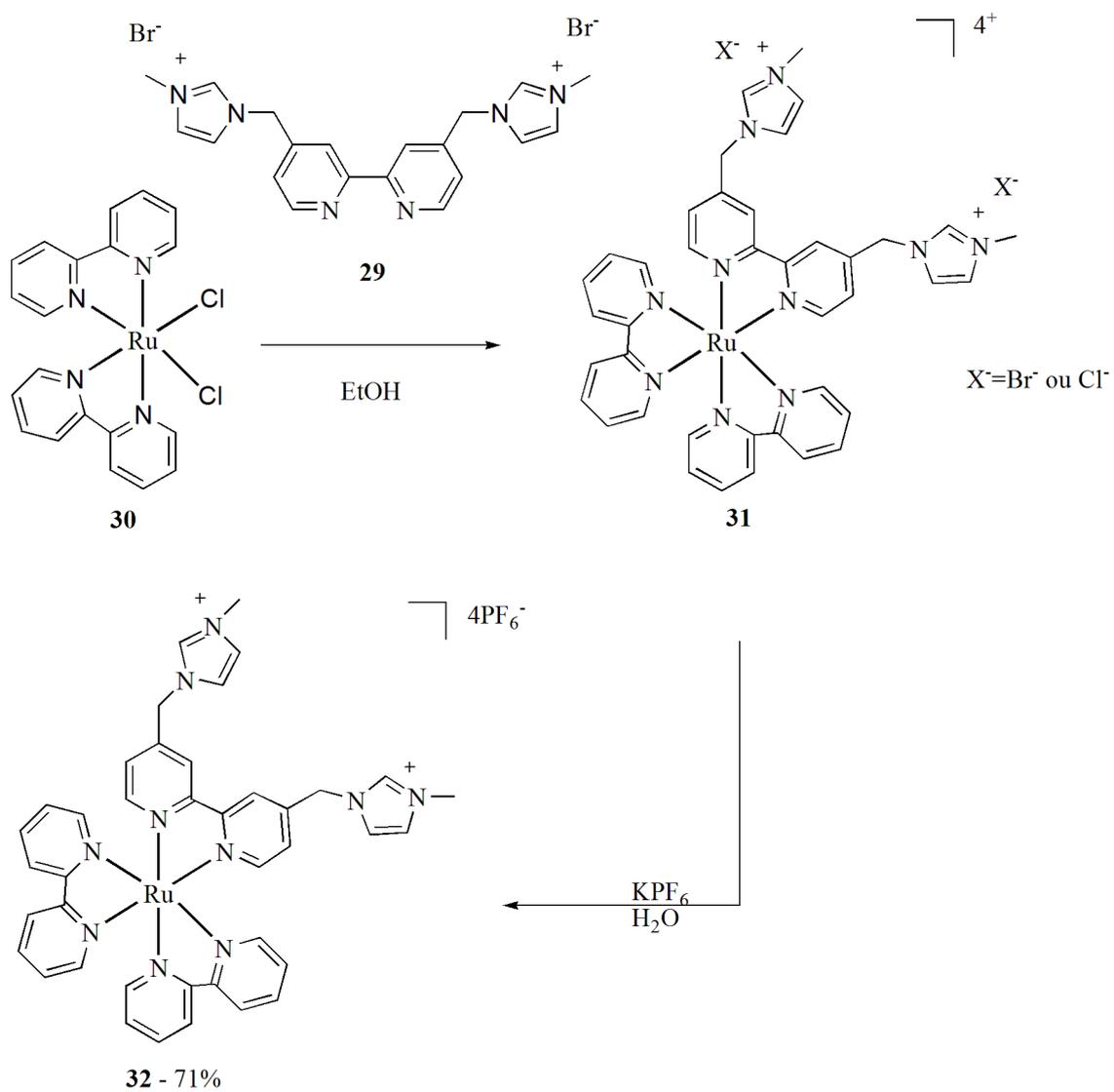
Dando continuidade ao projeto da tese foram preparados complexos de rutênio(II), tendo como ligantes estruturas polipiridínico, juntamente com metilimidazol. Para a obtenção do complexo de rutênio foi necessário primeiramente o preparo dos ligantes polipiridínicos.

Para o preparo do ligante foi necessário realizar algumas etapas reacionais, começando com a obtenção do diácido **26**. Oxidação do 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina na presença do dicromato de potássio e ácido sulfúrico levou ao produto **26** em 83% de rendimento. Na sequência, fêz-se a tentativa de conversão direta do diácido **26** para o diálcool **28** utilizando-se NaBH₄ ou LiAlH₄. Porém, o produto desejado não foi obtido. Como alternativa, realizou-se reação de esterificação, obtendo-se o diéster **27** em 79% de rendimento, na presença de uma solução previamente preparada de cloreto de amônio, ácido sulfúrico e metanol. Em seguida realizou-se a redução com NaBH₄, encontrando-se algumas dificuldades quanto à proporção do NaBH₄. Após o uso de um grande excesso do agente redutor, foi possível a obtenção do diálcool **28** com 63% de rendimento. As etapas anteriores foram seguidas sem purificações prévias e acompanhadas por cromatografia em camada delgada. Com o diálcool pronto, foi possível preparar o ligante desejado **29** na presença do ácido bromídrico e metilimidazol. O ligante **29** foi purificado por recristalização com metanol e álcool isopropílico na proporção de 50% e foi obtido com 60% de rendimento (Esquema 16).

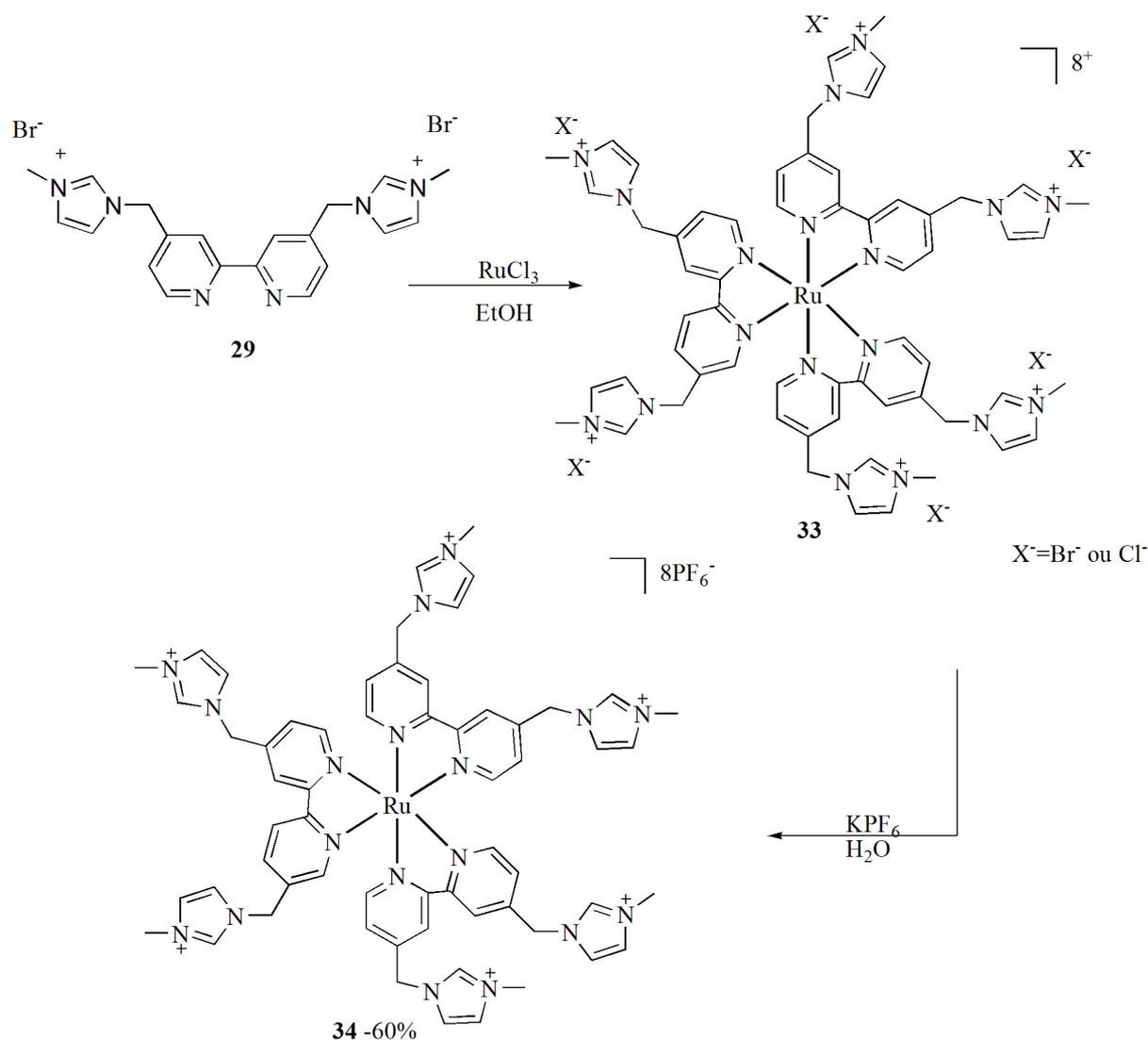


Após a obtenção do ligante **29**, foram preparados os complexos de Ru, utilizando-se o mesmo procedimento¹³¹ para os complexos, **32** e **34**. A reação foi conduzida na presença de etanol como solvente e refluxo, variou-se o uso do solvente para metanol, mas manteve-se o uso de etanol, visto que ao utilizar metanol os resultados se mantiveram (Esquema 17).

Para o complexo **32** utilizou-se a proporção de 1:1, ou seja, 1 equivalente do reagente *cis*-dicloro(2,2 bipiridina)Ru II di-hidratado para 1 equivalente do ligante **29** (Esquema 17). Para a obtenção do complexo **34**, utilizou-se a proporção de 1:3, ou seja, para 1 equivalente do cloreto de rutênio foram utilizados 3 equivalentes do ligante **29** (Esquema 18). O complexo **32** foi obtido com 71% de rendimento e coloração alaranjada e o complexo **34** com 60% de rendimento e coloração preta. Foi obtido primeiramente como contraíon o haleto Br⁻ e realizou-se a troca para o ânion BF₄⁻ na presença de água, mas constatou-se que os complexos possuíam solubilidade muito baixa. Então, optou-se pelo PF₆⁻, como contraíon o que foi mais satisfatório quanto à solubilidade dos complexos.



Esquema 17: Síntese do complexo **32**.



Esquema 18: Síntese do complexo **34**.

Caracterização por H^1 -RMN e C^{13} -RMN

Serão discutidas as atribuições dos sinais de alguns espectros de Ressonância Magnética Nuclear (H^1 -RMN e C^{13} -RMN) dos corantes **32** e **34**.

No espectro de H^1 -RMN do corante **32** (Figura 19) observa-se, em 9,03 ppm, um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-14. Com deslocamento químico em 8,80 ppm, encontra-se um tripleto com constante de acoplamento $J = 10,3\text{Hz}$, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-4. Em 8,64 ppm, observa-se um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-9. Na região compreendida entre 8,18 – 8,23 ppm, observa-se um multipletto referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-3. Com deslocamentos químicos

em 8,04 ppm e 8,0 ppm, encontram-se dubletos com mesma constante de acoplamento, $J = 4,4$ Hz, referentes aos hidrogênio ligados aos carbonos C-13 e C-12. Com deslocamento químico em 7,95 ppm, encontra-se um dubleto com constante de acoplamento $J = 5,3$ Hz, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-6. Com deslocamento químico em 7,77 ppm, encontra-se um dubleto com constante de acoplamento $J = 4,6$ Hz, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Na região compreendida entre 7,60 – 7,49 ppm, observa-se um multiplete referente aos hidrogênios ligado aos carbonos C-32 e C-7. Finalmente, em 5,9 ppm e 4,10 ppm, observam-se dois singletos, referindo-se aos hidrogênios ligados aos carbonos C-11 e C-15.

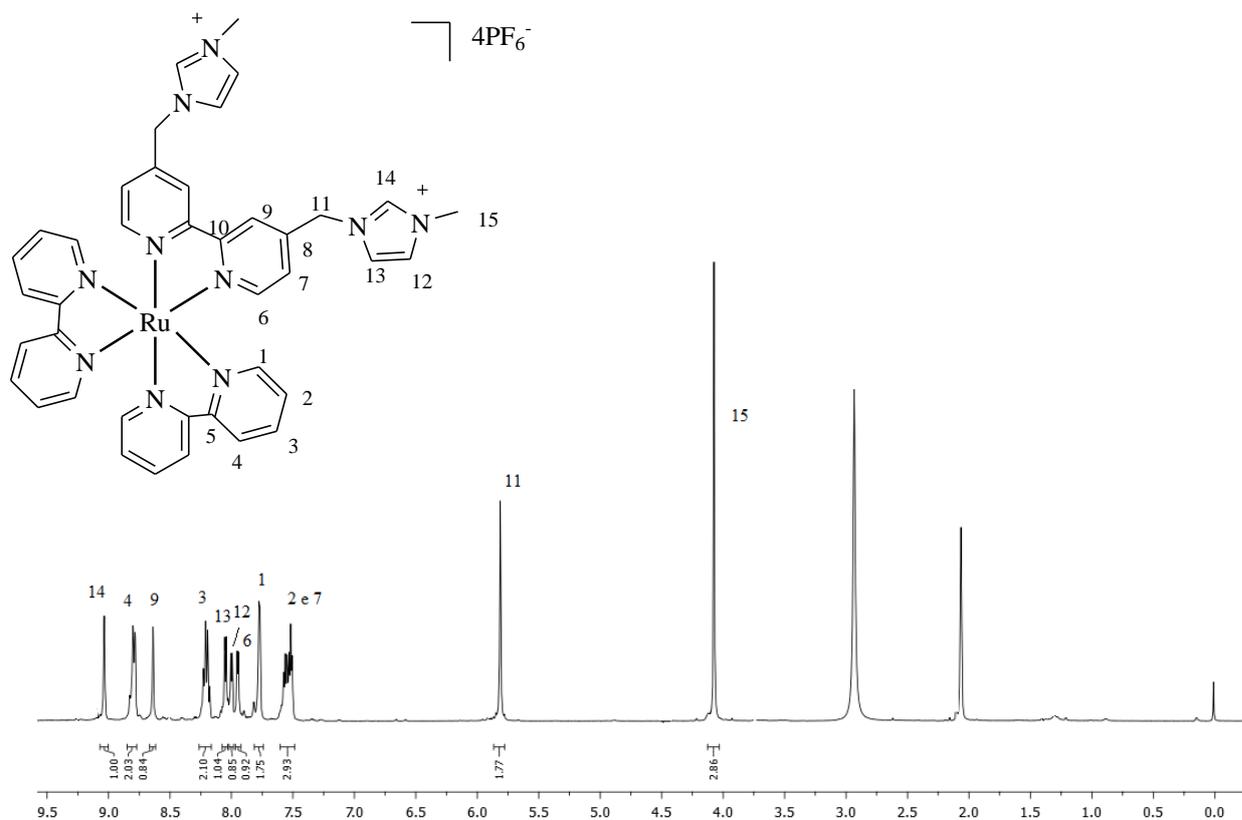


Figura 19: Espectro de H^1 -RMN do complexo **32**.

No espectro de C^{13} -RMN (Figura 20), por sua vez, foram observados os sinais referentes a todos os carbonos da molécula **32**, totalizando 15 sinais, conforme o esperado.

Nos deslocamentos químico de 159,9 ppm, 154,3 ppm, 140,7 ppm, 140,4 e 125,6 ppm, referentes aos carbonos C-6, C-8, C-7, C-9 e C-10 do ligante. Com deslocamentos químicos em 159,6 ppm, 154,7 ppm, 129,2 ppm, 127,0 ppm e 126,3 ppm, encontram-se os carbonos C-1, C-3, C-4, C-2 e C-5, referentes à bipyridina. Com deslocamentos químicos de 147,9 ppm,

130,6 ppm e 130,5 ppm, encontram-se os carbonos C-14, C-13 e C-12, referentes aos anéis imidazol. Por fim, com deslocamentos 53,6 ppm e 38,6 ppm, referentes aos carbonos C-11 e C-15.

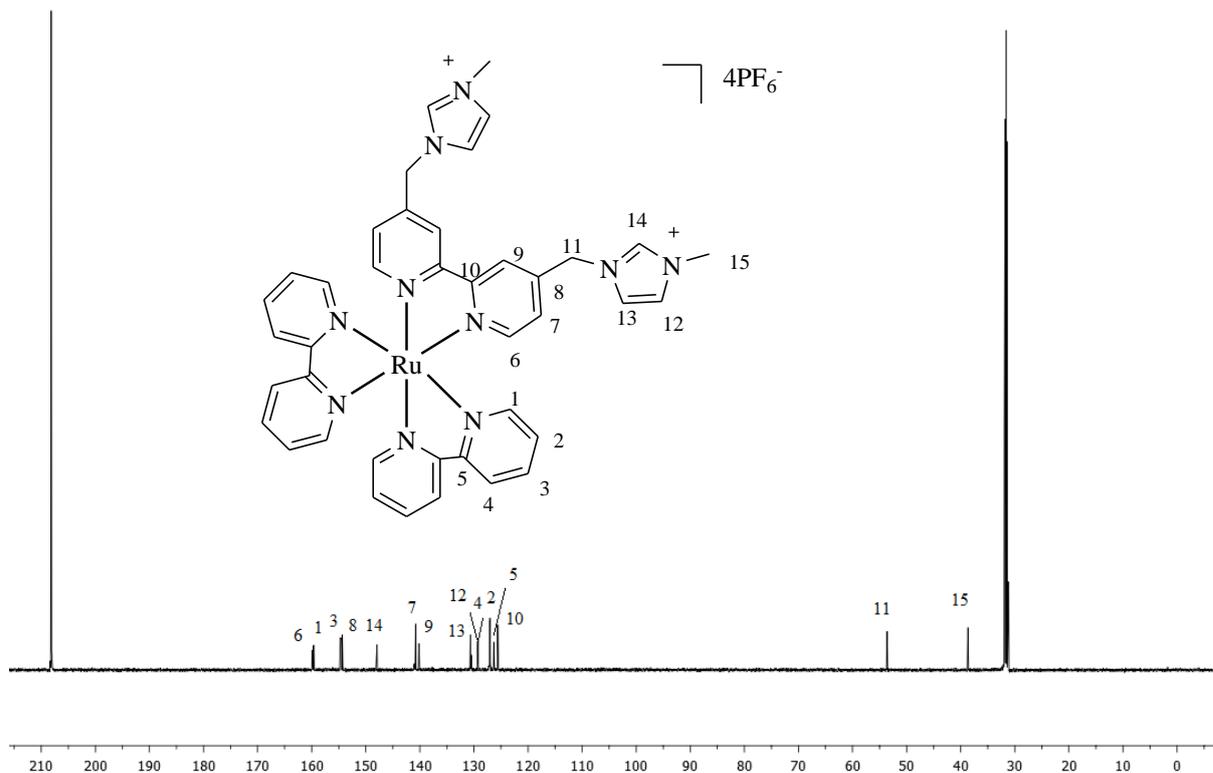
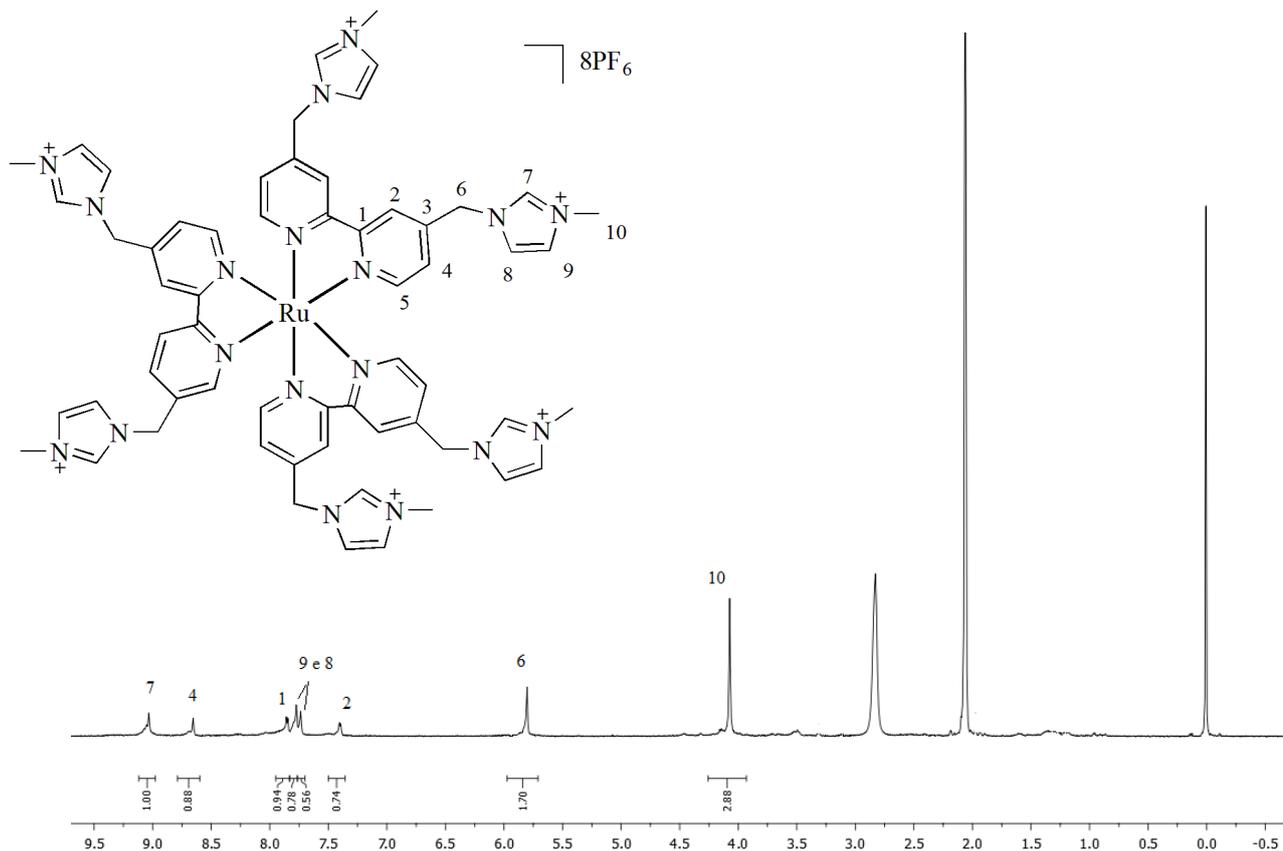


Figura 20: Espectro de C^{13} -RMN do complexo **32**.

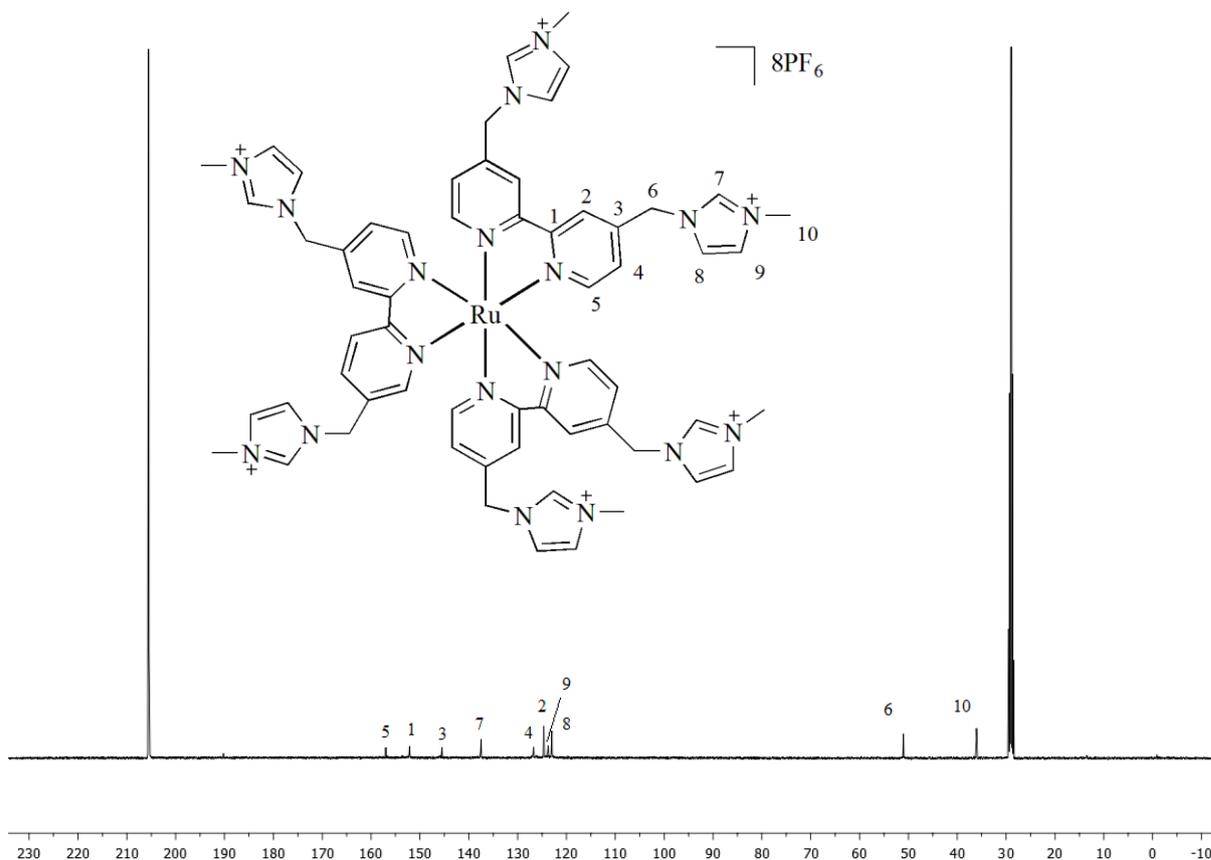
No espectro de H^1 -RMN do corante **34** (Figura 21) observa-se, em 9,03 ppm, um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-7. Em 8,65 ppm, observa-se um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-4. Com deslocamento químico em 7,85 ppm, encontra-se um dubleto com constante de acoplamento $J = 5,7\text{Hz}$, referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Com deslocamentos químicos em 7,77 ppm, 7,74 ppm e 7,40 ppm observam-se três singletos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-8, C-9 e C-2. Finalmente, em 5,85 ppm e 4,11 ppm, observam-se dois singletos, referindo-se aos hidrogênios ligados aos carbonos C-6 e C-1.



Figuras 21: Espectro de H^1 -RMN do complexo **34**.

No espectro de C^{13} -RMN (Figura 22), por sua vez, foram observados os sinais referentes a todos os carbonos da molécula **34**, totalizando 10 sinais, conforme o esperado.

Nos deslocamentos químicos de 156,9 ppm, 152,1 ppm, 145,4 ppm, 126,7 e 124,6 ppm, referentes aos carbonos C-5, C-1, C-3, C-4 e C-2. Com deslocamentos químicos de 137,4 ppm, 123,7 ppm e 122,9 ppm, encontram-se os carbonos C-7, C-9 e C-8, referentes aos anéis imidazólicos. Por fim, com deslocamentos 51,00 ppm e 36,06 ppm, referentes aos carbonos C-6 e C-10.



Figuras 22: Espectro de C^{13} -RMN do complexo **34**.

Estudo fotofísico

As propriedades fotofísicas dos complexos de rutênio foram estudadas em solução e à temperatura ambiente e foram registradas entre 200 – 700 nm. Foram utilizados os solventes: metanol, dioxano, acetonitrila, e dimetilsulfoxido.

Foram feitas análises de absorção primeiramente do ligante **29**, utilizado para preparar os complexos de rutênio e também dos complexos **32** e **34**, ambos em metanol devido à solubilidade dos ligantes. Nos espectros de UV-Vis do ligante **29** mostrou-se banda de absorção em aproximadamente 280 nm. Os espectros de UV-Vis dos complexos de rutênios apresentaram bandas de absorção em aproximadamente 288 nm para o Ru **32**, 292 nm e 700 cm^{-1} para Ru **34** e 450 nm para ambos (Figura 23).

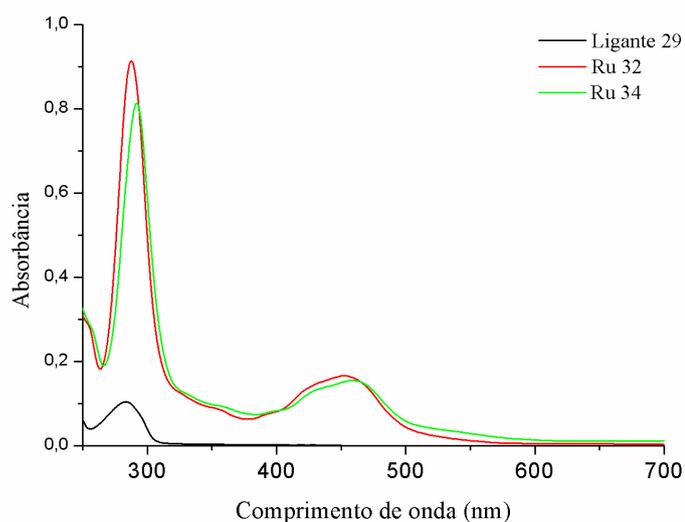


Figura 23: Espectro de absorvância dos corantes **32** e **34** e do ligante **29** em metanol.

Ao analisar o efeito do solvatocromismo nos corantes de Ru **32** e **34**, ambos os solventes (metanol, 1,4-dioxano, acetonitrila, e dimetilsulfóxido) apresentaram absorção em pontos similares (Figuras 24 e 25).

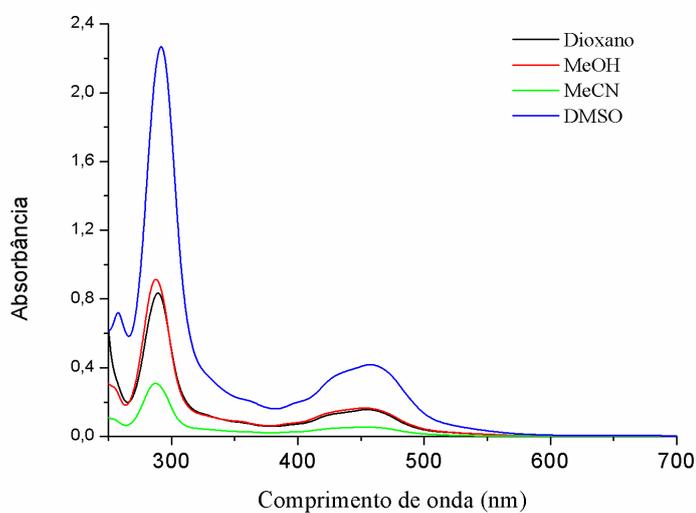


Figura 24: Espectro de absorvância dos corantes **32** em metanol, 1,4-dioxano, acetonitrila, e dimetilsulfóxido.

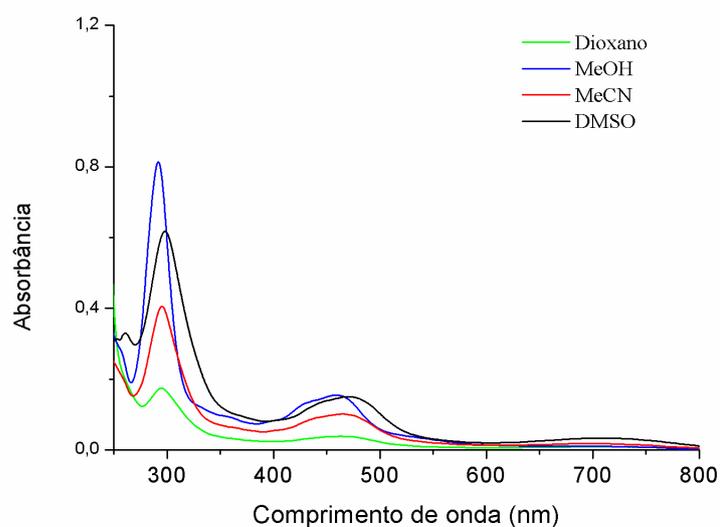


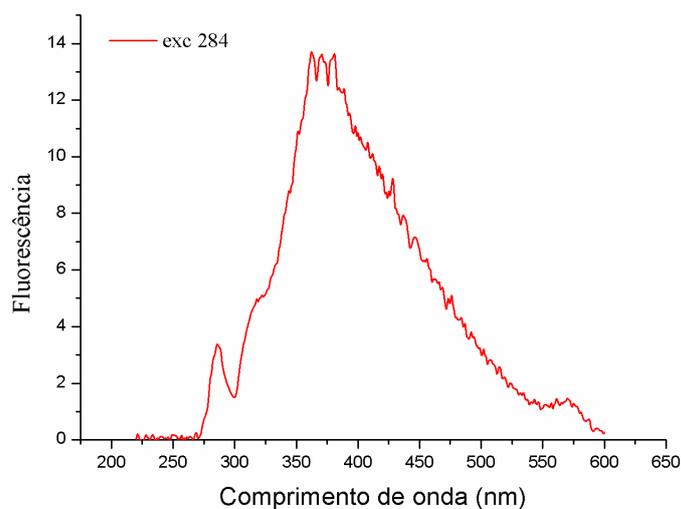
Figura 25: Espectro de absorvância dos corantes **34** em metanol, 1,4-dioxano, acetonitrila, e dimetilsulfóxido.

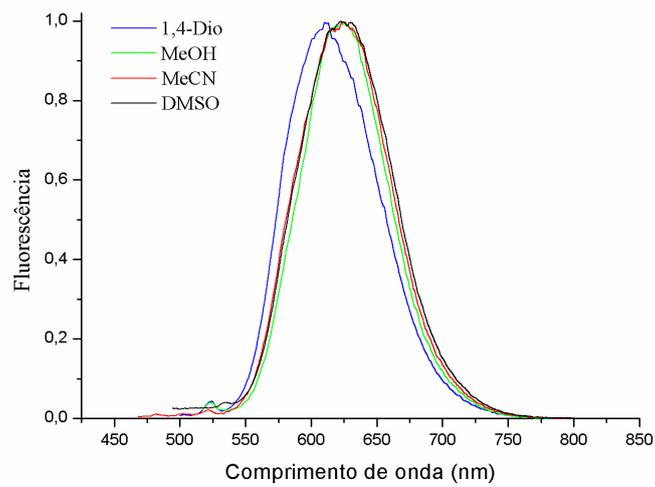
As bandas observadas no espectro de absorção indicam as possíveis transições eletrônicas entre estado excitado centrado no ligante (LC), e transições do metal para o ligante MLCT. Referente ao complexo de Ru **32**, a banda atribuída em torno de 280 cm^{-1} pode ser referente ao LC, e a banda em torno de 450 cm^{-1} tem a possibilidade de ser referente ao MLCT. No complexo de Ru **34**, a banda atribuída em torno de 290 cm^{-1} pode ser referente ao LC, as bandas em aproximadamente 460 cm^{-1} e 700 cm^{-1} (Tabela 3).

Tabela 3: Dados de espectroscopia de UV-Vis para os complexos de Ru e ligante .

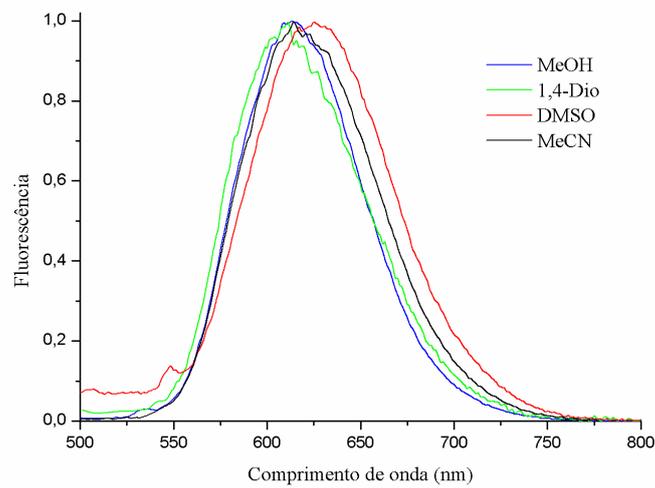
Composto	Solvent	Conc. ($\times 10^{-5}$ M)	λ_{abs} (nm), (ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Ligante 29	Metanol	63.4	284 (15300), 240 (13407), 203 (42113)
Ru 32	1,4-Dioxano	1.12	456 (14642), 289 (75000)
	Metanol	1.49	457 (11582), 287 (61140)
	Acetonitrila	0.38	454 (16494), 288 (80412)
	DMSO	3.50	459 (12285)
Ru 34	1,4-Dioxano	0.36	713 (2666), 465 (10722), 295 (48888)
	Metanol	1.40	691 (1285), 459 (11214), 293 (58428)
	Acetonitrila	0.88	702 (2031), 466 (11625), 295 (45711)
	DMSO	1.36	716 (2353), 470 (11250), 298 (45147)

Os espectros normalizados de emissão de fluorescência destes corantes foram obtidos usando-se os valores máximos de absorção como comprimento de onda. Os dados relevantes foram resumidos na Tabela 4 e figuras 26, 27 e 28. O ligante **29** apresenta banda de emissão com baixa intensidade. O corante de Ru **32** na presença do 1,4-dioxano como solvente apresenta banda de emissão com deslocamento para a região azul, já o corante de Ru **34** na presença do 1,4-dioxano como solvente apresenta banda de emissão com deslocamento para o vermelho.

**Figura 26:** Espectro de emissão de fluorescência do ligante **29** em metanol.



Figuras 27: Espectro de emissão de fluorescência do corante de Ru 32.



Figuras 28: Espectro de emissão de fluorescência do corante de Ru 34.

Tabela 4: Dados de fluorescência dos espectros de emissão dos complexos de Ru, onde os deslocamentos de Stokes é $\Delta\lambda_{ST}$ (nm).

Composto	Solvente	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
Ligante 29	Metanol	374	90
Ru 32	1,4-Dioxano	610	154
	Metanol	623	166
	Acetonitrila	624	170
	DMSO	625	166
Ru 34	1,4-Dioxano	608	143
	Metanol	614	155
	Acetonitrila	620	154
	DMSO	627	157

Após a síntese e caracterização dos novos complexos de rutênio, eles foram testados para aplicação em células solares e reações de fotocatalise.

Aplicação dos complexos a células solares:

Células solares sensibilizadas por corante têm sido o foco de intenso estudo nos últimos anos. Estes dispositivos consistem principalmente em um filme mesoporoso de TiO_2 e apresentam uma espessura de cerca de 10 μm , de um sensibilizador que é geralmente um corante.¹⁰⁸ Os sensibilizadores convencionais usam grupos de ancoragem tais como carboxilatos, fosfonatos e sulfonato junto aos corantes para permitir a adsorção na superfície do TiO_2 .¹³²

Os corantes (**32** e **34**) foram sintetizados neste trabalho com a finalidade de aplicá-los a células solares. Eles não possuíam grupos de ancoragens, sendo necessária a modificação na superfície de TiO_2 , a fim de permitir a adsorção de corantes.

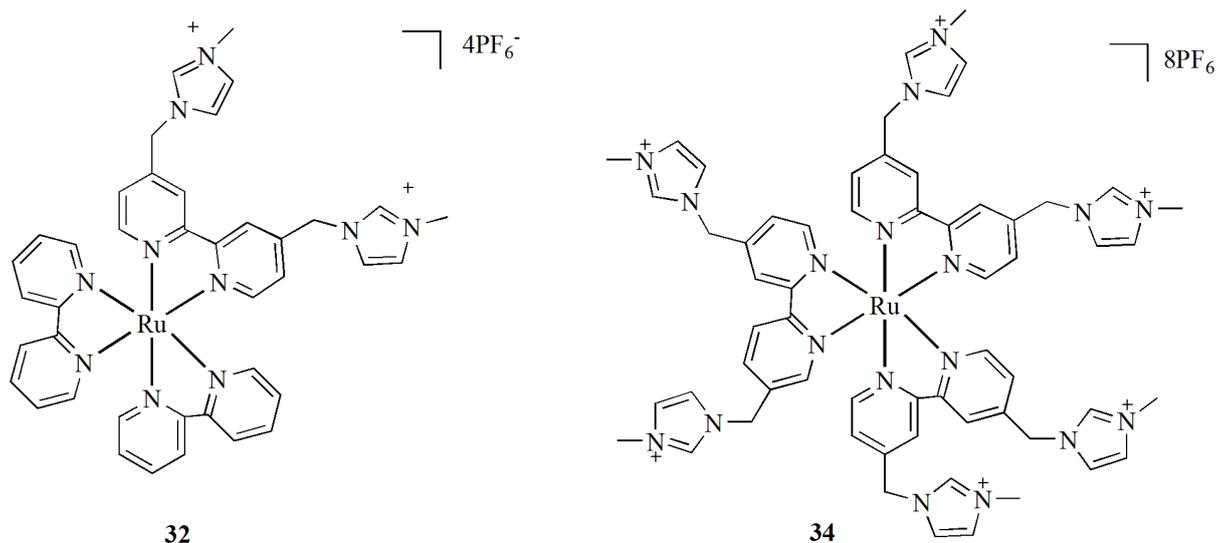


Figura 29: Estrutura dos corantes testados para células solares.

Para a aplicação destes corantes, os dispositivos foram montados seguindo a metodologia descrita na literatura. A modificação da superfície do TiO_2 foi realizada através da imersão dos eletrodos em soluções 0,1M H_2SO_4 e CH_3COOH por 24 horas. Após, o eletrodo foi imerso em uma solução dos corantes **32** e **34** em DMSO.¹³³

Para fazer o comparativo da modificação da superfície do TiO_2 foram observados os espectros de IV da superfície de TiO_2 pura e da superfície TiO_2 modificado com H_2SO_4 e CH_3COOH . Para a superfície de TiO_2 modificado com H_2SO_4 pode-se observar o aparecimento de uma banda característica de SO_4^{2-} , em aproximadamente 1000 cm^{-1} (Figura 30); já para a superfície modificada com CH_3COOH , não foi possível visualizar por FTIR a banda característica de COO^- .

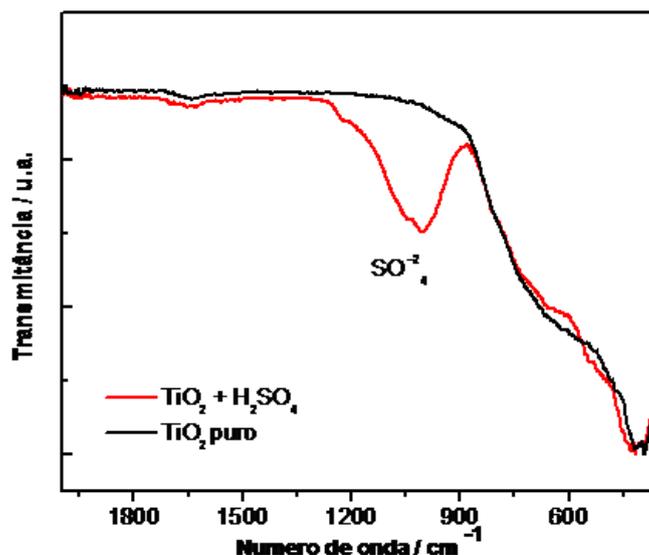


Figura 30: Espectro de FTIR dos filmes de TiO_2 e TiO_2 modificado.

Quando observou-se o espectro do complexo de Rutênio **34** antes e após adsorção sobre a superfície de TiO_2 modificado (Figura 31), notou-se banda em aproximadamente 1300 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C-N, relacionada com o anel imidazólio, diminuiu em intensidade e se desloca para uma frequência maior quando adsorvido sobre o TiO_2 modificado. Enquanto as bandas em aproximadamente 1400 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} relacionadas com o anel bipyridina, não apresentaram nenhuma alteração significativa, demonstrando que há interação eletrostática entre o anel imidazol do corante e a superfície de TiO_2 . Neste espectro pode-se observar também que a modificação da superfície de TiO_2 com o ácido também foi eficiente, pois notou-se as mesmas modificações relacionadas às bandas de absorção referentes ao imidazol. Já para o complexo de Ru **32** não foi possível adsorver nem modificando a superfície.

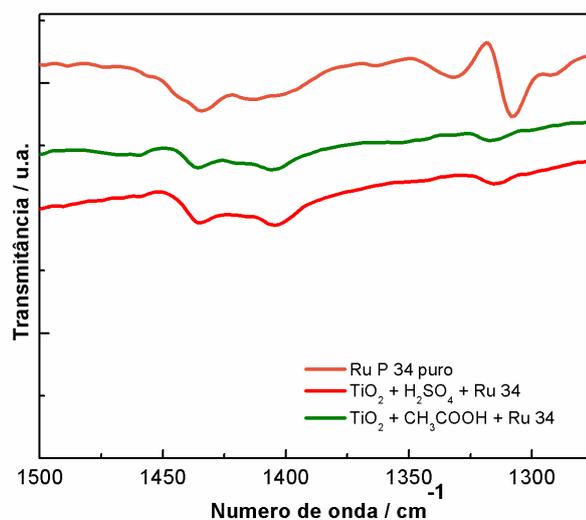


Figura 31: Espectro de FTIR do Ru 34 adsorvido na superfície do TiO₂ modificado.

Para caracterizar a eficiência das células solares foram obtidos os dados utilizando-se uma lâmpada de Xe de 300 W, com intensidade de 100mW/cm². Para comparar a eficiência do corante sintetizado **34** foi utilizado o sensibilizador de **Ru 353** que foi obtido comercialmente (Figura 32).

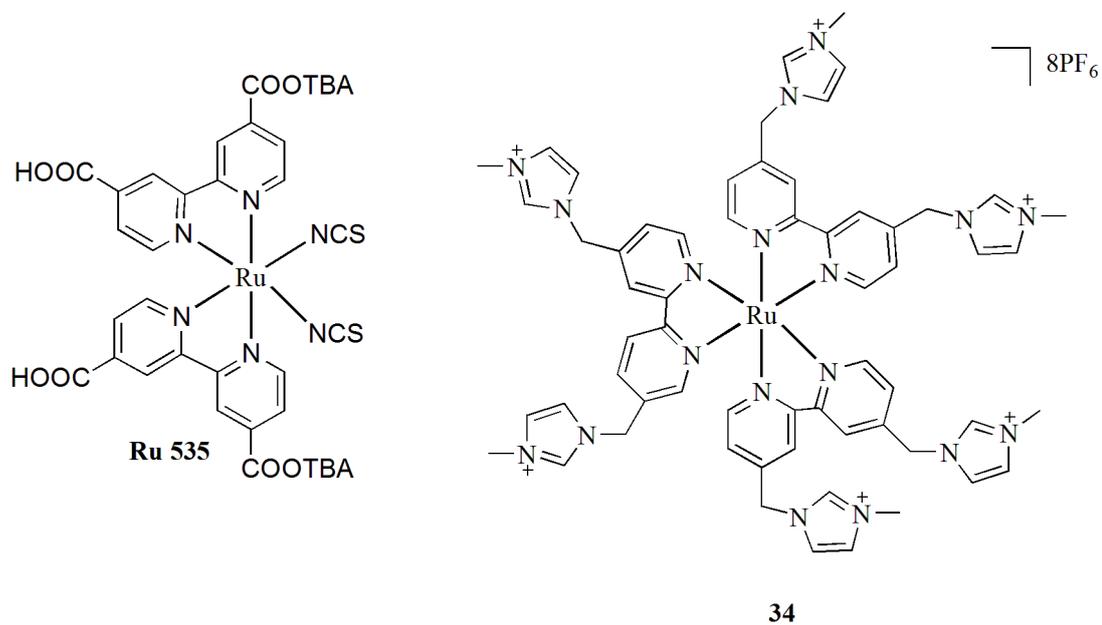


Figura 32: Estrutura dos corantes **Ru 535** e **34**.

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos dispositivos como sensibilizador de Ru **34**, foram obtidas curvas de corrente *versus* potencial (Figura 33). De acordo com os resultados obtidos, apesar da adsorção do sensibilizador de Ru **34** na superfície do TiO₂, a eficiência dos dispositivos foi muito baixa (cerca de 0,2%) quando comparado com o sensibilizador **Ru 535**

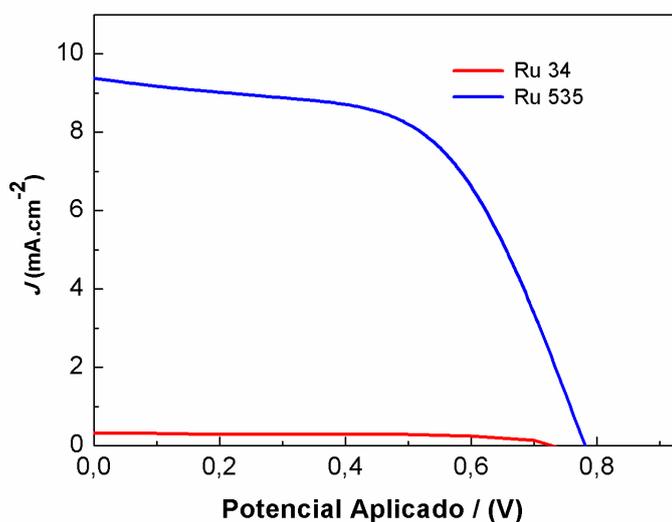
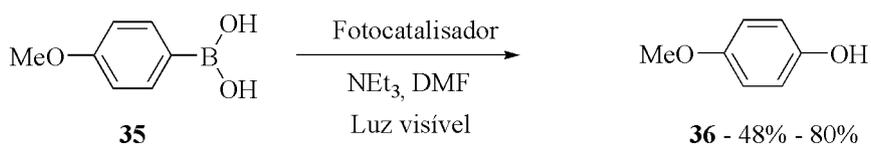


Figura 33: Curvas de corrente *versus* potencial das células solares sensibilizadas com os corantes **Ru 353** e **34**.

Aplicação dos complexos em fotocatalise:

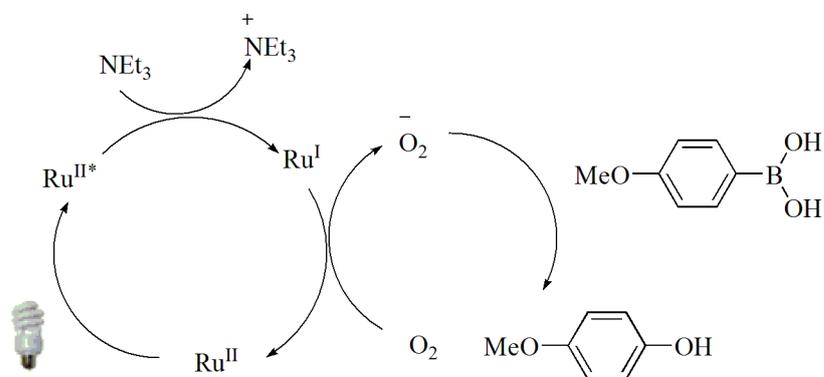
Outra aplicação encontrada na literatura para complexos de rutênio(II) polipiridínico é a fotocatalise.¹⁸ Tendo conhecimento disto, os novos corantes Ru **32** e **34** sintetizados neste trabalho foram aplicados como fotocatalisadores da reação de hidroxilação do ácido 4-metoxifenilborônico **35** ao fenol **36** na presença de luz visível e amina terciária. Pode-se observar então que, na presença do fotocatalisador **32**, foi obtido rendimento reacional de 48% e, na presença do fotocatalisador **34**, obteve-se rendimento de 80% (Esquema19). Para fazer o comparativo foram feitos testes com ambos fotocatalisadores sem a presença da luz e foi possível notar que não houve nenhuma formação do fenol **36**, podendo notar que ambos os complexos são fotocatalisadores eficientes.



Fotocatalisador = **32** ou **34**.

Esquema 19: Síntese do fenol **36** na presença dos fotocatalisadores **32** e **34**.¹³⁴

O ciclo catalítico encontrado na literatura¹³⁴ para formação do fenol a partir de uma reação de fotocatalise propõe que na presença da luz o Ru^{II} é excitado a $\text{Ru}^{\text{II}*}$ e este recebe um elétron da trietil amina, reduzindo-o a Ru^{I} e, na sequência, o Ru^{I} reduz o oxigênio do meio e este reage com o ácido borônico, dando início à formação do fenol (Esquema 20).



Esquema 20: Ciclo catalítico proposto para fotocatalise de formação do fenol.

Capítulo 4

Considerações Finais e Perspectivas

Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho foram sintetizadas e estudadas novas moléculas fotoluminescentes, mais especificamente dibenzotiadiazolas substituídas por compostos derivados de carboidratos e complexos de rutênio(II) polipiridínico juntamente com metilimidazol.

Em resumo, a síntese de quatro novos fluorescentes dibenzotiadiazolas substituídas por compostos derivados de carboidratos foi possível através de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar azida-alquinil, realizada utilizando-se um catalisador de cobre (I). A síntese é simples e proporciona aos compostos uma sequência sintética curta e eficiente. Além disso, os estudos fotofísicos revelaram que os novos derivados da BTD **20 – 23** exibem um grande coeficiente de extinção para absorção, grande deslocamento de Stokes e alta fluorescência de emissão, o que torna estas moléculas promissoras para aplicações ópticas. Foi mostrado que os corantes **20-23** podem ser usados como sensores químicos, exibindo forte ligação seletiva ao Ni^{+2} em solução de acetonitrila.

Também realizou-se uma nova rota sintética para o ligante **29**, através de cinco etapas: oxidação, esterificação, redução, bromação e substituição nucleofílica. Foi possível empregá-lo para síntese eficiente de novos complexos de rutênio. Os novos complexos foram aplicados a células solares, onde foi possível observar que a deficiência do grupo de ancoragem dificultou a adsorção dos corantes na superfície, sendo necessário efetuar a modificação desta e, então, notou-se que o complexo de Ru - **32** não apresentou adsorção nem com a modificação da superfície, já o complexo de Ru - **34** foi adsorvido na superfície perante as mudanças, mas este apresentou eficiência de apenas 0,2%. Além da aplicação dos complexos a células solares, foram testados para síntese de fotocatalise de moléculas orgânicas, onde se observou a sua grande eficiência como fotocatalisador para ambos os complexos.

Tem-se a perspectiva de obtenção das novas dibenzotiadiazolas substituídas por compostos derivados de carboidratos com os grupos OH livres, através de uma rota alternativa para obtenção destes, para possível aplicação como marcador celular.

Há também perspectiva de aplicar os novos corantes de Ru a outros exemplos de reações orgânicas induzidas por irradiação de luz.

Capítulo 5

Parte Experimental

Parte Experimental

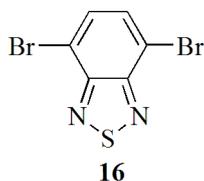
O trabalho experimental do presente estudo foi realizado no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA – K-102), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), sob orientação do professor Jairton Dupont. As análises de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS, com a colaboração do professor Fabiano Rodembusch, e os estudos de aplicação de células solares foram realizados com a colaboração do professor Marcos Leite.

Nas reações efetuadas em atmosfera inerte, foi utilizado argônio e os solventes utilizados neste trabalho foram previamente tratados e destilados antes de sua utilização. Quando foi necessário o uso de solventes anidros estes foram tratados. Para os solventes THF e 1,4-dioxano foi utilizado o sistema Na^o/benzofenona e para o solvente Et₃N foi utilizado CaH₂. As purificações dos produtos, que foram feitas através de colunas cromatográficas, utilizou-se sílica-gel Aldrich (70-230 mesh) e misturas de hexano/acetato de etila em diferentes proporções como eluentes.

Todos os compostos novos foram purificados e caracterizados, utilizando-se para análise de RMNH¹ e RMNC¹³ os aparelhos 400MR Varian e INOVA - 300; para as análises de massas foi utilizado o instrumento de marca Waters ® (Manchester, UK); e para análises de infravermelho, aparelho de marca Bruker, modelo Alpha ATR Diamond.

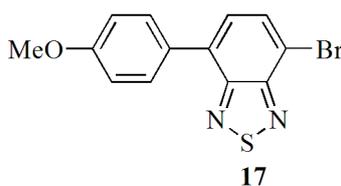
Descreveremos os seguintes procedimentos experimentais para preparação dos materiais de partida e produtos:

Síntese da 4,7 -Dibromo- 2,1,3-Benzotiadiazola **16**:



Em um balão bitubulado de 250 mL adicionou-se 5,0 g (36,72 mmol) da 2,1,3-benzotiadiazola e 75 mL de HBr (48% em solução). Um condensador de refluxo foi acoplado em uma entrada e, na outra, um funil de adição, o qual continha uma solução de 110,16g (17,60 mmol) de Br₂ em 50 mL de HBr (48% em solução). A mistura foi levada à temperatura de refluxo, o funil foi aberto e adicionou-se a solução Br₂/HBr gota-a-gota em um intervalo de 1 hora. Outros 50 mL de HBr (48% em solução) foram adicionados e o refluxo foi mantido por 6 horas, em que observou-se a deposição de um sólido nas paredes do balão. Ao final, adicionou-se uma solução saturada de NaHSO₃ até o consumo total de Br₂ em excesso. A mistura reacional foi filtrada a vácuo, lavada várias vezes com H₂O e o sólido foi lavado uma vez com éter etílico (50 mL). O sólido resultante foi seco sob pressão reduzida. O procedimento resultou em 10,27g (34,93 mmol) da BTB dibromada **16** em um rendimento de 95%.²⁵ RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz): δ ppm 7,73 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): δ ppm 152,6; 132,1; 113,6.

Síntese da 4- Bromo- 7- (4- Metoxifenil) Benzo [C] [1,2,5] Tiadiazola **17**:

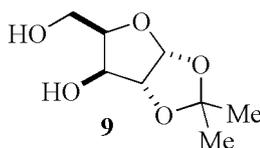


Em um tubo Schlenk, adicionou-se 0,25 g (1,7 mmol) de CsF, 0,25 g (1,70 mmol) de ácido 4-metóxfenilborônico, NCP-Pd¹²⁶ (1 mol%), 0,5 g (1,7 mmol) da BTB dibromada **16** e 5mL de 1,4-dioxano sob atmosfera de argônio. Deixou-se sob agitação por 24 h, a 130 °C. Após esse período, a mistura reacional foi resfriada e o solvente removido sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia, em coluna (hexano/acetato), resultando 0,46g (1,44 mmol) da BTB mono-arilada **17**, em um rendimento 85%.¹²⁶ RMN ¹H

(CDCl₃, 300 MHz): δ ppm 7,90 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz); 7,86 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,52 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz); 7,06 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 3,89 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ ppm 160,1; 153,9; 153,2; 133,6; 132,3; 130,4; 129,0; 127,4; 114,2; 112,2; 55,4.

Síntese das Azidas, Derivadas da D-xilose

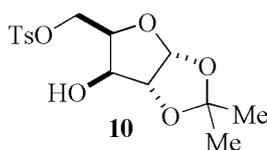
Síntese do Açúcar **9**:



Dissolveu-se 0,9g (3,54 mmol) de iodo em 150 mL de acetona e, em seguida, adicionou-se 3g (20,0 mmol) de *D*-xilose. A solução ficou em refluxo durante 3 horas ou até que não se observasse mais carboidrato depositado no fundo do recipiente. Ao final, adicionou-se solução aquosa de tiosulfato de sódio, o que resultou em uma solução incolor que foi extraída com CHCl₃, adicionou-se MgSO₄, filtrou-se e foi seca sob vácuo. O produto bruto bis-acetonideo foi obtido na forma de um óleo amarelo, com 94% de rendimento e utilizado diretamente nas etapas subsequentes, sem prévia purificação.

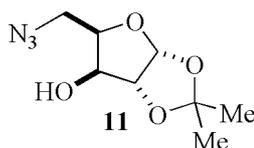
Para hidrólise do *bis*-acetonídeo, foi adicionado 25 mL de solução HCl 0,12mol/L e agitou-se à temperatura ambiente por uma hora. Utilizou-se NaHCO₃ sólido para neutralizar a reação até pH~6-7. Evaporou-se o máximo de água, deixando uma pequena quantidade, para evitar a perda do produto, o bruto foi extraído com CHCl₃. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e o produto concentrado em vácuo. O diol **9** foi obtido com 86% de rendimento e utilizado diretamente na etapa seguinte, sem purificação prévia.

Síntese do Açúcar **10**:



Pesou-se 0,209g (1,1 mmol) de cloreto de tosila, adicionou-se a uma solução do diol **9** (0,19g, 1mmol) em piridina sob atmosfera de argônio e 0°C. Agitou-se a temperatura ambiente por 3 horas e, na sequência, foi adicionada água para remover a piridina sob vácuo, co-evaporando com tolueno duas vezes. Realizou-se a extração solubilizando o bruto em acetato de etila e adicionou-se uma solução de NaCl. Sólido branco. Rendimento: 81%.¹²¹

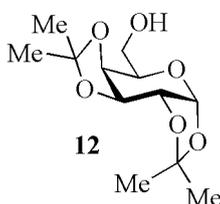
Síntese da Azida **11**:



Em um sistema sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,09g (1,5 mmol) de azida de sódio a uma solução de 0,344g (1 mmol) do tosilato **10** em DMF (2 mL/mmol). Agitou-se a reação a 80 °C por 48 h. Após esse período, adicionou-se uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com acetato de etila. O produto **11** foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (1:1).¹²² RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ ppm 5,96 (d, 1H, *J* = 3,6 Hz); 4,53 (d, 1H, *J* = 3,6 Hz); 4,36 - 4,22 (m, 2H); 3,70 - 3,57 (m, 2H); 2,3 (s, 1H); 1,51 (s, 3H); 1,33 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ ppm 112,5; 105,3; 85,8; 79,0; 75,5; 49,7; 27,2; 26,7.

Síntese das Azidas, Derivadas da D-galactose

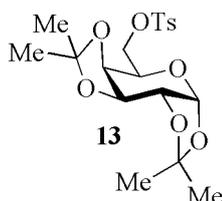
Síntese do Açúcar **12**:



Em um balão, adicionou-se 2 g (7,94 mmol) de *D*-galactose, a 100 mL de acetona, 0,06g (2,37 mmol) de iodo e deixou-se sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Foi adicionada solução saturada de NaHSO₃ até o desaparecimento da cor e extraiu-se o produto

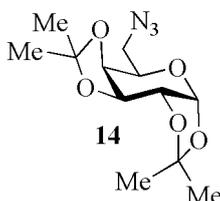
com CHCl_3 . A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e os solventes foram evaporados a vácuo. O produto bruto **12** foi utilizado diretamente nas etapas subsequentes, sem purificação prévia. Rendimento de 93%.

Síntese do Açúcar **13**:



Em um balão bitubulado sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,229 mL (2,86 mmol) de piridina em uma mistura de 0,65g (2,6mmol) do bis-acetonídeo **12** em 8mL de diclorometano a 0°C e deixou-se a solução sob agitação por 5 minutos. Adicionou-se o cloreto de tosilato de uma só vez e após 10 minutos retirou-se o banho de gelo e deixou-se a reação sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Ao final, extraiu-se a reação com cloreto de amônio e diclorometano, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e os solventes foram evaporados a vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna usando como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (80:20). Obteve-se um sólido branco com rendimento de 70%.

Síntese da Azida **14**:

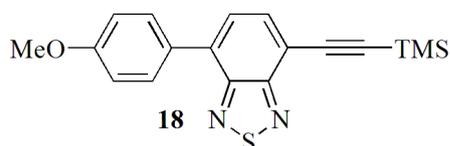


Em um sistema sob atmosfera inerte, pesou-se 0,398g (1mmol) do açúcar **13**, 0,285g (1,5 mmol) de azida de sódio e a estes adicionou-se uma solução do tosilato (0,344g, 1 mmol,) em DMF (2 mL/mmol). Agitou-se a reação a 80 °C, por 48 h. Após esse período, extraiu-se a reação com cloreto de sódio e acetato de etila, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e os solventes foram evaporados a vácuo, o produto bruto foi purificado

por cromatografia em coluna, usando como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (30:70). Obteve-se um líquido amarelo com rendimento de 95%.¹²⁴ RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ ppm 5,55 (d, 1H, *J* = 3,6 Hz); 4,63 (dd, 1H, *J* = 7,4 e *J* = 3,7Hz); 4,34 (dd, 1H, *J* = 7,9 e *J* = 2,5Hz); 4,20 (dd, 1H, *J* = 7,4 e *J* = 2,0Hz); 3,97 – 3,86 (m, 2H); 5,52 (dd, 1H, *J* = 7,9 e *J* = 5,3Hz); 1,55 (s, 3H); 1,47 (s, 3H); 1,35 (s, 3H); 1,34 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ ppm 109,5; 108,7; 96,2; 77,4; 71,1; 70,7; 70,3; 50,6; 25,9; 25,8; 24,8; 24,3.

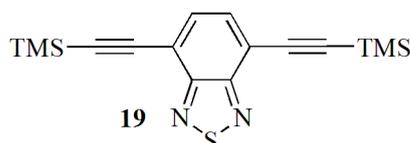
Síntese das Alquinil BTDs

Síntese da DTD **18**:



Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, colocou-se 0,321 g (1 mmol) da BTD mono-arylada **17**, 3 mL (21,5mmol) de trietilamina, 0,002g (0,01 mmol) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0,013g (0,04 mmol) de PPh₃, 0,013g (0,06 mmol) de CuI e 0,19 mL (1,35 mmol) de trimetilsililacetileno. A mistura reacional foi agitada a 90° C por 4h. Após esse período evaporou-se o solvente e o produto bruto **18** foi filtrado em sílica com éter etílico e utilizado imediatamente, na reação seguinte, devido à sua instabilidade.²⁵

Síntese da BTD **19**:



Em um tubo de Schlenk, colocou-se 0,291 g (1 mmol) da BTD dibromada **1**, 63 mL (21,5mmol) de trietilamina, 0,002g (0,01 mmol) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0,013g (0,04 mmol) de PPh₃, 0,013g (0,04 mmol) de CuI e 0,37 mL (2,64 mmol) de trimetilsililacetileno. A mistura

reacional foi agitada a 90° C por 4h. Após esse período evaporou-se o solvente e o produto bruto **19** foi filtrado em sílica com éter etílico e utilizado imediatamente, na reação seguinte, devido à sua instabilidade.²⁵

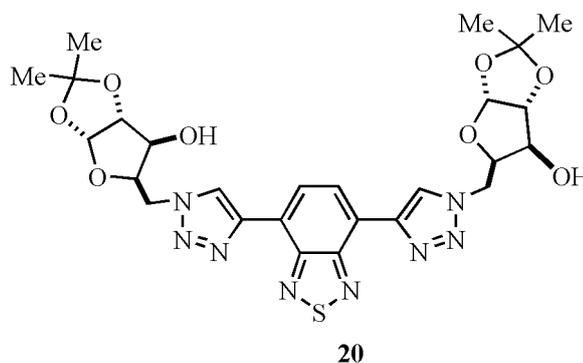
Síntese das Novas Alquinil BTDS

Procedimento Geral Para a Reação CuAAC: Síntese das BTDS **20-23**:

Em um balão colocou-se 0,338g (1 mmol) da alquinil BTD **18**, 1 mmol da azido-açúcar, 10 mL de diclorometano e 10 mL de água. Em seguida foram adicionados 0,031g (0,2 mmol) de CuSO₄.5H₂O e 0,039g (0,2 mmol) de ascorbato de sódio. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por 24 h. A mistura reacional foi extraída com diclorometano e a fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl e seca sob sulfato de magnésio. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto **21** e **23** foi obtido.

Para a obtenção das BTD **20** e **22** foi utilizado alquinil BTD **19** e 2 mmol da azido-açúcar.

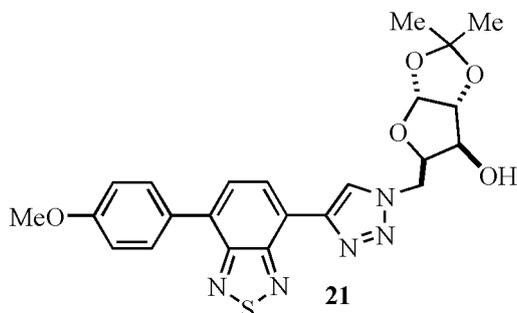
BTD **20**:



O produto **20** foi purificado por sílica flash, usando como eluente hexano/ acetato de etila (95:05) com rendimento de 94 %. RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz): δ ppm 9,02 (s, 2H), 8,55 (s, 2H), 5,94 (d, 2H, *J* = 3,6 Hz); 5,73 (d, 2H, *J* = 4,8 Hz), 4,82 (dd, 2H, *J* = 14,0 e *J* = 3,9 Hz), 4,70 (dd, 2H, *J* = 14,0 e *J* = 8,4 Hz), 4,48 – 4,64 (m, 4H), 4,17 – 4,15 (m, 2H), 1,35 (s, 6H), 1,24 (s, 6H). RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ ppm 151,5; 141,8; 125,3; 125,2; 122,2; 110,8; 104,6; 85,1; 79,3; 73,7; 49,3; 26,6; 26,0. IV (cm⁻¹): 3440, 3147, 2994, 2922,

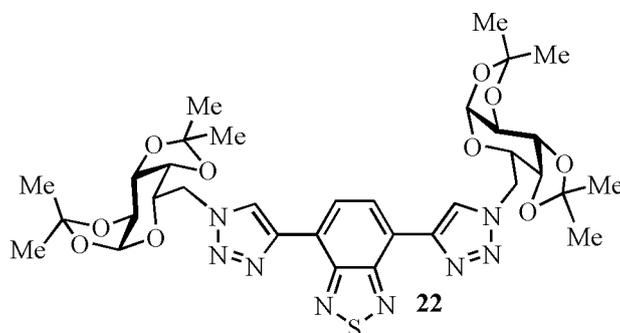
2889, 1219, 1090, 1011, 809. HR/MS calculada para $C_{26}H_{30}N_8O_8S+H$: 615,1986; encontrada: 615,1985.

BTD 21:



O produto **21** foi purificado por cromatografia flash, usando como eluente hexano/acetato de etila (40:60) com rendimento de 89 %. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ ppm 8,85 (s, 1H), 8,54 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz), 7,93 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,76 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz), 7,07 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,05 (d, 1H, $J = 3,6$ Hz), 4,93 (dd, 1H, $J = 13,9$ e $J = 7,9$ Hz), 4,73 (dd, 1H, $J = 13,9$ e $J = 6,0$ Hz), 4,65 (d, 1H, $J = 3,6$ Hz), 4,61 (ddd, 1H, $J = 7,9$ Hz e $J = 6,0$ Hz e $J = 2,7$ Hz), 4,32 (d, 1H, $J = 2,7$ Hz), 3,89 (s, 3H), 3,73 (sl, 1H), 1,47 (s, 3H), 1,31 (s, 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ ppm 159,9; 153,8; 152,4; 143,4 133,4; 130,4 129,6 127,3 125,9 125,2; 121,2; 114,1; 112,1; 105,2; 85,2; 79,2; 74,6; 55,4; 48,4; 26,8 26,1. IV (cm^{-1}): 3464, 2992, 2926, 2841, 1614, 1512, 1479, 1249, 1007, 821, 750, 514. HR/MS calculada para $C_{23}H_{23}N_5O_5S+H$: 482,1498, encontrada: 482,1508.

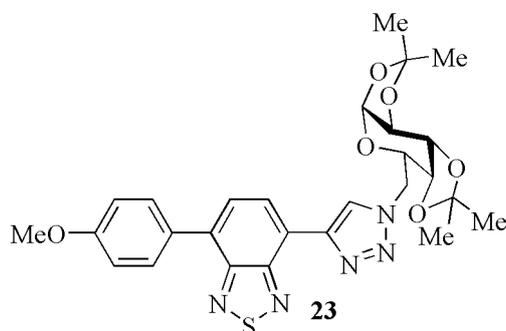
BTD 22:



O produto **22** foi purificado por cromatografia flash, usando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) com rendimento de 91%. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ ppm 8,88

(s, 2H), 8,64 (s, 2H), 5,55 (d, 2H, $J = 4,8$ Hz), 4,74 (dd, 2H, $J = 14,1$ Hz e $J = 4,3$ Hz), 4,64 (dd, 2H, $J = 7,9$ Hz e $J = 2,5$ Hz), 4,62 (dd, 2H, $J = 14,1$ Hz e $J = 7,9$ Hz), 4,38 – 4,34 (m, 4H), 4,28 (dd, 2H, $J = 7,9$ Hz e $J = 1,9$ Hz), 1,55 (s, 6H), 1,45 (s, 6H), 1,39 (s, 6H), 1,29 (s, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ ppm 152,3; 142,8; 125,9; 125,3; 122,7; 109,9; 109,1; 96,2; 71,1; 70,8; 70,4; 67,2; 50,6; 26,0; 24,9; 24,4. IV (cm^{-1}): 2986, 2924, 2003, 1456, 1369, 1256, 1203, 1064, 995, 512. HR/MS calculada para $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}+\text{H}$: 755,2823, encontrada: 755,2839.

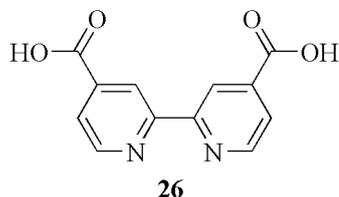
BTD 23:



O produto **23** foi purificado por cromatografia flash, usando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) com rendimento de 87 %. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 8,89 (s, 1H), 8,60 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz), 7,94 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,78 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz), 7,08 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 5,50 (d, 1H, $J = 4,9$ Hz), 4,74 (dd, 1H, $J = 14,2$ Hz e $J = 4,4$ Hz), 4,67 (dd, 1H, $J = 7,9$ Hz e $J = 2,5$ Hz), 4,63 (dd, 1H, $J = 14,2$ Hz e $J = 8,2$ Hz), 4,39 – 4,34 (m, 2H), 4,27 (dd, 1H, $J = 7,9$ Hz e $J = 1,9$ Hz), 3,90 (s, 3H), 1,55 (s, 3H), 1,46 (s, 3H), 1,39 (s, 3H), 1,29 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ ppm 160,9; 155,0; 153,7; 144,1; 134,1; 131,5; 130,9; 128,5; 126,9; 126,2; 123,0; 115,1; 110,9; 110,1; 97,3; 72,2; 71,8; 71,4; 68,2; 56,4; 51,7; 27,1; 25,9; 25,5. IV (cm^{-1}): 2983, 2936, 1724, 1379, 1248, 1208, 1069, 998, 828, 510. HR/MS calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}+\text{H}$: 552,1917, encontrada: 552,1899.

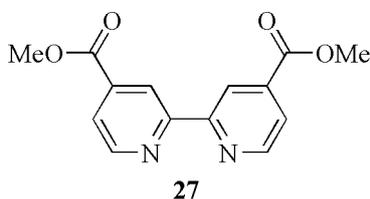
Síntese dos Complexos de Rutênio

Síntese do diácido **26**:



Dissolveu-se 1,55g (8,4 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina em 26 mL de ácido sulfúrico e aqueceu-se até 70°C. Após, adicionou-se lentamente 6g (21,3 mmol) dicromato de potássio, deixou-se a 70°C por 45 min.. Após, esperou-se a mistura reacional ficar à temperatura ambiente, colocou-se a mistura em 100 mL de água gelada. O precipitado foi filtrado em um funil de vidro sinterizado G4, colocou-se o precipitado em um erlenmeyer com água e adicionou-se hidróxido de potássio até solubilizar (pH = 13). Filtrou-se novamente o material com funil de vidro sintetizado G4, na solução adicionou-se ácido clorídrico até pH=4, houve formação de um precipitado branco. Filtrou-se o precipitado em um funil de buchner, lavou-se com água e éter etílico e secou-se sob pressão reduzida. O diácido **26** foi obtido com 83% de rendimento e utilizado diretamente na etapa seguinte, sem purificação prévia. ¹³⁵ RMN ¹H (D₂O / Na⁰, 300 MHz): δ ppm 8,61 (s, 2H), 8,22 (d, 2H, *J* = 5,2 Hz), 7,72 (d, 2H, *J* = 5,2 Hz).

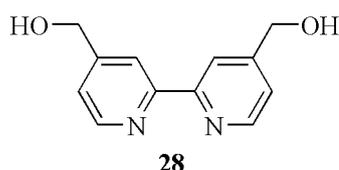
Síntese do diéster **27**:



Primeiramente, preparou-se uma solução em que foram misturados 2g de cloreto de amônio, 60 mL de metanol e 3 mL de ácido sulfúrico e refluxou-se por 15 min., deixando-a reservada. Na sequência, pesou-se em um balão 0,244g (1 mmol) do diácido **26** e colocou-se 20mL de solução de preparada anteriormente e refluxou-se até ficar incolor. Resfriou-se a

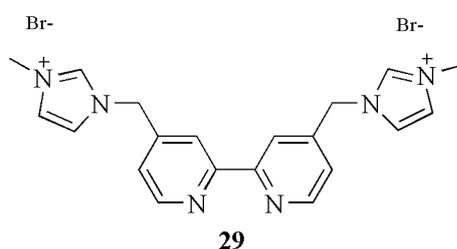
solução e adicionou-se uma solução básica até pH=8, após extraiu-se com diclorometano, secou-se com sulfato de magnésio e secou-se sob pressão reduzida. O diéster **27** foi obtido com 79% de rendimento e utilizado diretamente na etapa seguinte, sem purificação prévia. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ ppm 8,95 (s, 2H), 8,35 (d, 2H, *J* = 5,1 Hz), 7,90 (d, 2H, *J* = 5,1 Hz), 4,00 (s, 6H).

Síntese do diácool **28**:



Em um balão, pesou-se 0,257g (0,92 mmol) do diéster **27**, 18 mL de etanol, 1,15g (30,36 mmol) de NaBH₄ e refluxou-se por 24h. Após, resfriou-se o sistema e preparou-se uma solução de 5 mL de cloreto de amônio saturada e adicionou-se na reação. Evaporou-se sob pressão reduzida todo o solvente, solubilizou-se com o mínimo possível de água e extraiu-se 5 vezes com acetato de etila. Por fim, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e o diácool **28** foi obtido com 63% de rendimento e utilizado diretamente na etapa seguinte, sem purificação prévia. RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz): δ ppm 9,00 (d, 2H, *J* = 5,5 Hz), 8,25 (s, 2H), 7,43 (d, 2H, *J* = 5,5 Hz), 4,75 (s, 4H).¹³⁶

Síntese do ligante **29**:



O preparo do ligante foi efetuado em duas etapas: primeiramente, pesou-se, em um balão, 0,101g (0,46 mmol) do diácool **28**, 4 mL de Ácido bromídrico e 1 mL de ácido sulfúrico e deixou-se refluxar por 6 horas. Após, deixou-se o sistema resfriar, adicionou-se uma solução de NaCl saturado e neutralizou-se com carbonato de sódio até pH 9, extraiu-se

com clorofórmio, foram separadas as fases, secou-se com MgSO_4 anidro, filtrou-se e utilizou-se o bruto reacional (fase orgânica) diretamente na etapa seguinte.

Na fase orgânica obtida na etapa anterior adicionou-se 0,38 mL (4,87 mmol) de metilimidazol e refluxou-se por 24h, secou-se com MgSO_4 anidro, foram filtrados os produtos, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi recristalizado com etanol e álcool isopropílico (50% /50%) e foi obtido um sólido branco com 60% de rendimento. RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ ppm 8,51 (s, 2H), 7,89 (d, 2H, $J = 5,0$ Hz), 7,54 (s, 2H), 7,05 (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,62 (d, 2H, $J = 5,0$ Hz), 4,8 (s, 4H), 3,05 (s, 6H).

Síntese dos complexos **32** e **34**

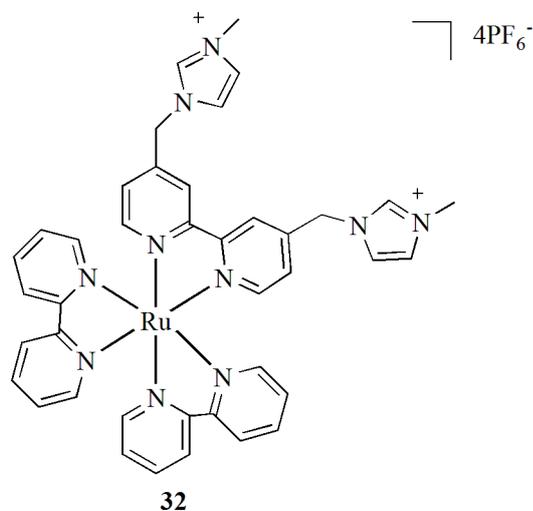
Para síntese dos complexos de Ru **32** e **34** foram utilizados os mesmo procedimentos. Degasou-se o etanol, deixando-se uma hora borbulhando-se argônio, em seguida pesou-se os reagentes e adicionou-se 75 mL de etanol e deixou-se refluxando por 24h sob atmosfera de argônio .

Para a obtenção do complexo **32** pesou-se 0,190g (0,4 mmol) do cis-dicloro(2,2 bipyridina)Ru II di-hidratado e 0,202g (0,4 mmol) do ligante **29**. Utilizando-se a proporção de 1:1 dos reagentes.

Para obtenção do complexo **34** pesou-se 0,082g (0,4 mmol) do cloreto de rutênio 1,2 mmol 0,6072g (1,2 mmol) do ligante **29**. Utilizando-se a proporção de 1:3 dos reagentes.

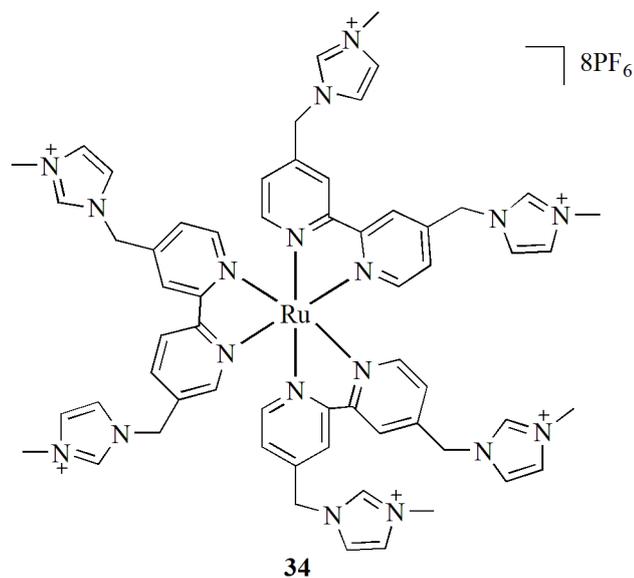
Para a troca iônica preparou-se uma solução de 1,02g de KPF_6 em 12 mL de água e deixou-se agitando-se por uma hora até a obtenção do precipitado. Para o complexo **32** obteve coloração laranja e rendimento de 71%, e, para o complexo **34**, obteve-se coloração preta e 60% de rendimento.

Complexo Ru **32**:



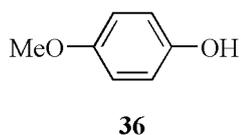
RMN ^1H ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 400 MHz): δ ppm 9,03 (s, 2H), 8,80 (t, 4H, $J = 10,3$ Hz), 8,64 (s, 2H), 8,18 – 8,23 (m, 4H), 8,04 (d, 2H, $J = 4,4$ Hz), 8,0 (d, 2H, $J = 4,4$ Hz), 7,95 (d, 2H, $J = 5,2$ Hz), 7,77 (d, 4H, $J = 4,6$ Hz), 7,60 – 7,49 (m, 6H), 5,9 (s, 4H), 4,10 (s, 6H). RMN ^{13}C ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 100 MHz): δ ppm 159,9; 159,6; 154,7; 154,3; 147,9; 140,7; 140,4; 130,6; 130,5; 129,2; 127,0; 126,3; 125,6; 53,6; 38,6. IV (cm^{-1}): 3663, 3165, 3120, 1724, 1607, 1562, 1469, 1445, 1424, 1240, 1167, 816, 760, 620, 552. HR/MS calculada para $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Ru}+\text{H}$: 1338,0813, encontrada: 1338,0208.

Complexo Ru **32**:



RMN ¹H (C₃D₆O, 400 MHz): δ ppm 9,03 (s, 6H), 8,65 (s, 6H), 7,85 (d, 6H, *J* = 5,7 Hz), 7,77 (s, 6H), 7,74 (s, 6H), 7,40 (s, 6H), 5,85 (s, 12H); 4,11 (s, 18H). (C₃D₆O, 100 MHz): δ ppm 156,9; 152,1; 145,4; 137,4; 126,7; 124,6; 123,7; 122,9; 51,0; 36,0. IV (cm⁻¹): 3159, 3108, 1705, 1620, 1560, 1426, 1261, 1231, 1172, 827, 619, 542. HR/MS calculada para C₆₀H₆₆F₄₈N₁₈P₈Ru+H: 2300,0701, encontrada: 2300,6958.

Fenol **29**:



Para testar aplicação dos complexos de Ru **32** e **34** foi realizado o procedimento a seguir, variando apenas os complexos. Em um balão reacional pesou-se 0,03g (0,2 mmol) de ácido 4- metoxi fenil borônico, 1 mmol% do complexo, 0,005 mL (0,035 mmol) de trietilamina e 2 mL de dimetil formamida e deixou-se o sistema aberto, agitando-se por 72h sob uma luz fluorescente de 40W. Ao finalizar, resfriou-se o sistema a 0°C, adicionou-se 2mL de solução de ácido clorídrico 10% e uma solução saturada de cloreto de sódio, extraiu-se com éter etílico, secou-se com MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão

reduzida. O produto foi purificado com coluna cromatográfica com eluente acetato/hexano 50%. Quando utilizou-se o complexo **32**, foi obtido o produto **36** com 48% de rendimento; quando utilizou-se o complexo **24**, foi obtido 80% de rendimento. ¹³⁴ RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ ppm 6,9 – 6,7 (m, 4H), 5.0 (s, 1H), 3.7 (s, 3H).

Referências bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 2006.
- (2) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, 1991.
- (3) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2001.
- (4) Skoog, D. A. *Fundamentos de Química Analítica*, 2005.
- (5) Stuart Warren, J. C., Nick Greeves, Peter Wothers *Organic Chemistry* 2000.
- (6) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694, 2661.
- (7) Hirao, T. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 226, 81.
- (8) Mataka, S.; Takahashi, K.; Imura, T.; Tashiro, M. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1982**, 19, 1481.
- (9) Iriti, M.; Rossoni, M.; Borgo, M.; Faoro, F. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, 52, 4406.
- (10) Gozzo, F. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, 4487.
- (11) Balasankar, T.; Gopalakrishnan, M.; Nagarajan, S. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2005**, 40, 728.
- (12) Yamashita, Y.; Tomura, M.; Imaeda, K. *Chemical Communications* **1996**, 0, 2021.
- (13) Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Organic Letters* **2003**, 5, 4245.
- (14) Bisson, A. P.; Carver, F. J.; Eggleston, D. S.; Haltiwanger, R. C.; Hunter, C. A.; Livingstone, D. L.; McCabe, J. F.; Rotger, C.; Rowan, A. E. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8856.
- (15) Hagberg, D. P.; Yum, J.-H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 6259.
- (16) Yourre, T. A.; Rudaya, L. I.; Klimova, N. V.; Shamanin, V. V. *Semiconductors* **2003**, 37, 807.
- (17) Navarro Yerga, R. M.; Álvarez Galván, M. C.; del Valle, F.; Villoria de la Mano, J. A.; Fierro, J. L. G. *ChemSusChem* **2009**, 2, 471.
- (18) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chemical Reviews* **2013**, 113, 5322.

- (19) Tonzola, C. J.; Alam, M. M.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13548.
- (20) Chen, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 1224.
- (21) Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 83.
- (22) Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Imaeda, K. *Chemical Communications* **1997**, 1851.
- (23) Mancilha, F. S., Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2010.
- (24) Suzuki, T.; Tsuji, T.; Okubo, T.; Okada, A.; Obana, Y.; Fukushima, T.; Miyashi, T.; Yamashita, Y. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8954.
- (25) DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. S. A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.
- (26) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 228.
- (27) Yang, L.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2007**, *816*, 161.
- (28) Anant, P.; Mangold, H.; Lucas, N. T.; Laquai, F.; Jacob, J. *Polymer* **2011**, *52*, 4442.
- (29) Li, Y.; Scudiero, L.; Ren, T.; Dong, W.-J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *231*, 51.
- (30) Xu, E.; Zhong, H.; Du, J.; Zeng, D.; Ren, S.; Sun, J.; Fang, Q. *Dyes and Pigments* **2009**, *80*, 194.
- (31) Lee, D. H.; Lee, M. J.; Song, H. M.; Song, B. J.; Seo, K. D.; Pastore, M.; Anselmi, C.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Kim, H. K. *Dyes and Pigments* **2011**, *91*, 192.
- (32) Zou, Q.; Tian, H. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *149*, 20.
- (33) Pu, K.-Y.; Liu, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 3077.
- (34) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; Mancilha, F. S.; Vasconcelos, I. B.; Thum, C.; Basso, L. A.; Santos, D. S.; Dupont, J. *Organic Letters* **2007**, *9*, 4001.
- (35) Oliveira, F. F. D.; Santos, D. C. B. D.; Lapis, A. A. M.; Corrêa, J. R.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Moreira Jr, P. F.; de Oliveira, V. C.; Quina, F. H.; Neto, B. A. D. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20*, 6001.

- (36) Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Santos, D. C. B. D.; Gatto, C. C.; Ramos, L. M.; Vasconcelos, N. M. d.; Correa, J. R.; Costa, M. B.; de Oliveira, H. C. B.; Silva, R. G. *RSC Advances* **2012**, *2*, 1524.
- (37) Brenno A. D. Neto, a José R. Corrêa, a Pedro H. P. R. Carvalho, a Diego C. B. D. Santos, a Bruna C. Guido, a Claudia C. Gatto, a Heibbe C. B. de Oliveira, a Maíra Fasciotti, b Marcos N. Eberlin b and Eufrânio N. da Silva Jr. c *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, *23*, 770.
- (38) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; Mancilha, F. S.; Batista Jr, E. L.; Netz, P. A.; Rominger, F.; Basso, L. A.; Santos, D. S.; Dupont, J. *Molecular BioSystems* **2010**, *6*, 967.
- (39) Davis G. benjamin, F. J. A. In *Carbohydrate Chemistry*; publications, o. s., Ed. 2002.
- (40) T. W. Graham Solomons, C. B. F. *Química Orgânica*, 2006; Vol. 2.
- (41) Albert L. Lehninger, D. L. N., Michael M. Cox. In *Princípios De Bioquímica De Lehninger*; ARTMED, Ed. 2009.
- (42) Robert V. Stick, S. J. W. *Carbohydrates: The Essential Molecules of Life*, 2009.
- (43) Ferreira, V. F. *Quimica Nova* **1995**, *18*, 267.
- (44) Daniel E. Levy, P. F. *The Organic Chemistry of Sugars*, 2006.
- (45) Pintér, G.; Bereczki, I.; Batta, G.; Ötvös, R.; Sztaricskai, F.; Róth, E.; Ostorházi, E.; Rozgonyi, F.; Naesens, L.; Szarvas, M.; Boda, Z.; Herczegh, P. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20*, 2713.
- (46) Senthilkumar, N.; Varma, P.; Gurusubramanian, G. *Parasitol Res* **2009**, *104*, 237.
- (47) Rafin, C.; Veignie, E.; Sancholle, M.; Postel, D.; Len, C.; Villa, P.; Ronco, G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, *48*, 5283.
- (48) Bolton, C. H.; Foster, A. B.; Stacey, M.; Webber, J. M. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 4831.
- (49) Ajit Varki, R. D. C., Jeffrey D Esko, Hudson H Freeze, Pamela Stanley, Carolyn R Bertozzi, Gerald W Hart, Marilyn E Etzle *Essentials of Glycobiology*; 2nd edition ed., 2009.
- (50) Pu, L. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1687.
- (51) Júlio O. F. Melo, C. L. D., Rodinei Augusti, Vitor F. Ferreira, Maria Cecília B. V. de Souza, Maria Lourdes G. Ferreira e Anna C. Cunha *Quim. Nova* **2006**, *29*, 569.

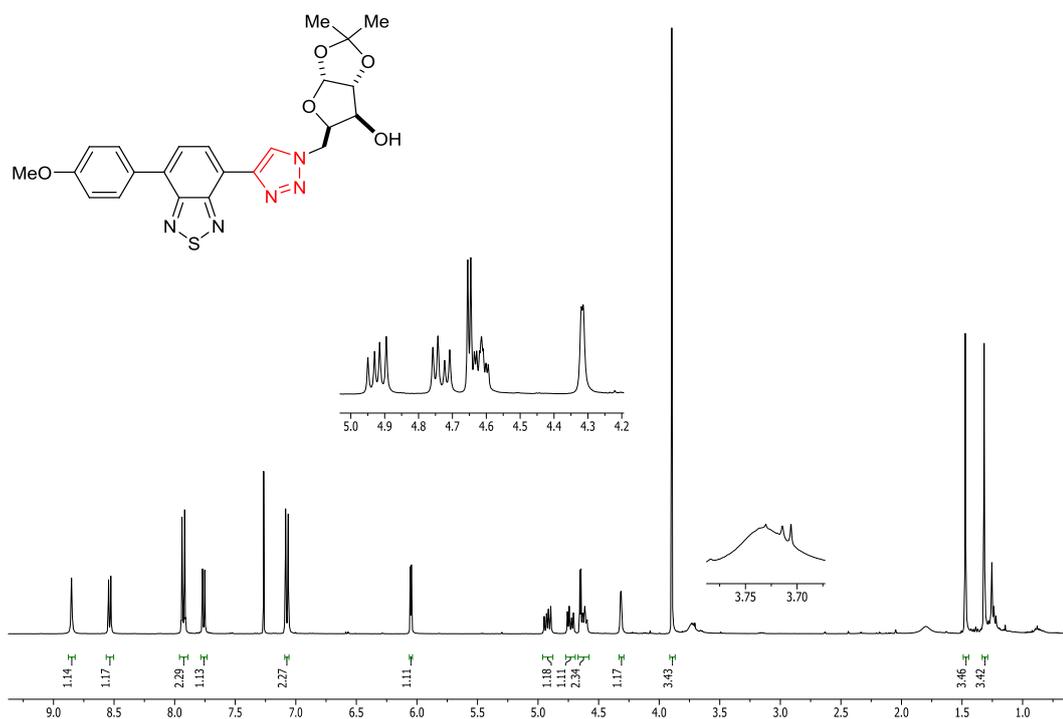
- (52) Alvarez, R.; Velazquez, S.; San-Felix, A.; Aquaro, S.; Clercq, E. D.; Perno, C.-F.; Karlsson, A.; Balzarini, J.; Camarasa, M. J. *Journal of Medicinal Chemistry* **1994**, *37*, 4185.
- (53) Aragão-Leoneti, V.; Campo, V. L.; Gomes, A. S.; Field, R. A.; Carvalho, I. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9475.
- (54) Huisgen, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2*, 565.
- (55) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596.
- (56) Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128.
- (57) Moses, J. E.; Moorhouse, A. D. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1249.
- (58) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2952.
- (59) Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1302.
- (60) Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nyström, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker, C. J. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5620.
- (61) Hanni, K. D.; Leigh, D. A. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1240.
- (62) Lau, Y. H.; Rutledge, P. J.; Watkinson, M.; Todd, M. H. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2848.
- (63) Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1338.
- (64) Amblard, F.; Cho, J. H.; Schinazi, R. F. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4207.
- (65) Fokin*, P. W. a. V. V. *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 7.
- (66) Gramlich, P. M. E.; Wirges, C. T.; Manetto, A.; Carell, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8350.
- (67) Paredes, E.; Das, S. R. *ChemBioChem* **2011**, *12*, 125.
- (68) Mamidyala, S. K.; Finn, M. G. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1252.
- (69) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- (70) Dondoni, A. *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 700.
- (71) Dedola, S.; Nepogodiev, S. A.; Field, R. A. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, *5*, 1006.
- (72) Santoyo-Gonzalez, F.; Hernandez-Mateo, F. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 3449.
- (73) Dondoni, A. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 3366.

- (74) Deiters, A.; Schultz, P. G. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 1521.
- (75) van Swieten, P. F.; Leeuwenburgh, M. A.; Kessler, B. M.; Overkleeft, H. S. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, 20.
- (76) Beatty, K. E.; Xie, F.; Wang, Q.; Tirrell, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14150.
- (77) Beatty, K. E.; Liu, J. C.; Xie, F.; Dieterich, D. C.; Schuman, E. M.; Wang, Q.; Tirrell, D. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7364.
- (78) Carrico, I. S. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1423.
- (79) Tanaka, K.; Fujii, Y.; Fukase, K. *ChemBioChem* **2008**, *9*, 2392.
- (80) Fekner, T.; Li, X.; Lee, M. M.; Chan, M. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1633.
- (81) Li, C.; Henry, E.; Mani, N. K.; Tang, J.; Brochon, J.-C.; Deprez, E.; Xie, J. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010*, 2395.
- (82) Li, C.; Tang, J.; Xie, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7935.
- (83) Braga, H. C.; Stefani, H. A.; Paixão, M. W.; Santos, F. W.; Lüdtkke, D. S. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3441.
- (84) Braga, H. C.; Wouters, A. D.; Zerillo, F. B.; Lüdtkke, D. S. *Carbohydrate Research* **2010**, *345*, 2328.
- (85) Wouters, A. D.; Trossini, G. H. G.; Stefani, H. A.; Lüdtkke, D. S. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010*, 2351.
- (86) Braga, A. L.; Severo Filho, W. A.; Schwab, R. S.; Rodrigues, O. E. D.; Dornelles, L.; Braga, H. C.; Lüdtkke, D. S. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 3005.
- (87) Vieira, A. S.; Fiorante, P. F.; Hough, T. L. S.; Ferreira, F. P.; Lüdtkke, D. S.; Stefani, H. I. A. *Organic Letters* **2008**, *10*, 5215.
- (88) Stefani, H. A.; Silva, N. C. S.; Manarin, F.; Lüdtkke, D. S.; Zukerman-Schpector, J.; Madureira, L. S.; Tiekink, E. R. T. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 1742.
- (89) Zhao, T. S. N.; Szabó, K. J. *Organic Letters* **2012**, *14*, 3966.
- (90) Vos, J. G.; Kelly, J. M. *Dalton Transactions* **2006**, 4869.
- (91) Krogh-Jespersen, K.; Stibrany, R. T.; John, E.; Westbrook, J. D.; Emge, T. J.; Clarke, M. J.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9813.
- (92) Murahashi, S.-I. *Ruthenium in Organic Synthesis* Weinheim, Germany, 2006.

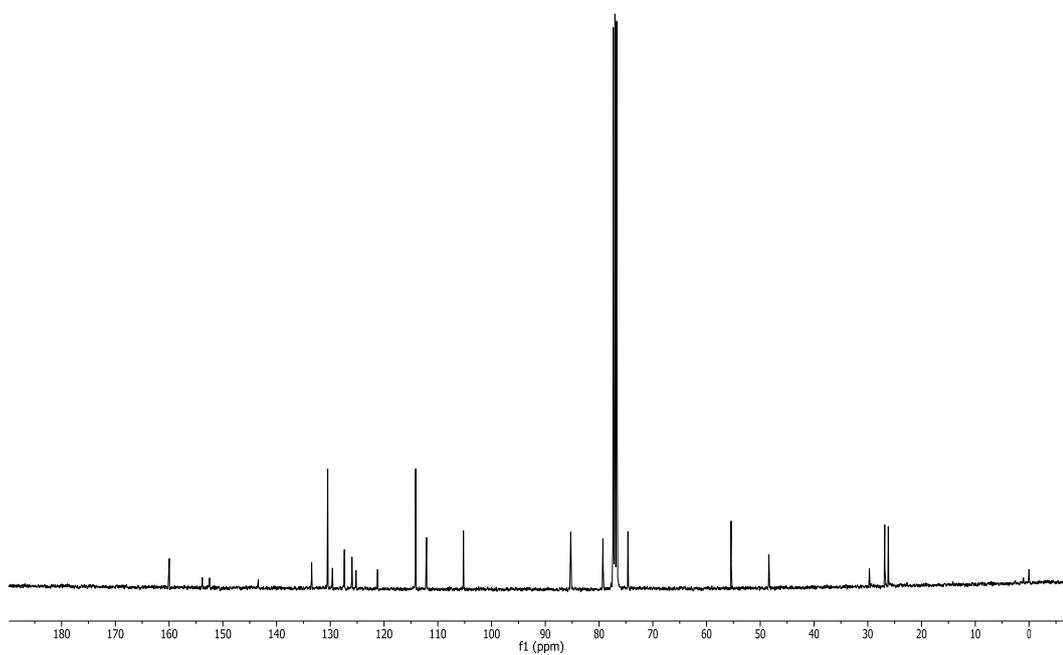
- (93) Liu, X.-m.; Mu, X.-y.; Xia, H.; Ye, L.; Gao, W.; Wang, H.-y.; Mu, Y. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 4317.
- (94) Moreno, Y.; Spodine, E.; Vega, A.; Saillard, J.-Y. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 651.
- (95) Le Bozec, H.; Renouard, T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2000, 229.
- (96) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6382.
- (97) Chan, W.-C.; Lau, C.-P.; Chen, Y.-Z.; Fang, Y.-Q.; Ng, S.-M.; Jia, G. *Organometallics* **1997**, 16, 34.
- (98) Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 6841.
- (99) Duonghong, D.; Borgarello, E.; Graetzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 4685.
- (100) Armaroli, N.; Balzani, V. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 52.
- (101) Carlos, R. M. *Quimica Nova* **2007**, 30, 1686.
- (102) Lipovestsky, V. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1555.
- (103) Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414., 338.
- (104) Antonio Luque, S. H. In *S. Handbook Of Photovoltaic Science And Engineering*.
; John Wiley & Sons, L., Ed. 2003.
- (105) JOHN W. MORGAN, E. A. *Proc. Nati. Acad. Sci. USA* **1980**, 77, 6973.
- (106) Green, M. A. *Solar Energy* **2004**, 76, 3.
- (107) K. Hauffe, H. J. D., H. Pusch, J. Range, H. Volz *J. Electrochem. Soc* **1970**, 117., 993.
- (108) BRIAN O'REGAN, M. G. *Nature*. **1991**, 353, 737
- (109) IHA, N. Y. M. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2000**, 73, 67
- (110) Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 3952.
- (111) K. Nazeeruddin, M.; Pechy, P.; Gratzel, M. *Chemical Communications* **1997**, 1705.

- (112) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 347.
- (113) Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *Tetrahedron Letters* **1978**, *19*, 1255.
- (114) David A. Nicewicz, D. W. C. M. *Science* **2008**, *322*, 77.
- (115) Nagib, D. A.; Scott, M. E.; MacMillan, D. W. C. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10875.
- (116) Ischay, M. A.; Anzovino, M. E.; Du, J.; Yoon, T. P. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12886.
- (117) Lu, Z.; Shen, M.; Yoon, T. P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 1162.
- (118) Nguyen, J. D.; Tucker, J. W.; Konieczynska, M. D.; Stephenson, C. R. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4160.
- (119) Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Nishida, J.-i.; Yamashita, Y. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 2953.
- (120) Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6647.
- (121) Kartha, K. P. R. *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 3415.
- (122) Hotha, S.; Anegundi, R. I.; Natu, A. A. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 4585.
- (123) Cho, B. T.; Kim, N. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1996**, *0*, 2901.
- (124) May, J. A.; Sartorelli, A. C. *Journal of Medicinal Chemistry* **1979**, *22*, 971.
- (125) Fang, Q.; Tanimoto, A.; Yamamoto, T. *Synthetic Metals* **2005**, *150*, 73.
- (126) Gilber R. Rosa, G. E., Jairton Dupont, Adriano L. Monteiro *Synthesis* **2003**, *18*, 2894.
- (127) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3899.
- (128) Maisonneuve, S.; Fang, Q.; Xie, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8716.
- (129) He, X.-P.; Song, Z.; Wang, Z.-Z.; Shi, X.-X.; Chen, K.; Chen, G.-R. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3343.
- (130) Valeur, B.; Leray, I. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205*, 3.
- (131) Sanhoury, M. A. M. K.; Dhia, M. T. B.; Nsangou, M.; Khaddar, M. R. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1373.

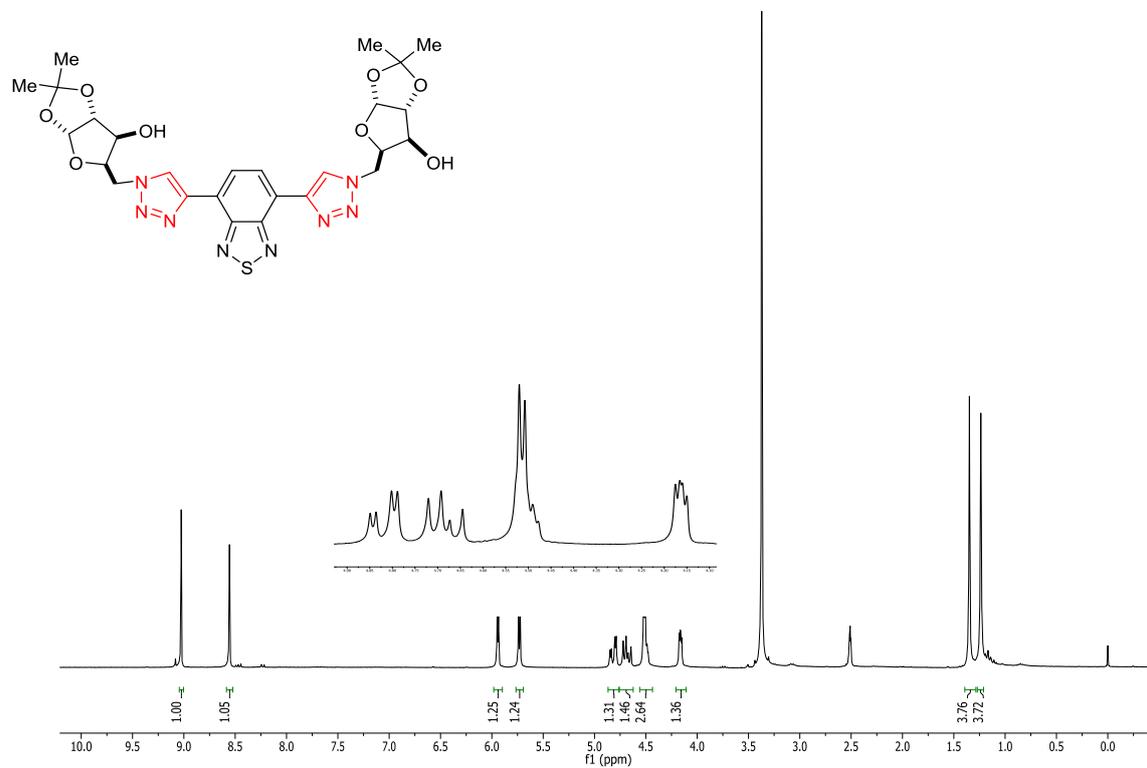
- (132) Zhao, J.; Yang, X.; Cheng, M.; Li, S.; Wang, X.; Sun, L. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 2441.
- (133) Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80*, 3157.
- (134) Zou, Y.-Q.; Chen, J.-R.; Liu, X.-P.; Lu, L.-Q.; Davis, R. L.; Jørgensen, K. A.; Xiao, W.-J. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 784.
- (135) Szeto, K. C.; Kongshaug, K. O.; Jakobsen, S.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Dalton Transactions* **2008**, 2054.
- (136) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6073.



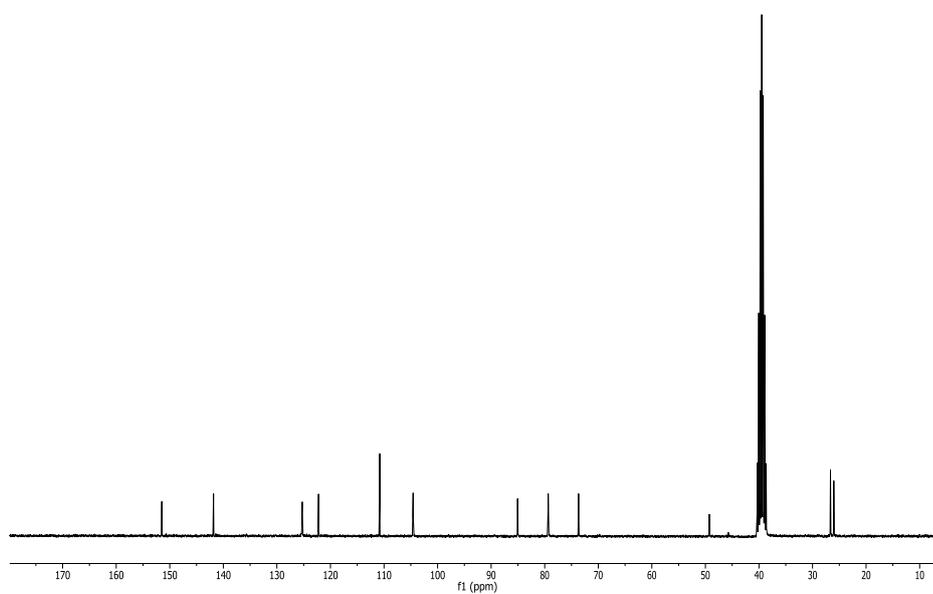
Espectro de ^1H NMR do composto **21** em CDCl_3 , 400 MHz.



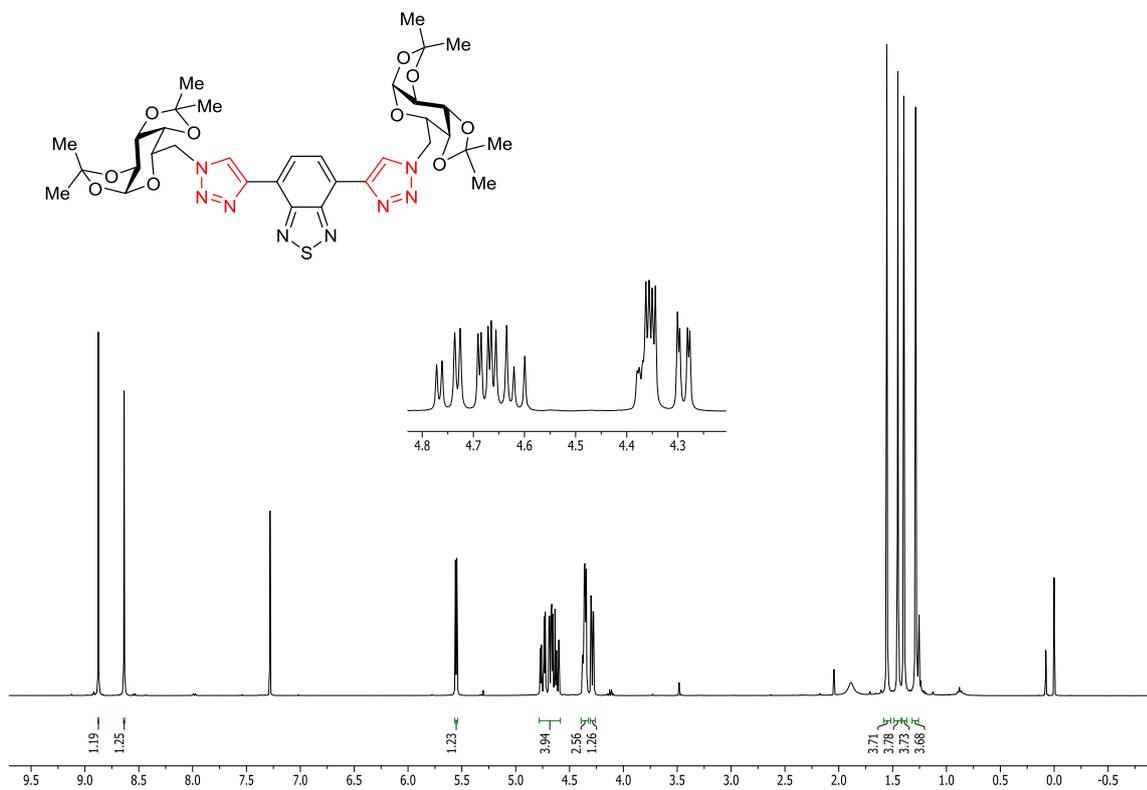
Espectro de ^{13}C NMR do composto **21** em CDCl_3 , 100 MHz.



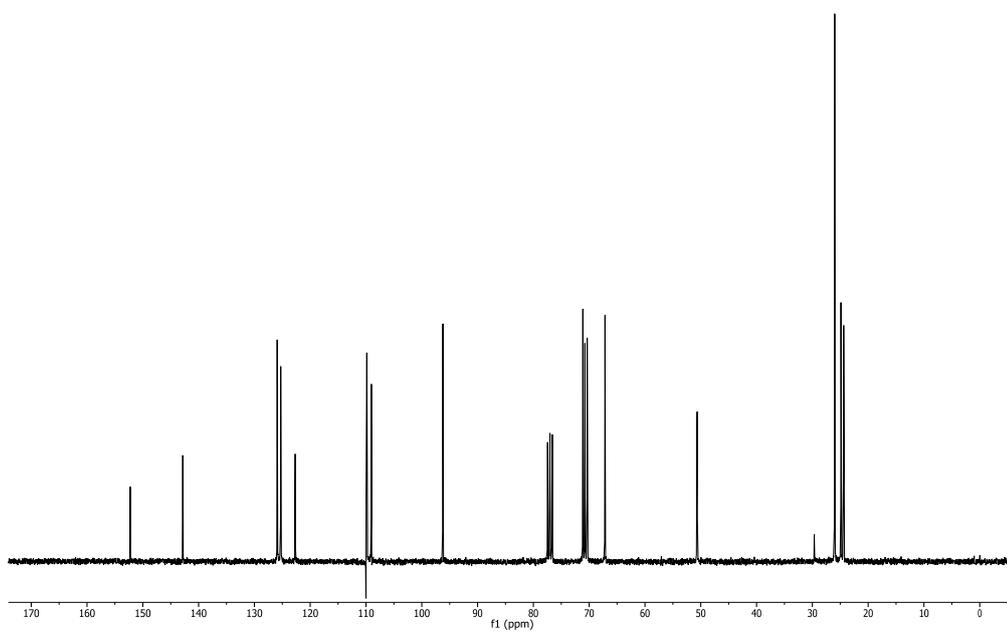
Espectro de ^1H NMR do composto **20** em $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.



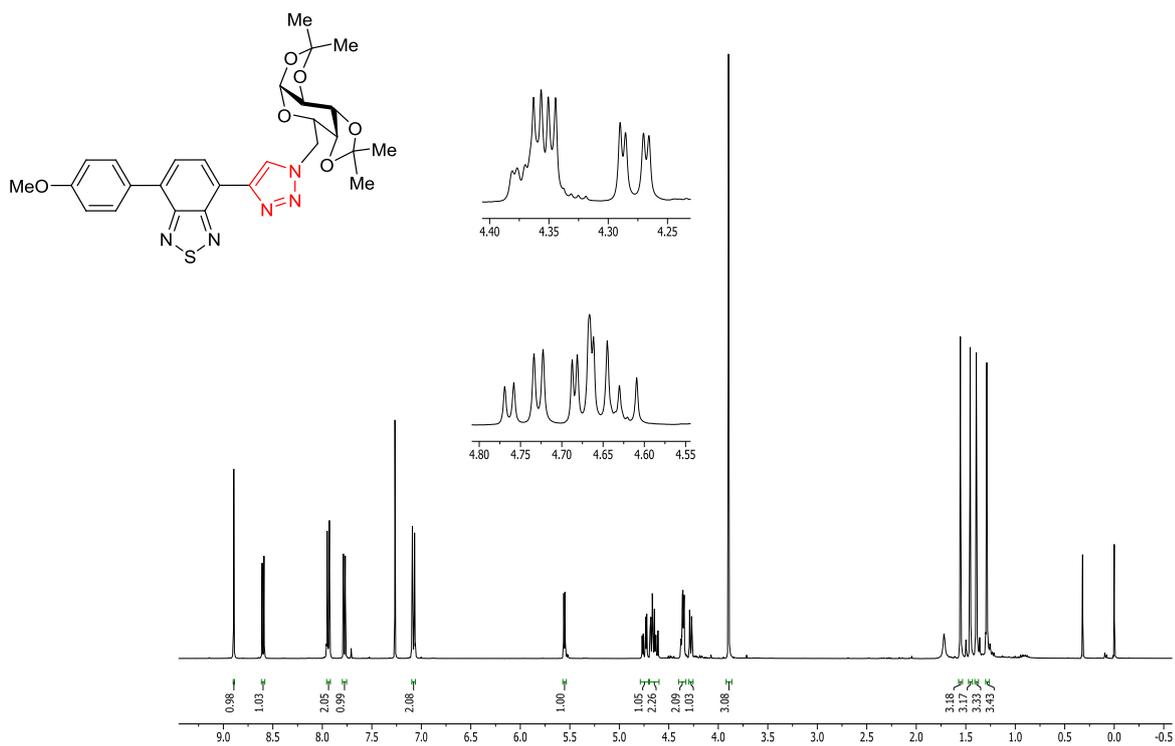
Espectro de ^{13}C NMR do composto **20** em $\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz.



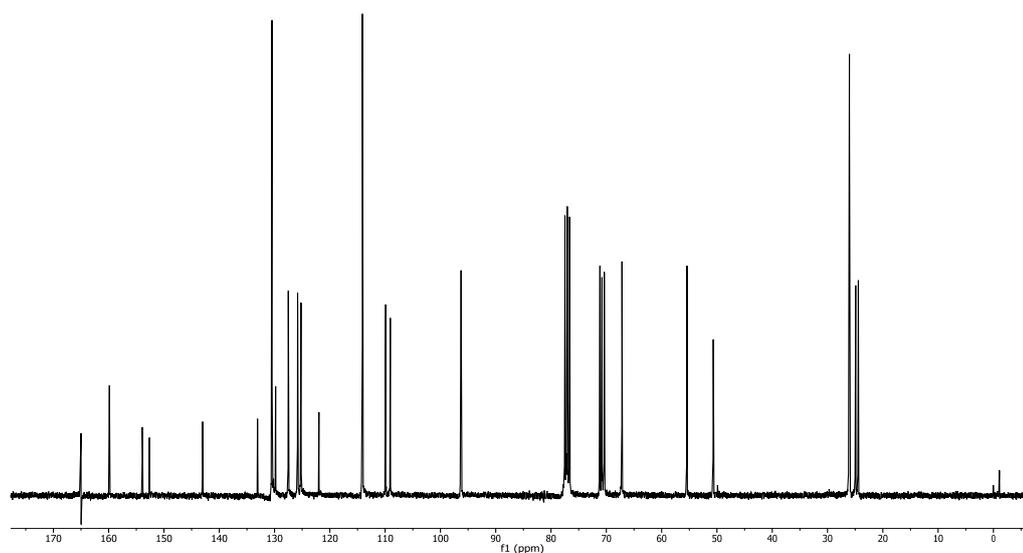
Espectro de ^1H NMR do composto **22** em CDCl_3 , 400 MHz.



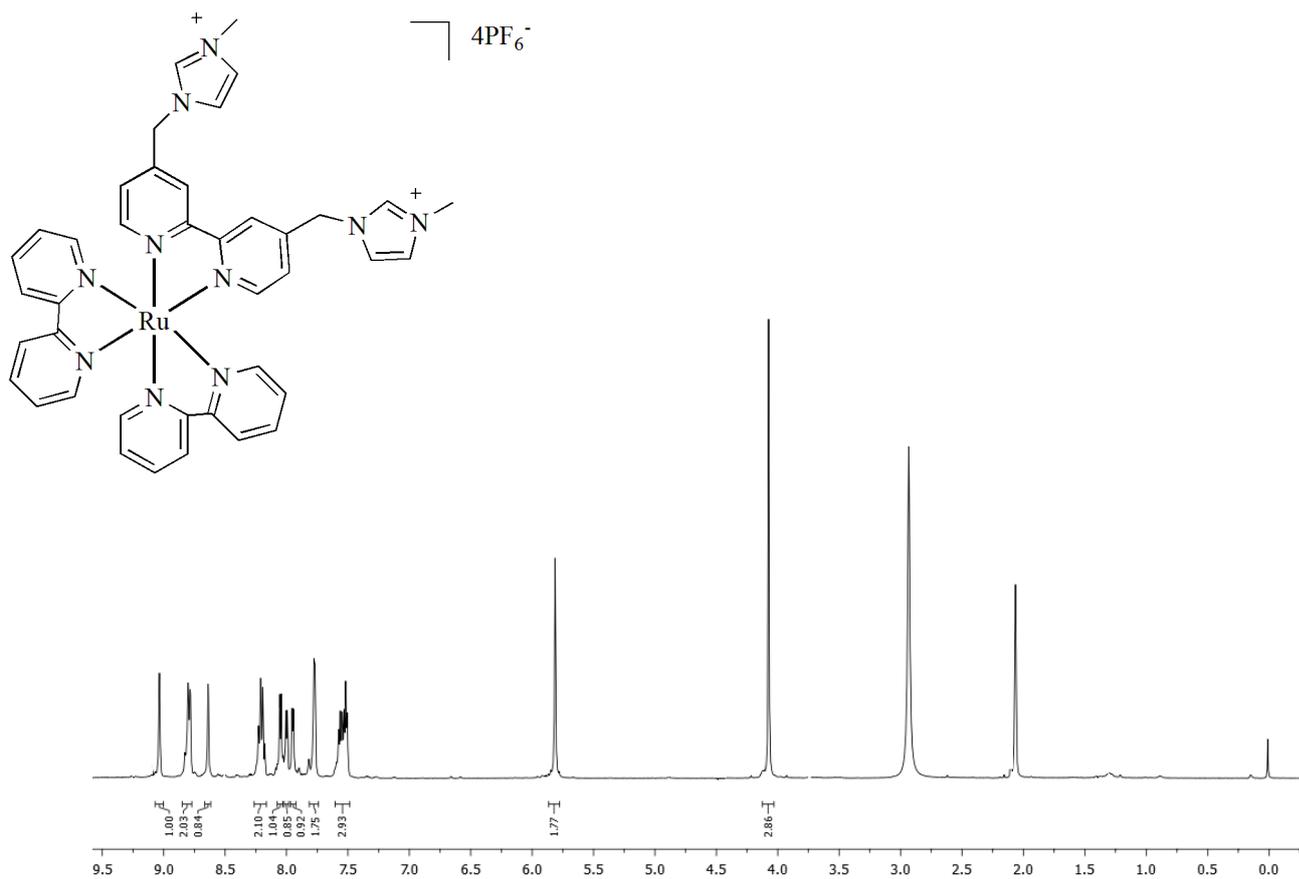
Espectro de ^{13}C NMR do composto **22** em CDCl_3 , 75 MHz.



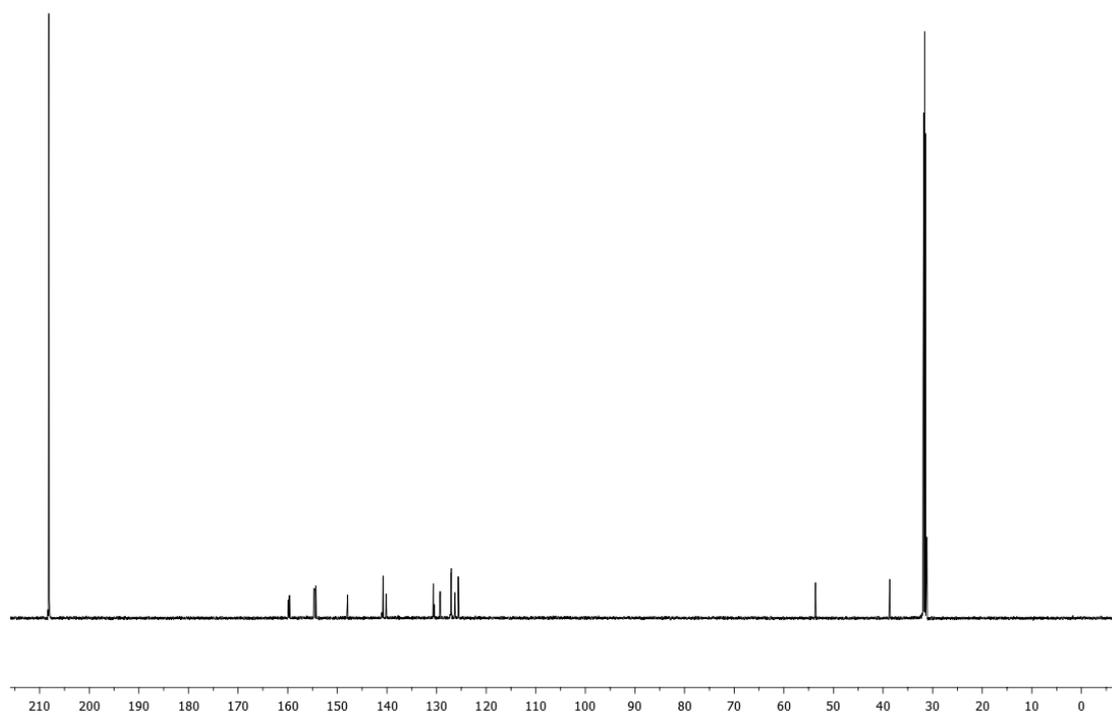
Espectro de ^1H NMR do composto **23** em CDCl_3 , 400 MHz.



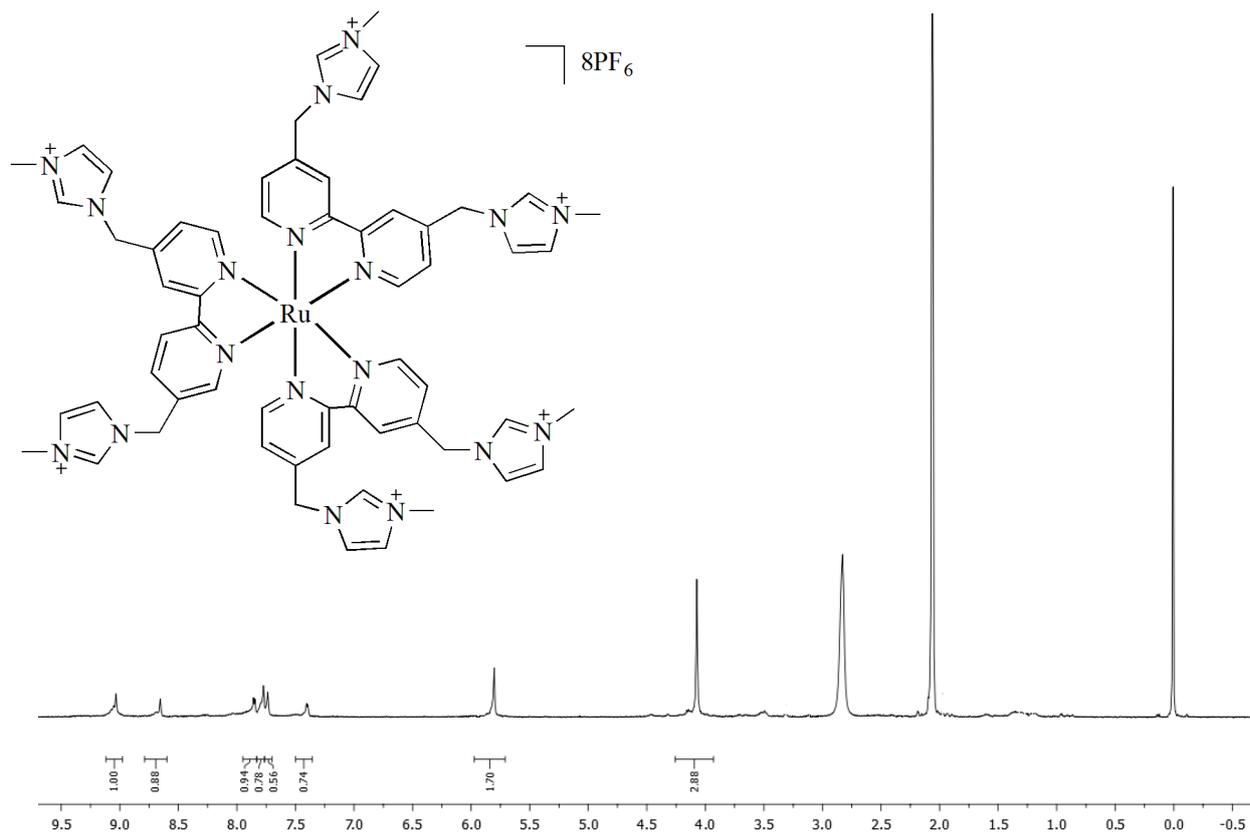
Espectro de ^{13}C NMR do composto **23** em CDCl_3 , 75 MHz.



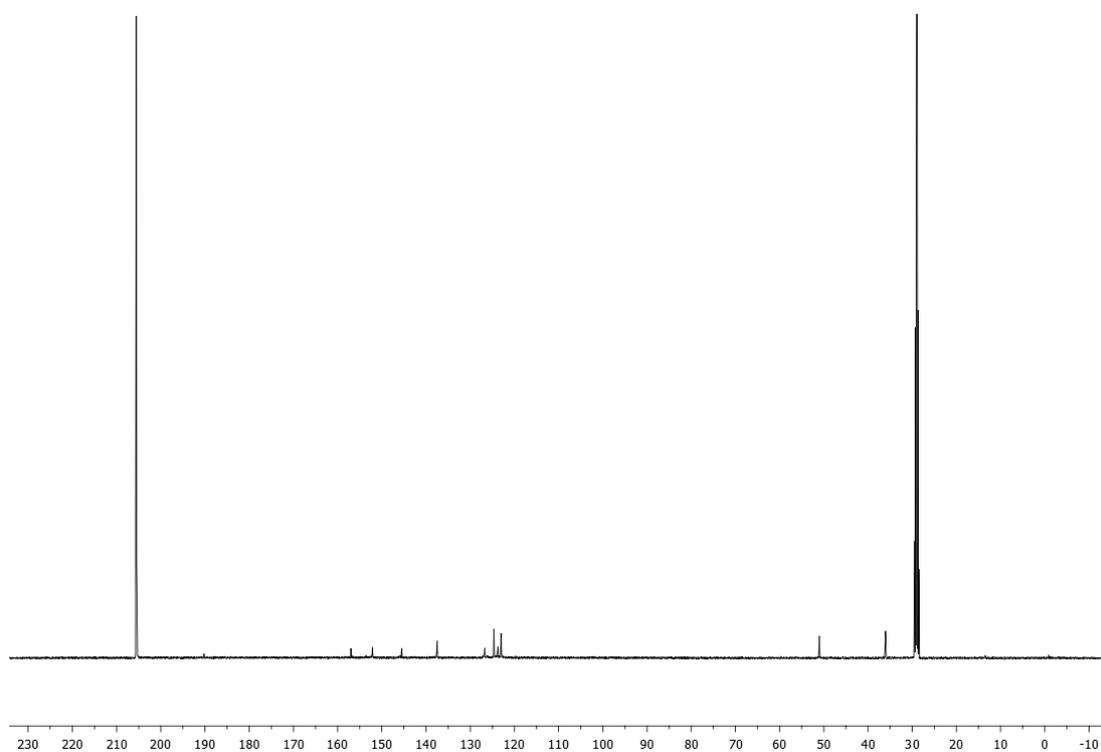
Espectro de 1H NMR do composto **32** em $acetone-d_6$, 400 MHz.



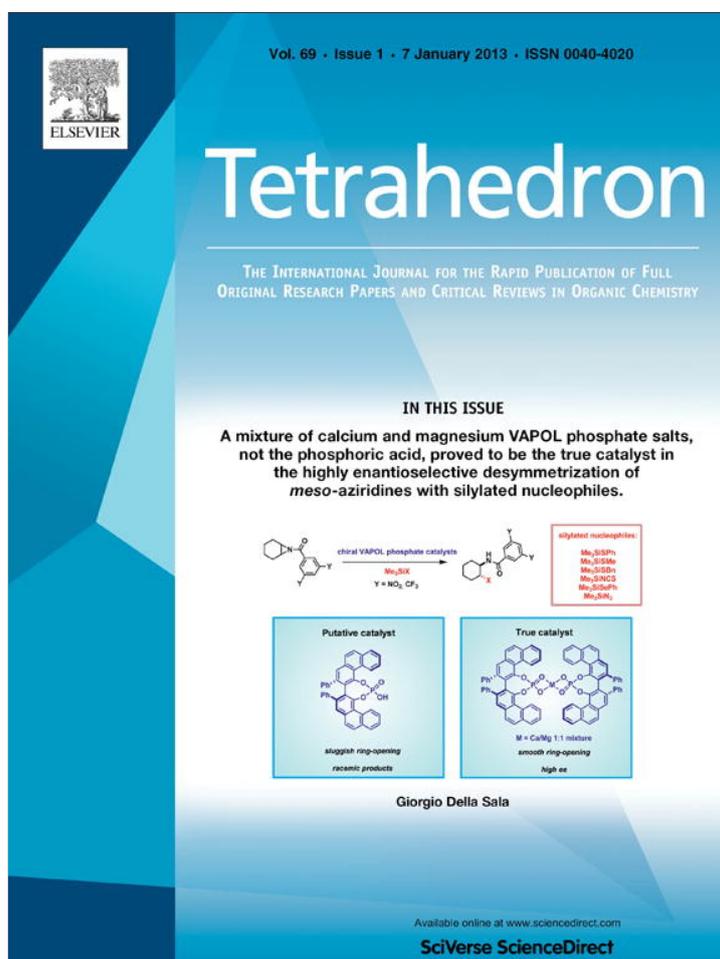
Espectro de ^{13}C NMR do composto **32** em $acetone-d_6$, 100 MHz.



Espectro de ^1H NMR do composto **34** em acetona- d_6 , 400 MHz.



Espectro de ^{13}C NMR do composto **34** em acetona- d_6 , 100 MHz



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Tetrahedron

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tet

Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates: selective chemosensors for Ni(II)



Angélica V. Moro*, Patrícia C. Ferreira, Pedro Migowski, Fabiano S. Rodembusch, Jairton Dupont, Diogo S. Lüdtké*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 September 2012
Received in revised form 10 October 2012
Accepted 15 October 2012
Available online 23 October 2012

Keywords:

Fluorescence
Benzothiadiazoles
Glycoconjugates
Chemosensors

ABSTRACT

The synthesis of new fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates is described by a straightforward synthetic route, using a copper(I)-catalyzed azide–alkyne 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC). UV–visible (UV–vis) and steady-state fluorescence in solution were applied in order to characterize its photophysical behavior. The dyes present absorption in the violet region with fluorescence emission in the cyan-green region, which can be related to the methoxy derivatives due to an intramolecular charge transfer (ICT) in the excited state. The studied derivatives present potential optical application since combine large extinction coefficient for absorption, large Stokes shift and high fluorescence emission. Additionally, these dyes exhibit binding selectivity to Ni²⁺ among a series of cations in CH₃CN solution.

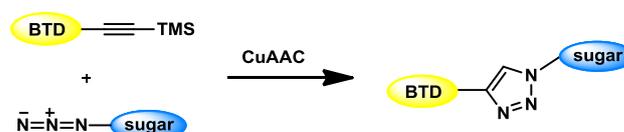
© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Benzothiadiazolyl derived molecules are widely investigated nowadays due to their well-known photophysical properties such as high extinction coefficient, intense fluorescence, and large Stokes shift.¹ These features make them useful in a variety of applications such as optical materials and chemosensors.² Fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) derivatives have been described as useful dyes with a number of applications in metal,³ protein,⁴ and DNA⁵ detection, as live cell-imaging probes⁶ and dyes for real-time PCR.⁷

On the other hand, carbohydrates are naturally available molecules, which constitute the largest part of biomass produced by living organisms and therefore are abundant and inexpensive. In addition, carbohydrates present low toxicity and are polyfunctional molecules with varied scaffolds. These attractive features can be used for the design of functional molecules with available sites for metal coordination. In particular, glycoconjugation would be a promising approach for the synthesis of chiral fluorescent molecules with many potential applications as chemosensors.⁸ One method of choice for an efficient glycoconjugation is the copper(I)-catalyzed azide–alkyne 1,3-dipolar cycloaddition reaction (CuAAC),^{9,10} which is the best known example of the click

chemistry concept.¹¹ Sugar-derived triazoles have been the subject of intense research in recent years, mainly due to the reluctance of the triazole linker to undergo hydrolysis, oxidation, and reduction in the biological environment. In addition, its ability to participate in hydrogen-bonding and dipole interactions has attracted the attention of synthetic carbohydrate chemists, medicinal chemists as well as materials chemists.¹² The click chemistry approach for fluorescent labeling of biomolecules has been applied for proteins functionalized with an alkyne or azide group¹³ as well as for amino acids.¹⁴ In connection with our recent interest on the use of carbohydrates as a chiral pool for the synthesis of chiral molecules,¹⁵ we hypothesized if it would be possible to efficiently introduce a fluorescent group within the sugar framework. A straightforward approach to this aim would be the CuAAC between sugar azides and a fluorescent BTD derivative bearing an alkyne moiety (Scheme 1). The resulting molecules would possess several coordinating atoms and might be used as fluorescent probes for the detection of metals in solution, since many sites would be available for metal coordination.



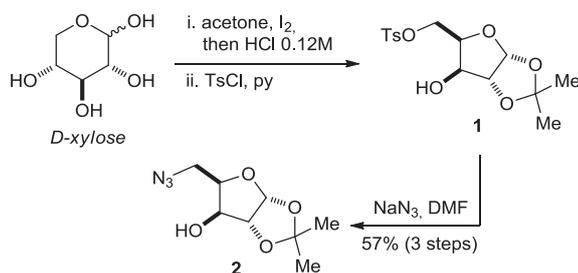
Scheme 1. General approach for the synthesis of BTD-triazole-glycoconjugates.

* Corresponding authors. Tel./fax: +55 51 3308 7201; e-mail addresses: angelventurini@gmail.com (A.V. Moro), dsludtke@iq.ufrgs.br (D.S. Lüdtké).

Herein we report our results on the synthesis of BTD-triazole-linked glycoconjugates through a Cu(I)-catalyzed alkyne–azide cycloaddition, their photophysical properties, and their application as fluorescent probes for the selective detection of nickel(II).

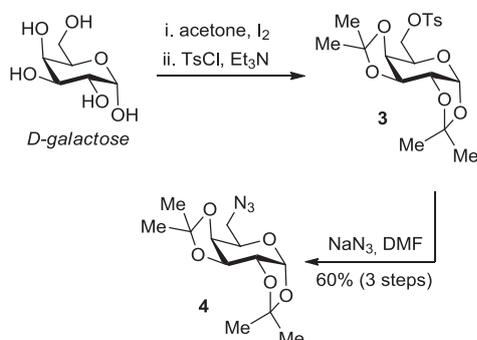
2. Results and discussion

Initially, we prepared the sugar azides **2** and **4** in an efficient sequence, starting from *D*-xylose and *D*-galactose as the starting sugars. First, *D*-xylose was treated with acetone in the presence of catalytic amounts of iodine,¹⁶ followed by partial deprotection to afford the corresponding diol. Selective reaction of the primary hydroxyl group with TsCl in pyridine resulted in the tosylate **1**, which was subjected to reaction with NaN₃ to afford the desired azide **2**¹⁷ in 57% overall yield over three steps (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of azide **2**.

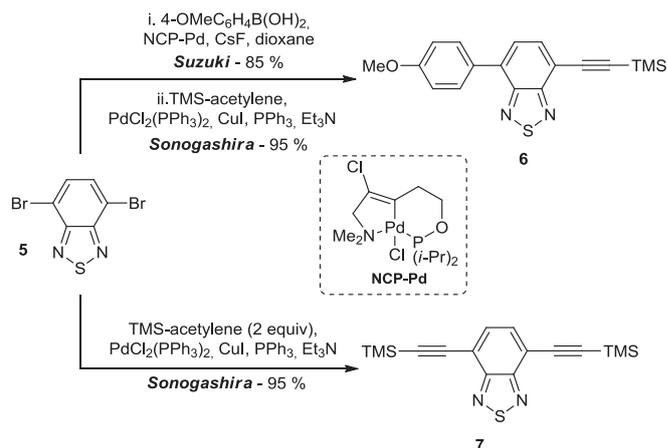
Following the same strategy, *D*-galactose was submitted to protection of the hydroxyl groups as the corresponding acetonides, followed by tosylation of the free primary alcohol to afford tosylate **3**. A clean substitution reaction with sodium azide delivered the corresponding azide **4**¹⁸ in 60% yield over the three-step sequence (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of azide **4**.

It is worth to note that the sequences delineated above are very efficient and have been carried out in gram-scale, allowing the fast synthesis of significant amounts of azides **2** and **4**. Next, BTD dibromide **5** was converted to the TMS-protected alkynes **6** and **7**, by palladium-catalyzed reactions (Scheme 4). When **5** was subjected to Suzuki coupling with 4-methoxyphenylboronic acid, in the presence of catalytic amounts of the non-symmetrical NCP pincer palladacycle (NCP–Pd),¹⁹ the arylated product was formed in 85% yield. Subsequently, a Sonogashira reaction with TMS–acetylene, catalyzed by PdCl₂(PPh₃)₂ afforded the unsymmetrical alkyne **6**. On the other hand, a direct double Sonogashira reaction using 2 equiv of TMS–acetylene resulted in the symmetrical alkyne **7** in 95% yield (Scheme 4).

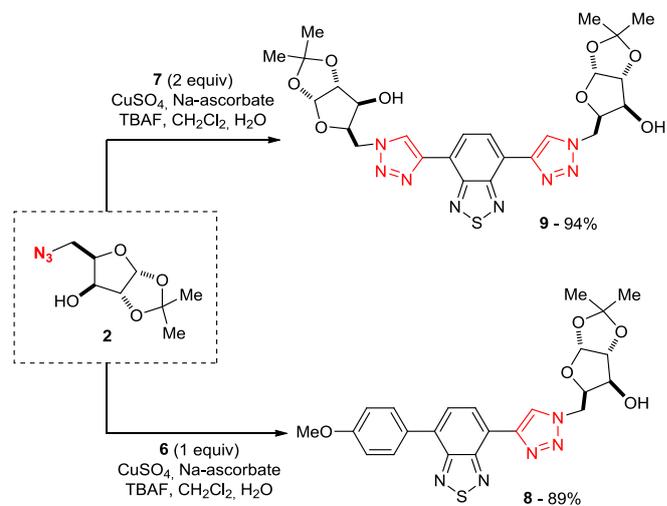
Importantly, attempts to obtain alkynes **6** and **7** in their deprotected forms were unsuccessful, due to the fast



Scheme 4. Synthesis of alkynes **6** and **7**.

decomposition of the resulting terminal alkynes. Indeed, even the protected alkynes **6** and **7** have limited stability and should be prepared and immediately used in the CuAAC reaction.

With the required starting materials in hands, the cycloaddition reactions were performed. Gratifyingly, reaction of sugar azide **2** with BTD–alkynes **6** and **7**, under copper catalysis, in the presence of sodium ascorbate and TBAF, smoothly resulted in the BTD-triazole-glycoconjugates **8** and **9** in excellent yields (89 and 94%, respectively) (Scheme 5).



Scheme 5. CuAAC with azide **2**.

Similarly, reaction of BTD–alkynes **6** and **7** with the galactose-derived azide **4** afforded both the unsymmetrical and symmetrical the 1,2,3-triazolyl glycoconjugates **10** and **11** very efficiently and the products were isolated in 87 and 91% yields, respectively (Scheme 6).

With an efficient synthesis of the BTD-triazole-glycoconjugates established, their photophysical properties were examined. The absorption and emission spectra of the dyes **8–11** in 1,4-dioxane are shown in Fig. 1.

The dyes **8–11** present absorption bands at the same region, indicating that the additional triazolyl moiety does not play a fundamental role on the electronic conjugation in the ground state of the dyes. The lowest energy absorption bands are in agreement with $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions due to their large molar extinction coefficient values (ϵ_{max}). The relevant data are summarized in Table 1.

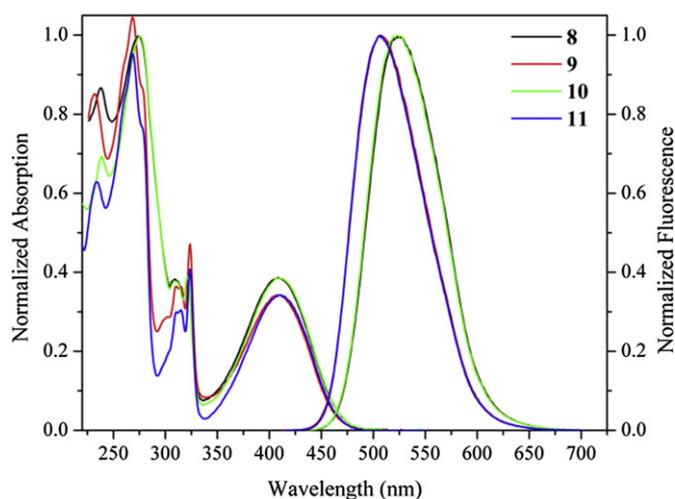
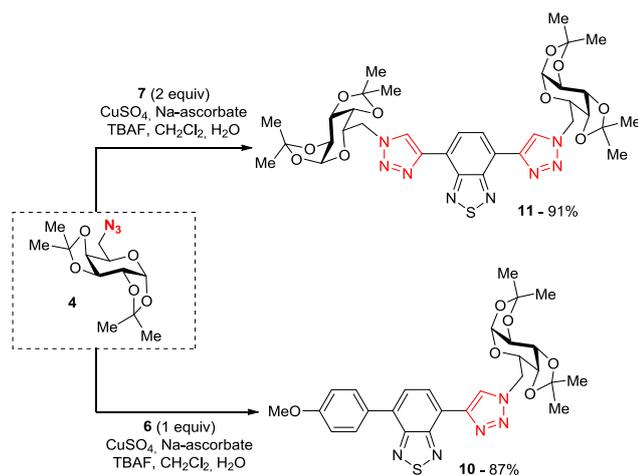


Fig. 1. Normalized absorbance and fluorescence emission of dyes **8–11** in 1,4-dioxane.

It is worth mentioning that the same photophysical behavior could be observed in acetonitrile and ethanol (see [Supplementary data](#)).

The normalized fluorescence emission spectra of these dyes were obtained using the absorption maxima as the excitation wavelengths. The relevant data are summarized in [Table 2](#). The derivatives **8** and **10** present red shifted emission bands (~ 537 nm) in despite of the dyes **9** and **11** (~ 508 nm). These results allowed to

Table 1

UV–vis data of the dyes **8–11**, where λ_{abs} is the absorption in nanometers and ϵ is the molar extinction coefficient in $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Dye	Solvent	$\lambda_{\text{abs}} (\lambda)$
8	Ethanol	404(0.88), 320(0.84), 308(0.81), 273(2.20)
	Acetonitrile	404(0.93), 320(0.81), 308(0.77), 273(2.22)
	1,4-Dioxane	410(1.06), 321(1.08), 309(1.06), 273(2.74)
9	Ethanol	396(0.87), 322(1.01), 308(0.78), 266(2.14)
	Acetonitrile	402(0.95), 322(1.07), 308(0.78), 267(2.45)
	1,4-Dioxane	411(1.02), 324(1.41), 310(1.08), 268(3.06)
10	Ethanol	398(1.09), 321(1.20), 308(0.88), 267(2.60)
	Acetonitrile	403(1.15), 321(1.21), 308(0.84), 267(2.88)
	1,4-Dioxane	412(1.29), 324(1.56), 315(1.15), 310(1.13)
11	Ethanol	404(1.04), 320(1.02), 309(1.02), 275(2.63)
	Acetonitrile	404(1.01), 320(0.88), 309(0.83), 273(2.47)
	1,4-Dioxane	411(1.21), 322(1.23), 309(1.19), 275(3.14)

Table 2

Fluorescence and excitation data of the dyes **8–11**, where λ_{exc} is the excitation maximum in nanometers, λ_{em} is the fluorescence emission maximum in nanometers, ϕ_{fl} is the fluorescence quantum yield, and $\Delta\lambda_{\text{ST}}^{\text{a}}$ is the Stokes shift in nanometers (cm^{-1})

Dye	Solvent	λ_{exc}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}^{\text{a}}$	ϕ_{fl}
8	Ethanol	415	547	143(6470.9)	0.126
	Acetonitrile	415	541	137(6268.2)	0.286
	1,4-Dioxane	424	523	113(5269.8)	0.289
9	Ethanol	409	508	112(5567.5)	0.436
	Acetonitrile	414	509	107(5229.3)	0.502
	1,4-Dioxane	421	508	97(4645.9)	0.406
10	Ethanol	417	544	146(6743.3)	0.489
	Acetonitrile	416	542	139(6363.7)	0.561
	1,4-Dioxane	423	524	112(5187.9)	0.447
11	Ethanol	411	508	104(5067.4)	0.137
	Acetonitrile	415	509	105(5106.1)	0.288
	1,4-Dioxane	423	508	97(4645.9)	0.342

^a The Stokes shift was obtained from the difference of the emission and absorption maximum ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$).

observe that the π -conjugation has a significant effect on the photophysical properties of these compounds, indicating that this structural change is fundamental for the fluorescence itself. Evidences of intramolecular charge transfer (ICT) in the excited state could be observed to the derivatives **8** and **10**, where a redshift takes place increasing the solvent polarity, since the species with charge separation (ICT state) may become the lowest energy state.²⁰ Additionally, the solvatochromic effect between the dyes **8** and **10** from **9** and **11**, can also be rationalized concerning the dyes structure, where it was already observed that as the symmetry of the compound increases (compounds **9** and **11** possess a more symmetric structure than **8** and **10**) the excited state lowers, and consequently there is less stabilization by the solvent dipoles.^{20b} In this way, as already observed in the literature, a very efficient intramolecular charge transfer takes place in the excited state between the terminal methoxy group and the benzothiadiazole nucleus.¹

From this analysis, although the acetonitrile presents higher dielectric constant than ethanol, the observed emission maxima in this protic polar solvent is due to the ability to present specific interactions (hydrogen bonds) with these dyes.²¹ Large Stokes shifts could be calculated for all studied dyes (~ 4600 – 6700 cm^{-1}). Concerning the absence of a solvatochromic effect in derivatives **9** and **11**, as well as the large Stokes shift for all dyes, the obtained values cannot be related to a charge transfer in the excited state.¹ The excitation spectra of the dyes **8–11** in different solvents were recorded at different λ_{em} in the range of 300–520 nm and are presented in [Fig. 2](#). In each case, the fluorescence excitation spectra resemble each other and also with the absorption spectra in the respective solvent. The same small solvatochromic effect could be observed. This suggests that there is only one species for the dyes **8–11** in the S_0 state, although a better structuration could be observed in the excitation spectra.

To get insight into the binding properties of the dyes **8–11** toward metal ions (Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} , and Ag^{+}), it was investigated the fluorescence profile of the dyes upon addition of 20 equiv of selected cations to the acetonitrile solution ([Fig. 3](#)). As can be observed, the fluorescence emission was not affected by Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+} , and Mg^{+2} , slightly quenched by Co^{+2} and significantly quenched by Ni^{+2} , as already observed in similar structures.²² It is worth mentioning that the same photophysical behavior could be observed to the dyes **8**, **10**, and **11** (see [Supplementary data](#)). Dyes **9–11** presented the higher decrease of

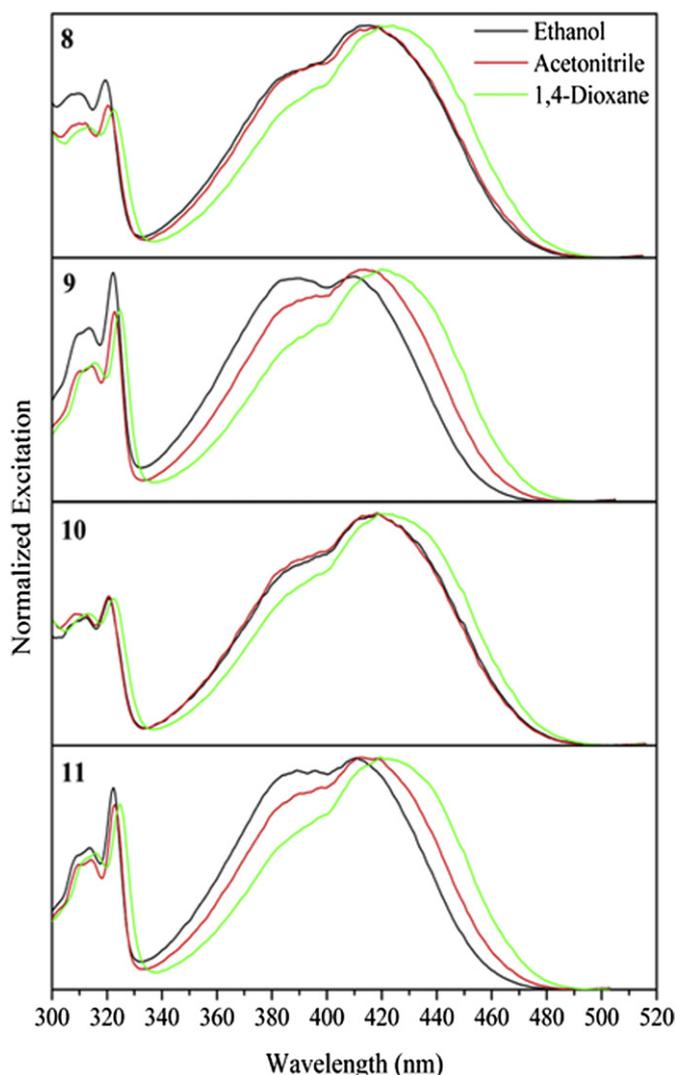


Fig. 2. Normalized excitation spectra of dyes 8–11 in 1,4-dioxane.

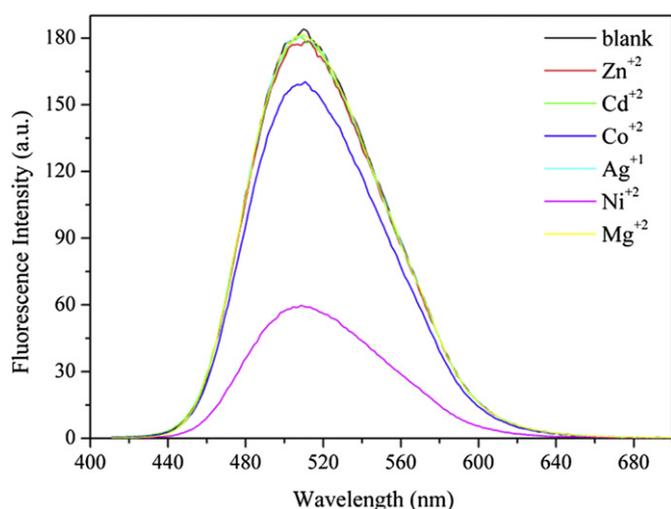


Fig. 3. Fluorescence spectra of dye 9 upon addition of various NO_3^- salt (20 equiv) in MeCN ($\lambda_{\text{ex}}=405$ nm).

fluorescence emission upon addition of the Ni^{+2} , with the dye 9 presenting the higher one.

Due to the better fluorescence response upon addition of the metal, dye 9 was selected for detailed fluorescence assessments. In acetonitrile solution, the addition of Ni^{+2} (from 0.06 to 5.75 equiv) decreased gradually and finally reached its quenching plateau at ~ 6 equiv (Fig. 4). Regarding the results presented in the literature, although the dye 9 does not present fluorescence response in the higher range of metal concentration, the dye seems clearly be more sensitive.²² On the other hand, the results in ethanol indicates that the dye 9 is less sensitive, probably due to the solvent ability to present hydrogen bond with the binding sites in the structure, although an higher linear relation could be obtained (2.38×10^{-6} to 5.48×10^{-5} M). The additional fluorescence emission curves in ethanol are presented in Supplementary data.

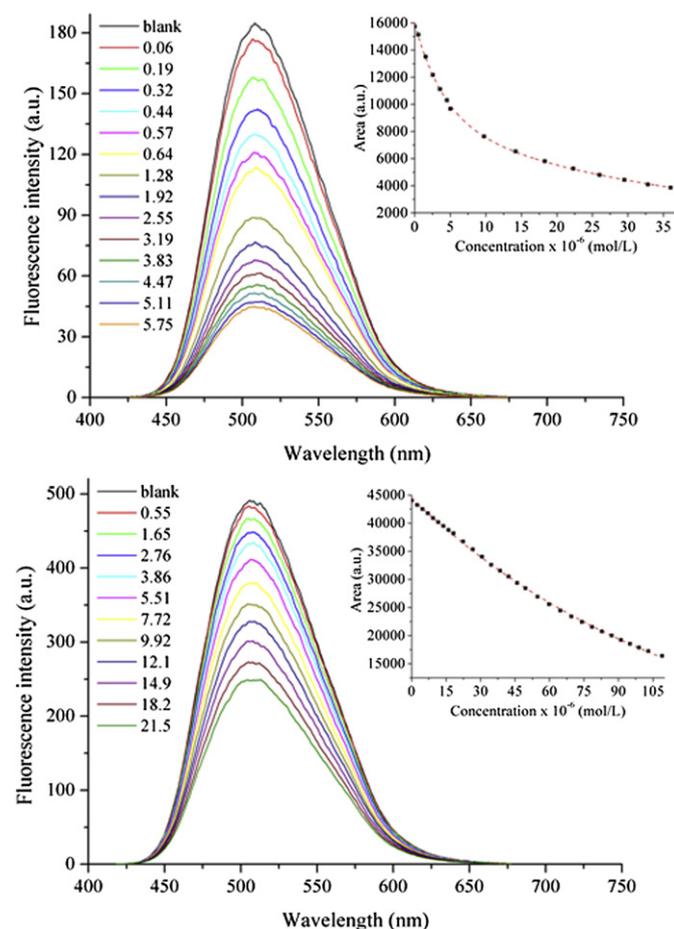


Fig. 4. Fluorescence spectra of dye 9 (8.14×10^{-6} M) upon addition of Ni^{+2} ion in acetonitrile (top) and ethanol (bottom) ($\lambda_{\text{ex}}=405$ nm).

In both solvents, the fluorescence intensity is progressively quenched with increasing concentration of Ni^{+2} (Fig. 4), as clearly observed by the decrease of fluorescence intensity as a function of the metal (inset), which can probably be related to a photoinduced electron transfer (PET) or charge transfer (CT) mechanism.^{22,23}

3. Conclusions

In summary, the synthesis of four new fluorescent triazolyl glycoconjugates was accomplished through a copper(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition between a sugar-derived azide and a BTD–alkyne. The synthesis is straightforward and delivers the compounds in a short and efficient synthetic sequence. In addition,

photophysical studies revealed that the glycoconjugates **8–11** present absorption in the violet region with fluorescent emission in the cyan-green region. The large extinction coefficient for absorption, large Stokes shift, and high fluorescence emission make these molecules promising for optical applications. In addition, it was shown that dyes **8–11** can be used as chemosensors exhibiting strong selective binding to Ni²⁺ in acetonitrile solution.

4. Experimental

4.1. General procedures

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded at 400 or 300 MHz and 100 or 75 MHz, respectively, with tetramethylsilane as internal standard. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker Daltonics Micro-TOF instrument in ESI-mode. Column chromatography was performed using Merck Silica Gel (230–400 mesh) following the methods described by Still.²⁴ Thin layer chromatography (TLC) was performed using Merck Silica Gel GF₂₅₄, 0.25 mm thickness. For visualization, TLC plates were either placed under ultraviolet light, or stained with iodine vapor, or ethanolic solution of phosphomolybdic acid. Sugar azides were prepared according to literature procedures.^{17,18} Yields refer to chromatographically and spectroscopically homogeneous materials with purity of >95%, as judged by ¹H NMR spectroscopy. Spectroscopic-grade solvents (Merck) were used for fluorescence and UV–visible (UV–vis) measurements. UV–vis absorption spectra were performed on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. Steady-state fluorescence spectra were measured with a Shimadzu spectrofluorometer model RF-5301PC. Spectrum correction was performed to enable measuring a true spectrum by eliminating instrumental response such as wavelength characteristics of the monochromator or detector using Rhodamine B as a standard (quantum counter). All experiments were performed at room temperature at a concentration of ~10⁻⁵ M. The quantum yields of fluorescence (ϕ_f) were obtained at 25 °C in spectroscopic-grade solvents using the optical dilute method—absorbance lower than 0.05 related to a dye concentration of 10⁻⁶ mol/L. To the quantum yields of fluorescence calculation the refractive indices of solvents were taken into account. Quinine sulfate (Riedel) in 0.1 N H₂SO₄ at an excitation wavelength of 390 nm ($\phi_f=0.51$) was used as quantum yield standard.²⁵ Stock solutions of the dyes **8–11** (10⁻⁶ M) and the metal nitrates (10⁻⁴ M) were prepared in acetonitrile and ethanol. For all chemosensor studies the excitation wavelength was set at 405 nm.

4.2. General procedure for the Suzuki reaction⁵

A solution of CsF (1.7 mmol, 250 mg), 4-methoxyphenylboronic acid (1.7 mmol, 250 mg), NCP–Pd (1 mol %), and BTB dibromide **5** (1.7 mmol, 500 mg) in dioxane in a Schlenk tube was stirred at 130 °C for 24 h. After this time the reaction mixture was cooled and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography to afford the product in 85% yield. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 7.90 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.86 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.06 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 160.1, 153.9, 153.2, 133.6, 132.3, 130.4, 129.0, 127.4, 114.2, 112.2, 55.4.

4.3. General procedure for the Sonogashira reaction

To a solution of appropriate BTB bromide (0.5 mmol) in triethylamine (1.5 mL) in a Schlenk tube, PdCl₂(PPh₃)₂ (2 mg) triphenylphosphine (13 mg), copper iodide (13 mg), and trimethylsilylacetylene (0.7 or 1.4 mmol, depending on the BTB bromide used) were sequentially added. The reaction mixture was stirred under argon atmosphere at 90 °C for 4 h. After this time, the solvent was evaporated

and the crude product was filtered in a column of silica, concentrated under reduced pressure, and immediately used in the next step.

4.4. General procedure for the CuAAC reaction

To a solution of alkyne BTB **6** (0.5 mmol) and the azido sugar (0.5 mmol), in dichloromethane (5 mL) and water (5 mL), CuSO₄·5H₂O (13 mg, 0.05 mmol), sodium ascorbate (10 mg, 0.05 mmol) were added. Next, TBAF 1 M in THF (1 mL, 1 mmol) was dropwise added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h and washed with an EDTA solution 0.1 M (10 mL) and then extracted with ethyl acetate (3×10 mL). The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NaCl, dried under MgSO₄, filtered, and concentrated. The crude product was purified by flash chromatography.

*Note: when the reaction was performed with bis-alkyne BTB **7** 2 equiv of all reagents were used.*

4.5. Compound **8**

Yield=89%. Purified by flash chromatography eluting with hexane/ethyl acetate (40:60). [α]_D²⁰ –50 (c 1.0, AcOEt). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.85 (s, 1H), 8.54 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.93 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.76 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.07 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.05 (d, *J*=3.6 Hz, 1H), 4.93 (dd, *J*=13.9, 7.9 Hz, 1H), 4.73 (dd, *J*=13.9, 6.0 Hz, 1H), 4.65 (d, *J*=3.6 Hz, 1H), 4.61 (ddd, *J*=7.9, 6.0, 2.7 Hz, 1H), 4.32 (d, *J*=2.7 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.73 (br s, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.31 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 159.9, 153.8, 152.4, 143.4, 133.4, 130.4, 129.6, 127.3, 125.9, 125.2, 121.2, 114.1, 112.1, 105.2, 85.2, 79.2, 74.6, 55.4, 48.4, 26.8, 26.1. IR (KBr, cm⁻¹): 3464, 2992, 2926, 2841, 1614, 1512, 1479, 1249, 1007, 821, 750, 514. HRMS (ESI) calcd for C₂₃H₂₃N₅O₅S+H: 482.1498, found: 482.1508.

4.6. Compound **9**

Yield=94%. Purified by flash chromatography eluting with ethyl acetate/methanol (95:05). [α]_D²⁰ –36 (c 1.0, DMSO). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 9.02 (s, 2H), 8.55 (s, 2H), 5.94 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 5.73 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 4.82 (dd, *J*=14.0, 3.9 Hz, 2H), 4.70 (dd, *J*=14.0, 8.4 Hz, 2H), 4.64–4.48 (m, 4H), 4.17–4.15 (m, 2H), 1.35 (s, 6H), 1.24 (s, 6H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ : 151.5, 141.8, 125.3, 125.2, 122.2, 110.8, 104.6, 85.1, 79.3, 73.7, 49.3, 26.6, 26.0. IR (KBr, cm⁻¹): 3440, 3147, 2994, 2922, 2889, 1219, 1090, 1011, 809. HRMS (ESI) calcd for C₂₆H₃₀N₈O₈S+H: 615.1986, found: 615.1985.

4.7. Compound **10**

Yield=87%. Purified by flash chromatography eluting with hexane/ethyl acetate (70:30). [α]_D²⁰ –47 (c 1.0, AcOEt). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.89 (s, 1H), 8.60 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.94 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.78 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.08 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 5.50 (d, *J*=4.9 Hz, 1H), 4.74 (dd, *J*=14.2, 4.4 Hz, 1H), 4.67 (dd, *J*=7.9, 2.5 Hz, 1H), 4.63 (dd, *J*=14.2, 8.2 Hz, 1H), 4.39–4.34 (m, 2H), 4.27 (dd, *J*=7.9, 1.9 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.29 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 160.9, 155.0, 153.7, 144.1, 134.1, 131.5, 130.9, 128.5, 126.9, 126.2, 123.0, 115.1, 110.9, 110.1, 97.3, 72.2, 71.8, 71.4, 68.2, 56.4, 51.7, 27.1, 25.9, 25.5. IR (KBr, cm⁻¹): 2983, 2936, 1724, 1379, 1248, 1208, 1069, 998, 828, 510. HRMS (ESI) calcd for C₂₇H₂₉N₅O₆S+H: 552.1917, found: 552.1899.

4.8. Compound **11**

Yield=91%. Purified by flash chromatography eluting with hexane/ethyl acetate (70:30). [α]_D²⁰ –94 (c 1.0, AcOEt). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.88 (s, 2H), 8.64 (s, 2H), 5.55 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 4.74 (dd, *J*=14.1, 4.3 Hz, 2H), 4.64 (dd, *J*=7.9, 2.5 Hz, 2H), 4.62 (dd,

$J=14.1, 7.9$ Hz, 2H), 4.38–4.34 (m, 4H), 4.28 (dd, $J=7.9, 1.9$ Hz, 2H), 1.55 (s, 6H), 1.45 (s, 6H), 1.39 (s, 6H), 1.29 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.3, 142.8, 125.9, 125.3, 122.7, 109.9, 109.1, 96.2, 71.1, 70.8, 70.4, 67.2, 50.6, 26.0, 24.9, 24.4. IR (KBr, cm^{-1}): 2986, 2924, 2003, 1456, 1369, 1256, 1203, 1064, 995, 512. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}+\text{H}$: 755.2823, found: 755.2839.

Acknowledgements

We are grateful to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Catalise (INCT-Catalise) for financial support.

Supplementary data

Copies of NMR spectra for new compounds and additional photophysical information. Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2012.10.043>.

References and notes

- Neto, B. A. D.; Lopes, A. S.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.
- (a) Yang, L.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, *816*, 161; (b) Anant, P.; Mangold, H.; Lucas, N. T.; Laquai, F.; Jacob, J. *Polymer* **2011**, *52*, 4442; (c) Li, Y.; Scudiero, L.; Rena, T.; Dong, W.-J. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2012**, *231*, 51; (d) Xu, E.; Zhong, H.; Du, J.; Zeng, D.; Ren, S.; Sun, J.; Fang, Q. *Dyes Pigments* **2009**, *80*, 194; (e) Lee, D. H.; Lee, M. J.; Song, H. M.; Song, B. J.; Seo, K. D.; Pastore, M.; Anselmi, C.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Kim, H. K. *Dyes Pigments* **2011**, *91*, 192.
- Zou, Q.; Tian, H. *Sens. Actuators, B* **2010**, *149*, 20.
- Pu, K. Y.; Liu, B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3077.
- Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; Mancilha, F. S.; Vasconcelos, I. B.; Thum, C.; Basso, L. A.; Santos, D. S.; Dupont, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4001.
- (a) Oliveira, F. F. D.; Santos, D.; Lapis, A. A. M.; Correa, J. R.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Moreira, P. F.; de Oliveira, V. C.; Quina, F. H.; Neto, B. A. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 6001; (b) Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Santos, D. C. B. D.; Gatto, C. C.; Ramos, L. M.; Vasconcelos, N. M.; Corrêa, J. R.; Costa, M. B.; Oliveira, H. C. B.; Silva, R. G. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1524; (c) Neto, B. A. D.; Correa, J. R.; Carvalho, P. H. P. R.; Santos, D. C. B. D.; Guido, B. C.; Gatto, C. C.; de Oliveira, H. C. B.; Fasciotti, M.; Eberlin, M. N.; da Silva, E. N. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 770.
- Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; Mancilha, F. S.; Batista, E. L., Jr.; Netz, P. A.; Basso, L. A.; Santos, D. S.; Dupont, J. *Mol. Biosyst.* **2010**, *6*, 967.
- Pu, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1687.
- (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596; (b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- For reviews, see: (a) Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discov. Today* **2003**, *8*, 1128; (b) Wu, P.; Fokin, V. V. *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 7; (c) Moses, J. E.; Moorhouse, A. D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249; (d) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952; (e) Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302; (f) Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nystrom, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620; (g) Hanni, K. D.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240; (h) Lau, Y. H.; Rutledge, P. J.; Watkinson, M.; Todd, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2848; (i) Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1338; (j) Amblard, F.; Cho, J. H.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4207; (k) Gramlich, P. M. E.; Wirges, C. T.; Manetto, A.; Carell, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8350; (l) Paredes, E.; Das Subha, R. *ChemBioChem* **2011**, *12*, 125; (m) Mamidyal, S. K.; Finn, M. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1252.
- Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- For recent reviews, see: (a) Dondoni, A. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 700; (b) Dedola, S.; Nepogodiev, S. A.; Field, R. A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1006; (c) Santoyo-Gonzalez, F.; Hernandez-Mateo, F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3449; (d) Aragão-Leoneti, V.; Campo, V. L.; Gomes, A. S.; Field, R. A.; Carvalho, I. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9475; (e) Dondoni, A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3366.
- (a) Deiters, A.; Schultz, P. G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 1521; (b) van Swieten, P. F.; Leeuwenburgh, M. A.; Kessler, B. M.; Overkleef, H. S. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 20; (c) Beatty, K. E.; Xie, F.; Wang, Q.; Tirrell, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14150; (d) Beatty, K. E.; Liu, J. C.; Xie, F.; Dieterich, D. C.; Schuman, E. M.; Wang, Q.; Tirrell, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7364; (e) Carrico, I. S. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1423; (f) Tanaka, K.; Fujii, Y.; Fukase, K. *ChemBioChem* **2008**, *9*, 2392; (g) Fekner, T.; Li, X.; Lee, M. M.; Chan, M. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1633.
- (a) Li, C.; Henry, E.; Mani, N. K.; Tang, J.; Brochon, J.-C.; Deprez, E.; Xie, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2395; (b) Li, C.; Tang, J.; Xie, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7935.
- (a) Braga, H. C.; Stefani, H. A.; Paixão, M. W.; Santos, F. W.; Lüdtke, D. S. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3441; (b) Braga, H. C.; Wouters, A. D.; Zerillo, F. B.; Lüdtke, D. S. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2328; (c) Wouters, A. D.; Trossini, G. H. G.; Stefani, H. A.; Lüdtke, D. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2351; (d) Braga, A. L.; Severo Filho, W. A.; Schwab, R. S.; Rodrigues, O. E. D.; Dornelles, L.; Braga, H. C.; Lüdtke, D. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3005; (e) Vieira, A. S.; Fiorante, P. F.; Hough, T. L. S.; Ferreira, F. P.; Lüdtke, D. S.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5215; (f) Stefani, H. A.; Silva, N. C. S.; Manarin, F. G.; Lüdtke, D. S.; Zukerman-Schpector, J.; Madureira, L. S.; Tiekink, E. R. T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1742; (g) Wouters, A. D.; Lüdtke, D. S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3962.
- Kartha, K. P. R. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3415.
- Hotha, S.; Anegundi, R. I.; Natu, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4585.
- May, J. A., Jr.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 971.
- Rosa, G. R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Synthesis* **2003**, 2894.
- (a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899; (b) Justin, K. R.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y.-T.; Chuen, C.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
- Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, NY, 2006; p 207.
- (a) Maisonneuve, S.; Fang, Q.; Xie, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8716; (b) He, X.-P.; Song, Z.; Wang, Z.-Z.; Shi, X.-X.; Chen, K.; Chen, G.-R. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3343.
- Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3.
- Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- Rohwer, L. S.; Martin, J. E. *J. Lumin.* **2005**, *115*, 77.